

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL SOBRE  
ELETROCATALISADORES TERNÁRIOS

Vanessa Maria Ferreira de Araújo

Manaus

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VANESSA MARIA FERREIRA DE ARAÚJO

ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL SOBRE  
ELETROCATALISADORES TERNÁRIOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

Manaus

2015

### Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A663e Araujo, Vanessa Maria Ferreira de  
Estudo da eletrooxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores ternários / Vanessa Maria Ferreira de Araujo. 2015  
103 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Oxidação do glicerol. 2. Eletrocatalisadores. 3. Reações químicas. 4. Química. I. Passos, Raimundo Ribeiro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**"ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL  
SOBRE ELETROCATALISADORES TERNÁRIOS"**

Vanessa Maria Ferreira de Araújo

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada em 17 de dezembro de 2015

COMISSÃO EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos  
Universidade Federal do Amazonas  
Orientador



---

Prof. Dr. Walter Ricardo Brito  
Membro UFAM



---

Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka  
Membro UFAM

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 17 de dezembro de 2015.

Dai graças em todas as circunstâncias, porque esta é a vontade de Deus a respeito  
de vocês em Jesus Cristo.

(1 Ts 5, 18)

À minha família de origem e à que  
formei por todas as coisas boas que  
me proporcionam.

## Agradecimentos

- A Deus que me permite ter força nos momentos de dificuldade e compartilhar com os meus os momentos de alegria.
- Ao professor Raimundo Passos pela orientação e contribuição à minha formação profissional e pelo incentivo e confiança em meu trabalho.
- Ao meu esposo Jorberson Barroncas pelo amor e companheirismo que o permite estar sempre ao meu lado, apoiando e incentivando.
- Aos meus pais que me ensinaram a agir com responsabilidade e aproveitar as boas oportunidades e a família Araújo que me proporciona sempre bons momentos.
- As amigas Raquel Costabile e Isadora Ribeiro pelas diversas experiências que podemos compartilhar nestes anos de convivência.
- Aos colegas Vera, Raquel, João, Rudyere, Dorian e aos demais integrantes do LEEN pelos bons momentos em que trabalhamos juntos.
- Ao professor Paulo Couceiro pelas contribuições nas discussões da caracterização física.
- Ao Héctor Koolen pelas contribuições com as análises de Espectrometria de Massas.
- Aos integrantes do CTMH do IFAM que colaboraram com as análises de Difração de Raios X.
- A equipe do laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica do INPA que auxiliaram nas análises de Microscopia.
- Aos professores Leandro Pocrifka e Walter Brito pelas contribuições para com este trabalho.
- A todos que contribuíram de maneira geral com este trabalho.

Agradeço

## RESUMO

Neste trabalho foi investigada a oxidação eletroquímica do glicerol sobre nanopartículas de Pt-Co-Ni/C em três proporções metálicas distintas, preparadas através de redução por etilenoglicol. Foram preparados catalisadores ternários de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$  e binários de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$  e caracterizados através de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura. As análises de DRX permitiram o cálculo dos diâmetros de partícula e mostraram alterações nos valores de parâmetro de rede e volume de célula unitária, indicando a inserção dos metais Ni e / ou Co à estrutura cristalina da Pt. Através das análises de TEM foi observada boa dispersão dos metais sobre o carbono, além da concentração dos tamanhos de partícula entre 2-10 nm. As micrografias de varredura mostraram aspectos morfológicos característicos destes materiais que podem contribuir para a oxidação do glicerol. As análises eletroquímicas sugerem que os materiais sintetizados são ativos e estáveis para a oxidação do glicerol em meio alcalino. Os voltamogramas cíclicos indicaram que  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$  sobressai em relação aos demais. A cronoamperometria e a Espectroscopia de Massas foram fundamentais para a identificação de alguns produtos formados a partir da oxidação do glicerol nas condições estudadas, como, ácido glicérico e ácido hidroxipirúvico.

## ABSTRACT

In this work, we investigated the electrochemical oxidation of glycerol on nanoparticles of Pt-Co-Ni/C in three different metal ratios, prepared by reduction method by ethylene glycol. Ternary, Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>24,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>/C and binary Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C and Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C catalysts were prepared and characterized by X Ray Diffraction, Transmission Electronic Microscopy and Scan Electronic Microscopy. The XRD analysis allowed the calculation of concentration particle diameters and showed changes in the lattice parameter values and unit cell volume, indicating the insertion of the metals Ni and/or Co in crystalline structure of Pt. Through TEM analysis it was observed good dispersion of metals on carbon and particle sizes were determinate between 2-10 nm. The scanning micrographs showed morphological specific characteristic of such materials that can contribute to the glycerol oxidation. The electrochemical analyzes suggest that the synthesized materials are active and stable for glycerol oxidation in an alkaline medium. Cyclic voltammograms indicated that Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C exceed the others. The chronoamperometry and Mass Spectroscopy were fundamental for the identification of some products formed from the oxidation of glycerol in the studied conditions, as glyceric acid and hydroxipiruvic acid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral do funcionamento de uma célula a combustível alimentada diretamente com álcool.....	19
Figura 2. Fórmula estrutural da molécula de glicerol.....	20
Figura 3. Possíveis produtos formados a partir da oxidação incompleta do glicerol (Fonte: MOTA <i>et al.</i> , 2009).....	24
Figura 4. Possíveis sequências reacionais da oxidação do glicerol (Fonte: Adaptação de DAVIS <i>et al.</i> , 2013).....	25
Figura 5. Esquema dos produtos formados na oxidação do glicerol sobre Au e Pt policristalinos em meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) e básico (NaOH) (Fonte: Adaptação de GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011).....	28
Figura 6. Fluxograma da preparação dos catalisadores através de redução por etilenoglicol. .	42
Figura 7. Sistema montado para a preparação dos catalisadores através do método de redução por etilenoglicol.....	42
Figura 8. Célula eletroquímica de três eletrodos. 1- Eletrodo de referência (Eletrodo Reversível de Hidrogênio); 2- Eletrodo de trabalho (disco de ouro); 3- Contra eletrodo (tela de platina).	45
Figura 9. Difratogramas de Raios X dos catalisadores Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C, e Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C preparados através de redução por etilenoglicol. ....	50
Figura 10. Micrografias de Transmissão dos catalisadores de Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C, e Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C. ....	55
Figura 11. Histograma das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores de Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C, e Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C. ....	56
Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores de Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C, e Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C.....	58
Figura 13. Voltamograma cíclico, a 50 mV s <sup>-1</sup> , do eletrodo de ouro em KOH 0,1mol L <sup>-1</sup> .....	60
Figura 14. Voltametria cíclica do <i>Stripping</i> de CO em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KOH, a 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	62
Figura 15. Curvas da varredura positiva das voltametrias cíclicas da oxidação do monóxido de carbono adsorvido sobre os catalisadores sintetizados.....	64
Figura 16. Perfil voltamétrico de Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C, e Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C em KOH 0,1mol L <sup>-1</sup> , a 50mV s <sup>-1</sup> .....	67

Figura 17. (a) Perfil voltamétrico da oxidação de 0,1 mol L <sup>-1</sup> glicerol em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KOH, com velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> ; (b) Destaque do início da oxidação (200-600 mV) do glicerol.....	69
Figura 18. Relação entre a porcentagem de cobalto e de níquel e o valor máximo de densidade de corrente obtido durante as voltametrias cíclicas para cada catalisador. ....	72
Figura 19. Curvas cronoamperométricas dos catalisadores na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de glicerol em KOH, no potencial de 0,6 V durante 1800 s.....	73
Figura 20. Relação entre a porcentagem de cobalto e o valor de densidade de corrente obtidos após a aplicação de 600 mV durante 1800 s.....	75
Figura 21. Cronoamperogramas dos catalisadores Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C, Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C, e Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de glicerol em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KOH durante 5 horas. ....	77
Figura 22. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C.....	78
Figura 23. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C.....	79
Figura 24. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C. ....	79
Figura 25. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C.....	80
Figura 26. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C.....	80
Figura 27. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C.....	94
Figura 28. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C.....	94
Figura 29. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C.....	95
Figura 30. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C.....	95
Figura 31. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C.....	96
Figura 32. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C.....	96
Figura 33. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C.....	97
Figura 34. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C.....	97
Figura 35. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C. ....	98
Figura 36. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C. ....	98
Figura 37. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C. ....	99
Figura 38. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C. ....	99

Figura 39. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C.....	100
Figura 40. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C.....	100
Figura 41. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C.....	101
Figura 42. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C.....	101
Figura 43. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C.....	102
Figura 44. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C.....	102
Figura 45. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C.....	103
Figura 46. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de distribuição dos valores médios mundiais do uso do glicerol pela indústria (Fonte: Adaptação de QUISPE <i>et al.</i> , 2013). .....	21
Tabela 2. Relação de potenciais utilizados para preparo das amostras para espectrometria de massas. ....	48
Tabela 3. Parâmetro de rede e tamanho do cristalito calculados para $Pt_{75}Co_{25}/C$ , $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ , $Pt_{75}Co_{12,5}Ni_{12,5}/C$ , $Pt_{75}Co_{0,9}Ni_{24,1}/C$ e $Pt_{75}Ni_{25}/C$ . ....	52
Tabela 4. Potenciais destacados durante a voltametria cíclica da oxidação de glicerol. ....	71
Tabela 5. Possíveis produtos formados durante a oxidação de glicerol. ....	81

## LISTA DE SIGLAS

AFC – *Alkaline Fuel Cell* (Célula a Combustível Alcalina)

DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell* (Célula a Combustível de Álcool Direto)

DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry* (Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial)

DOFC – *Direct Oxidation Fuel Cell* (Célula a Combustível de Oxidação Direta)

FTIR – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)

HPLC - *High-Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT – *Multi-walled carbono nanotub* (Nanotubo de carbono de paredes múltiplas)

PEMFC – *Proton Exchange Fuel Cell* (Célula a Combustível de Membrana Protônica)

PROBIODIESEL – Programa Nacional do Biodiesel

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO .....	18
2.2	OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	22
2.3	USO DE CATALISADORES COM METAIS DE BAIXO CUSTO .....	32
2.4	SÍNTESE DE CATALISADORES ATRAVÉS DE REDUÇÃO POR POLIOL .....	36
3	OBJETIVOS.....	39
3.1	GERAL .....	39
3.2	ESPECÍFICOS .....	39
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	40
4.1	LIMPEZA DOS MATERIAIS .....	40
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	41
4.2.1	MÉTODO DE REDUÇÃO POR ETILENOGLICOL .....	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES.....	43
4.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX.....	43
4.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	43
4.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	44
4.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	44
4.4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO.....	45
4.4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	46
4.4.3	NORMALIZAÇÃO DA CORRENTE.....	46
4.4.4	OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL .....	47
4.4.5	CRONOAMPEROMETRIA .....	47
4.4.6	ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	49
5.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	49
5.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	54
5.1.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	57

5.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	59
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO.....	60
5.2.2	NORMALIZAÇÃO DA CORRENTE.....	61
5.2.3	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	65
5.2.4	OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL .....	68
5.2.5	CRONOAMPEROMETRIA .....	73
5.2.6	ANÁLISE DE LONGO TEMPO E ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	76
6	CONCLUSÃO .....	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86
	ANEXOS .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar de avanços nas pesquisas no setor energético serem observados, várias questões devem ser consideradas como, por exemplo, a baixa eficiência dos sistemas de geração de energia dos motores de combustão interna e os impactos gerados ao meio ambiente pelos poluentes emitidos a partir da queima direta de combustíveis fósseis nestes sistemas, além de fatores econômicos e sociais (ZHANG *et al.*, 2013).

Assim, desenvolver fontes tecnológicas de energias eficientes e renováveis é de grande importância para o aumento do nível de qualidade de vida da população. Neste aspecto, vários países vêm demonstrando interesse em fontes alternativas: energia solar, eólica, térmica, produção de biogás e biodiesel, entre outras (KANDPAL e BROMAN, 2014). Dentre as várias tecnologias estudadas, as células a combustível do tipo PEM (do inglês: *Polymer Electrolyte Membrane*) têm se mostrado atrativas quando comparadas a fontes tradicionais de energia, como, por exemplo, os motores de combustão interna, pois operam em baixas temperaturas, apresentam alta eficiência na conversão de energia, além de pouca ou nenhuma emissão de poluentes, uma vez que operando com seu combustível ideal, o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), gera como único produto água e calor (GONZALEZ, 2000; VILLULLAS *et al.*, 2002).

As células a combustível convertem energia através de reações de oxidorredução à medida que o sistema é abastecido pelo combustível (ARTEM *et al.*, 2012). Dentre os tipos de células a combustível, tem crescido o interesse por células alimentadas diretamente com álcoois, as quais têm demonstrado resultados importantes quando se considera a aplicabilidade deste sistema (SARON, 2007). Dentre os álcoois, o glicerol vem ganhando destaque em estudos fundamentais para sua aplicação na alimentação das células a combustível de álcool direto.

Este interesse ganha maior força devido à grande obtenção de glicerol durante a produção do biodiesel (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Afinal, dentre os biocombustíveis, o biodiesel é visto como uma alternativa atrativa devido, principalmente, as características que apresenta: ser renovável, biodegradável, possuir baixa toxicidade e características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel (LOURENÇO e STRADIOTTO, 2009). Além disso, sua produção no Brasil é incentivada, pois em 2008, foi lançado o Programa Nacional de Biodiesel (PROBIODIESEL) destinado a adição do biodiesel ao óleo diesel em quantidades crescentes com o passar dos anos (QUISPE *et al.*, 2013). Outro incentivo é que o biodiesel pode ser obtido a partir de uma gama variada de matérias-primas, além do uso de várias rotas de produção. No entanto, a principal via de produção do biodiesel é a transesterificação alcalina de óleos vegetais que leva à formação indesejada de glicerol em grandes quantidades (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013; MOTA *et al.*, 2009; PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012).

A utilização do glicerol como combustível para as células a combustível é vista como uma estratégia interessante para a diminuição desta substância no mercado. Porém, nas células a combustível, a oxidação do glicerol é uma reação de grande complexidade, que pode levar a formação de uma série de produtos como o ácido glicérico, fórmico e vários outros produtos intermediários (GOMES *et al.*, 2013), sendo que a natureza das espécies formadas e suas quantidades são, muitas vezes, dependentes do catalisador utilizado (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013).

Assim, este trabalho, tem como objetivo principal a preparação de catalisadores ternários suportados em carbono, através de método de impregnação-redução a partir de precursores metálicos de platina, cobalto e níquel, seguida da caracterização física e eletroquímica destes catalisadores, bem como a avaliação da atividade destes catalisadores frente a reação de oxidação eletroquímica de glicerol.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO

As células a combustível de oxidação direta (DOFC's – do inglês: *Direct Oxidation Fuel Cell*) têm atraído a atenção de diversos pesquisadores, principalmente pela possibilidade do uso de combustíveis líquidos, especialmente álcoois, que coloca estes sistemas na lista daqueles considerados renováveis. Dos possíveis álcoois, metanol, etanol e glicerol são largamente estudados, visando aplicação direta em células a combustível de álcool direto (DAFC's – do inglês: *Direct Alcohol Fuel Cell*) (DE SOUZA *et al.*, 2014; GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; ZHENG *et al.*, 2011).

As DAFC's são células que promovem a oxidação direta do combustível sem a necessidade de reforma e apresentam diversas vantagens quando comparadas às células que usam diretamente hidrogênio gasoso, destacando-se o menor custo, a mais fácil manipulação do combustível, a melhor adequação a aparelhos portáteis como notebooks, celulares entre outros, além de poderem energeticamente gerar mais elétrons na oxidação completa do álcool que o hidrogênio (MATSUOKA *et al.*, 2005).

Nas DAFC's o álcool é inserido diretamente no ânodo do dispositivo, e a partir da reação de oxidação são produzidos elétrons e prótons. Entretanto, uma principal diferença entre as células alimentadas diretamente com H<sub>2</sub> e as alimentadas com álcoois é que estas produzem dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) no ânodo do dispositivo e, dependendo da espécie alcoólica, vários outros subprodutos, enquanto que no cátodo a reação é a mesma ocorrida nas células alimentadas com H<sub>2</sub>, ou seja, ocorre formação de água e calor (GAUTHIER e BENZIGER, 2014; SARON, 2007), conforme esquematizado na Figura 1.

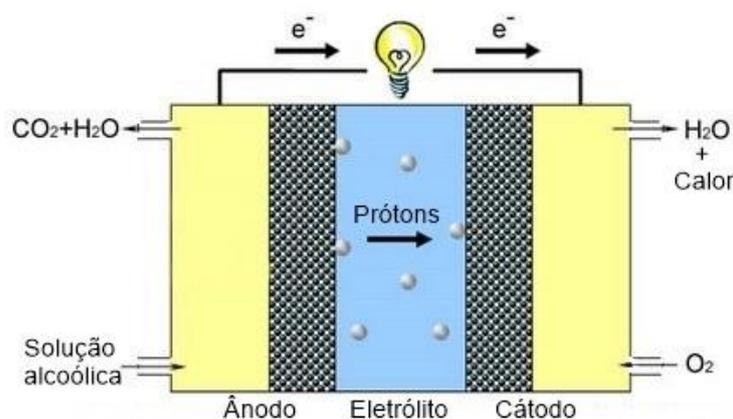


Figura 1. Esquema geral do funcionamento de uma célula a combustível alimentada diretamente com álcool.

Nos últimos vinte anos as células a combustível alimentadas diretamente com metanol e etanol foram amplamente estudadas para aplicações portáteis (HABIBI e RAZM, 2012). O uso do metanol mostrou resultados importantes, mas ao mesmo tempo, este álcool apresenta ainda dificuldades (NACEF e AFFOUNE, 2011, NETO *et al.*, 2007), como sua alta toxicidade, volatilidade e inflamabilidade, além de elevada produção de monóxido de carbono (CO) durante a oxidação que pode se adsorver na superfície do catalisador e diminuir a eficiência da célula (WONGYAO *et al.*, 2011; MATSUOKA *et al.*, 2005).

Por outro lado, o etanol apresenta vantagens quando comparado ao metanol, entre elas destacam-se a baixa toxicidade e maior densidade energética teórica (YI e CHEN, 2015). No entanto, o uso do etanol envolve a complexidade da quebra da ligação entre os carbonos da molécula, necessária para completar sua oxidação. Assim, esta reação pode ocorrer em várias etapas, acarretando na formação de vários intermediários estáveis, principalmente acetaldeído e ácido acético, que podem se adsorver na superfície do eletrodo e diminuir a eficiência da célula (DA SILVA *et al.*, 2010). Entretanto, um fator muito importante deste álcool é o seu

baixo custo, que o torna um combustível atrativo para células a combustível. Esta mesma característica é observada para o glicerol (HABIBI e RAZM, 2012).

O glicerol (ou propano-1,2,3-triol) é um álcool incolor e inodoro, de baixa toxicidade tanto para os humanos quanto para o meio ambiente e apresenta um grupo hidroxila ligado a cada um dos três carbonos presentes na molécula (TAN *et al.*, 2013), conforme mostra a estrutura ilustrada na Figura 2. A utilização de glicerol nas DAFC's é considerada promissora por diversos motivos, um deles é a sua obtenção excessiva como coproduto na geração do biodiesel (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013).

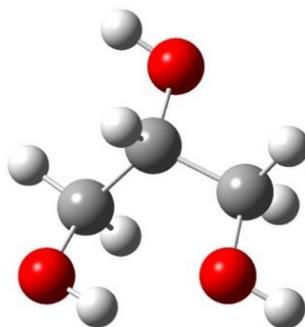


Figura 2. Fórmula estrutural da molécula de glicerol.

O glicerol dispõe de uma variedade de aplicações e seu uso é citado na fabricação de aditivos, produtos farmacêuticos e alimentícios, entre outros. A Tabela 1 expõe como é distribuído o uso do glicerol nas diversas indústrias as quais esta substância se aplica (QUISPE *et al.*, 2013). No entanto, essa diversidade de aplicações não é suficiente para consumir toda a quantidade de glicerol fornecida pela produção do biodiesel (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013), que tende a aumentar com os incentivos da utilização deste biocombustível adicionado ao óleo diesel (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011;

FERNÁNDEZ *et al.*, 2013; TAN *et al.*, 2013). Este valor tem sido estimado em cerca de 2,4 milhões de tonelada por ano (SIDDHARDHA *et al.*, 2015).

Tabela 1. Porcentagem de distribuição dos valores médios mundiais do uso do glicerol pela indústria (Fonte: Adaptação de QUISPE *et al.*, 2013).

<b>Indústria</b>	<b>Consumo (%)</b>
Alimentos	23 – 25
Cosméticos	37 – 40
Tabaco	9 – 10
Poliuretano	7 – 10
Farmacêuticos	6 – 8
Resinas alquílicas	3 – 9
Outros produtos	1 – 5

O glicerol apresenta ainda outras características que contribuem de maneira muito significativa para sua utilização nas células a combustível, pois apresenta densidade energética teórica de  $5 \text{ kW h kg}^{-1}$  (ARTEM, *et al.*, 2012; GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013), níveis de inflamabilidade e volatilidade baixos, ao contrário do metanol e do etanol (LEE *et al.*, 2012, SU *et al.*, 2009).

Matsuoka *et al.*, 2005 estudaram a aplicação de vários álcoois – etilenoglicol, glicerol, metanol, eritritol e xilitol – em uma DAFC alcalina. Os resultados mostraram que as tensões de circuito aberto obtidas nestes sistemas foram superiores as DAFC's que utilizam uma membrana de Nafion® e que o etilenoglicol e o glicerol proporcionaram densidade de corrente

maior que o metanol, apontando para uma possível melhora nas respostas através da aplicação de polióis em DAFC's alcalinas.

## 2.2 OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Ao passo que o metanol, o etanol e o etilenoglicol liberam 6, 12 e 10 elétrons por molécula, respectivamente, o glicerol quando oxidado completamente libera 14 elétrons por molécula. Um caminho reacional que isso pode acontecer é a oxidação de glicerol a carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) em meio alcalino, mostrado pela Equação (a) descreve esta reação (SIMÕES *et al.*, 2010; YU *et al.*, 2011).



A formação de carbonato numa célula a combustível é prejudicial ao dispositivo, no entanto, as DAFC's podem evitar a formação de carbonato utilizando membranas de troca aniônica, desde que não haja a presença de espécies  $\text{OH}^-$  livres em solução (MODIBEDI *et al.*, 2011).

A Equação (b) ilustra outra via de oxidação completa do glicerol que também libera 14 elétrons por molécula de glicerol e envolve a presença de água (LEE *et al.*, 2012, PUPO *et al.*, 2015).



De acordo com a Equação (a), para cada três mols de carbonato formados são necessários vinte mols de espécies  $\text{OH}^-$ , sendo que esta quantidade é suficiente para alterar o pH da solução em potenciais mais elevados, onde se espera que ocorra oxidação de maior quantidade de glicerol. Entretanto, esta quantidade de espécies  $\text{OH}^-$  nem sempre está disponível na zona reacional. Jeffery e Camara reforçaram esta suposição através de análises de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR – do inglês: *Fourier Transform Infrared*) realizadas durante a oxidação de glicerol sobre ouro em meio alcalino, onde foi observado aumento nas bandas características de dióxido de carbono, enquanto que as bandas características de espécies  $\text{OH}^-$  foram vistas em menor quantidade. Além disso, a presença de três grupos hidroxila na estrutura química do glicerol pode auxiliar na sua oxidação, pois as extremidades já se encontram parcialmente oxidadas. Neste mesmo estudo, também foi detectada a formação de gliceraldeído, glicerato, carbonato, formato, glicolato e íons hidroxipiruvato. Mas, não foi percebida a formação de monóxido de carbono.

A dificuldade da oxidação do glicerol em ambos os casos é, principalmente, devido à quebra das duas ligações entre os carbonos presentes na molécula de glicerol, para que se obtenha a eficiência energética mais elevada na célula. Desta maneira, sua oxidação incompleta pode dar origem a uma gama de produtos como: gliceraldeído, ácido glicérico, ácido mesoxálico e outros, conforme mostrado na Figura 3, onde se pode observar de maneira simples a complexidade das reações de oxidação do glicerol (MOTA *et al.*, 2009, FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Neste esquema são observados apenas alguns dos produtos gerados a partir da oxidação incompleta do glicerol (MOTA *et al.*, 2009). Nesta figura, todos os produtos intermediários apresentam três carbonos na sua estrutura, no entanto, pode ainda haver a formação de diversas outras substâncias, originadas na quebra parcial das ligações presentes na molécula de glicerol, como, por exemplo, o ácido fórmico e o ácido glicólico que apresentam um e dois carbonos,

respectivamente em suas estruturas (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). A Figura 4 mostra outro esquema de algumas das possíveis seqüências reacionais que envolve a oxidação do glicerol, incluindo a formação de produtos a partir da quebra parcial das ligações entre os carbonos.

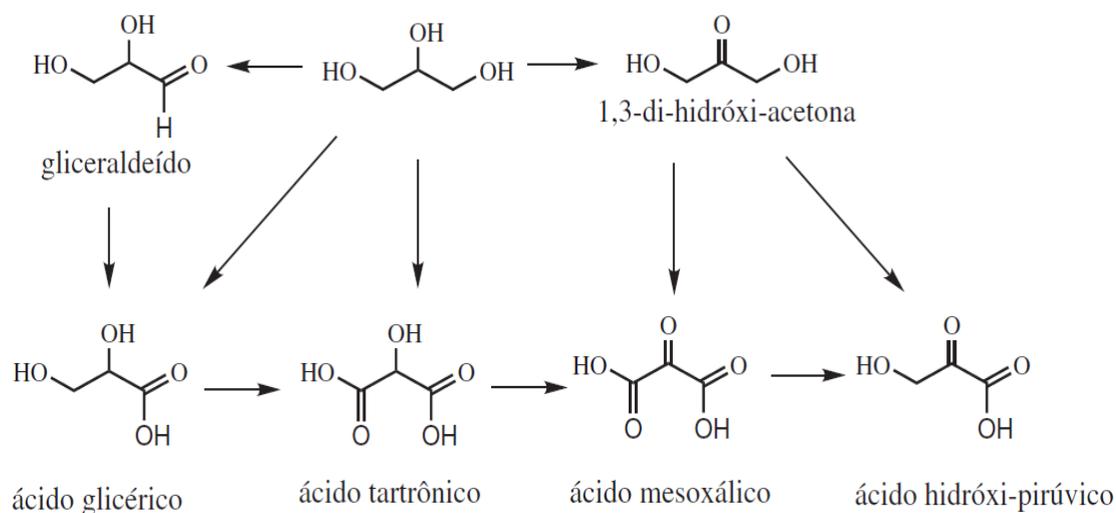


Figura 3. Possíveis produtos formados a partir da oxidação incompleta do glicerol (Fonte: MOTA *et al.*, 2009).

Na figura 4 é possível observar a formação de gliceraldeído a partir da oxidação do álcool primário e a formação da dihidroxiacetona partir da oxidação do álcool secundário, o equilíbrio entre estes dois produtos pode acontecer, mas isto depende do pH do meio reacional. O gliceraldeído pode ainda continuar oxidando a ácido glicérico, que, por sua vez, pode oxidar a ácido tartrônico, ou a ácido glicólico, ou a ácido hidroxipirúvico, que também pode ser obtido a partir da oxidação da dihidroxiacetona, tanto o ácido hidroxipirúvico quanto o ácido glicólico podem continuar oxidando a ácido oxálico (DAVIS *et al.*, 2013).

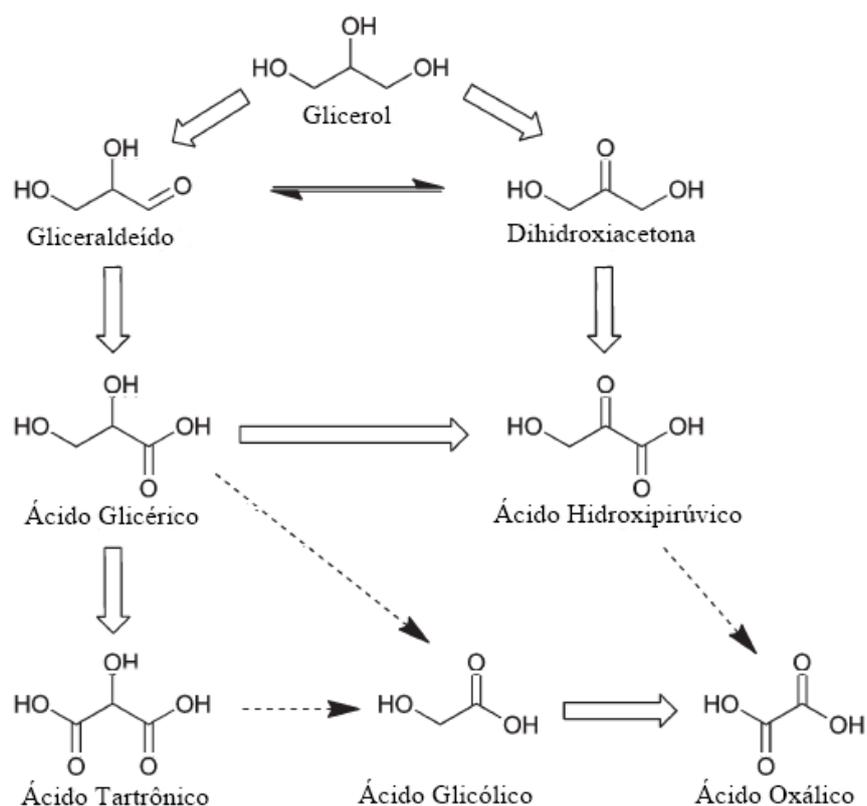


Figura 4. Possíveis sequências reacionais da oxidação do glicerol (Fonte: Adaptação de DAVIS *et al.*, 2013).

Outro ponto interessante relacionado à oxidação do glicerol é que mesmo que a reação ocorra de maneira incompleta, ainda assim é atrativa, dependendo da seletividade do catalisador utilizado, devido ao valor comercial que seus subprodutos apresentam, como a dihidroxiacetona que é um importante produto na indústria de cosméticos, bronzeadores e polímeros (MOTA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2013) e para um melhor desenvolvimento no mercado de síntese destes produtos há a necessidade da sua obtenção através de métodos de menor custo (BIANCHI *et al.*, 2005).

Outro fator que pode contribuir para a formação de espécies é a maneira como a molécula de glicerol se adsorve sobre o catalisador. Sendo que o produto e a sua quantidade gerada na oxidação do glicerol são dependentes, em grande parte, da natureza do catalisador (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Sobre platina, por exemplo, há maior seletividade para a formação de gliceraldeído, através da oxidação da hidroxila primária, mas com a adição de chumbo ou bismuto à platina há um aumento na seletividade para a oxidação da hidroxila secundária, já em catalisadores de paládio há maior seletividade para a formação de ácido glicérico (MOTA *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, o catalisador mais usado para a aplicação em células a combustível tipo PEMFC (do inglês: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) tem sido platina suportada em carbono (ALMEIDA *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2012; SPINACÉ *et al.*, 2004), principalmente em meio ácido tanto para catálise anódica quanto catódica (SU *et al.*, 2009). Mas grande parte das pesquisas que envolvem a oxidação do glicerol são voltadas para catalisadores com volumoso conteúdo dos metais platina, paládio ou ouro (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Martins *et al.*, 2014 estudaram a oxidação de etanol e glicerol sobre Pt/C em meio ácido e observaram, nas condições avaliadas, que a oxidação de ambos inicia em potenciais bem próximos entre si. Observaram ainda que a oxidação do etanol apresentou densidade de corrente superior na maior parte do voltamograma, mas durante a oxidação de glicerol houve maior quantidade de CO<sub>2</sub> gerada (seis vezes a mais), além de outros intermediários, enquanto que a oxidação do etanol gerou prioritariamente ácido acético e gliceraldeído. Esta situação levou a outro questionamento, pois a oxidação a CO<sub>2</sub> é a via que compreende maior geração de elétrons. Uma justificativa para esta discussão é que a densidade de corrente depende em grande parte do produto intermediário da oxidação do álcool a CO<sub>2</sub>. Ao final os autores dão ênfase à

relevância das investigações que envolvem catalisadores multimetálicos, mais seletivos à formação de  $\text{CO}_2$ , ou que modifiquem a via de formação de  $\text{CO}_2$ .

Zhang *et al.*, 2012 compararam a oxidação do glicerol sobre ouro em meio alcalino à oxidação dos álcoois metanol, etanol, n-propanol, isopropanol e etilenoglicol. Eles observaram que a densidade de corrente do glicerol foi superior aos demais álcoois, além do potencial de início de oxidação ser menor do que os potenciais do metanol, do n-propanol, do isopropanol e do etilenoglicol. Foi observado ainda que sobre Au, a densidade de corrente obtida foi muito superior, no entanto o processo de oxidação ocorre de maneira mais intensa em potenciais superiores aos observados sobre Pd e Pt. De acordo com as análises de cronoamperometria, as densidades de corrente obtidas sobre ouro foram maiores somente quando foi aplicado maior potencial (0,77 V). Já em potencial menor (0,67 V) a platina apresentou maiores valores. A cronopotenciometria mostrou que sobre ouro o potencial de polarização do glicerol aumenta mais lentamente.

Gomes e Tremiliosi-Filho, 2011 citam que é possível detectar a presença de  $\text{CO}_2$  após a oxidação de glicerol sobre ouro e platina, o que indica a possível clivagem das duas ligações entre os carbonos presentes na molécula. Para isto, eles realizaram um estudo da oxidação de glicerol sobre ouro e platina nos meios ácido e alcalino. Foi observada a produção de alguns subprodutos de acordo com o material sobre o qual o glicerol era oxidado e do eletrólito utilizado, como pode ser observado na Figura 5. Foi observado que sobre platina, acima de 600 mV os mesmos produtos são formados, independente do eletrólito utilizado, mas isto não acontece quando a oxidação é realizada sobre ouro, onde o meio alcalino levou à formação de produtos distintos, com exceção ao ácido tartrônico. Os autores consideram a maior atividade de ambos os catalisadores para a oxidação do glicerol em meio alcalino de hidróxido de sódio.

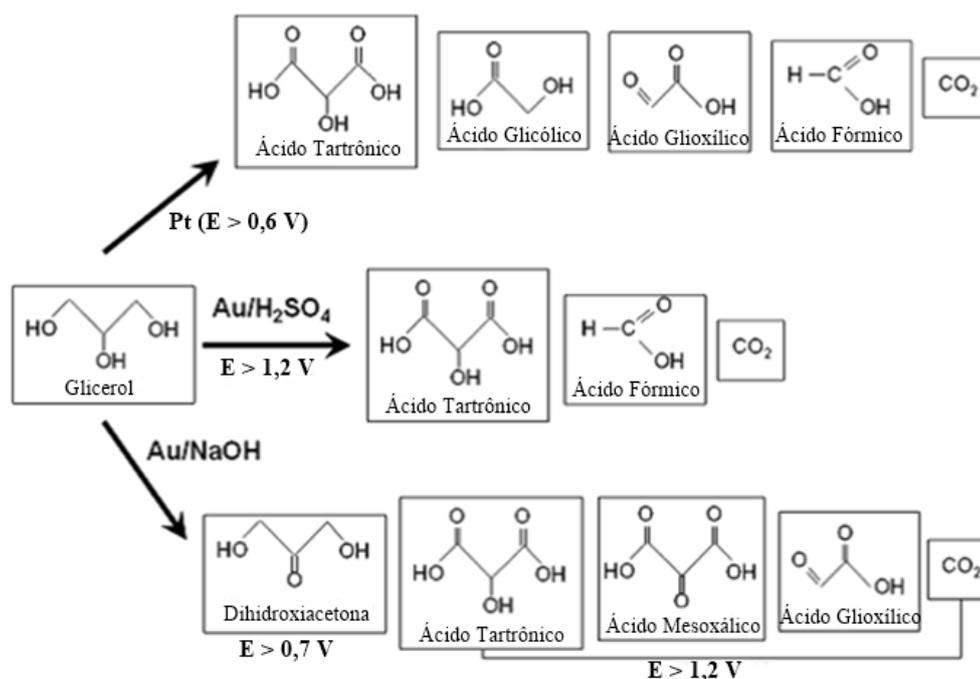


Figura 5. Esquema dos produtos formados na oxidação do glicerol sobre Au e Pt policristalinos em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e básico (NaOH) (Fonte: Adaptação de GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011).

Nunes e Guerreiro, 2013 estudaram a oxidação do glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado. Os produtos da reação em meio alcalino foram identificados através de espectrometria de massas com ionização por eletro-spray e por espectroscopia no infravermelho médio, estas análises foram feitas a cada uma hora, no período de onze horas. De acordo com as análises, a quantidade de glicerol diminui conforme a quantidade dos produtos aumenta até o período de quatro horas, que é o momento em que estes valores apresentam certa estabilidade. Inicialmente foi observado um aumento na quantidade do gliceraldeído formado, ao passo que quando a quantidade do gliceraldeído começou a decair foi observado um aumento na quantidade de glicerato, em concordância com outras análises

que sugerem a formação de glicerato a partir da oxidação do gliceraldeído. A formação de glicolato e tartronato foi observada, no entanto, em pequenas quantidades.

Fernández *et al.*, 2012 realizaram a oxidação do glicerol em meio ácido sobre platina suportada em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – do inglês: *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Durante a voltametria cíclica, a oxidação do glicerol iniciou cerca de 0,5 V e os picos de maior intensidade foram obtidos em 0,92 V (varredura positiva) e 0,78 V (varredura negativa). As análises de FTIR *in situ* mostraram em baixos potenciais a presença de monóxido de carbono, gliceraldeído e ácido glicérico. Em potenciais intermediários anteriores a 1,1 V foi percebida a formação de ácido tartrônico e a partir de 1,1 V foi observada a formação de dióxido de carbono. Os autores sugerem duas rotas para formação de CO<sub>2</sub>, uma que depende da formação prévia de CO e ocorre em baixos potenciais, pois até certo potencial é observado um aumento na quantidade de CO formado, até que esta quantidade começa a diminuir após o início da formação de CO<sub>2</sub>. A outra é favorecida pelo modo de adsorção do glicerol sobre o material utilizado.

Wang *et al.*, 2015 estudaram a oxidação do glicerol em meio alcalino sobre nanopartículas de paládio suportadas em nitrito de carbono e grafeno (CN<sub>x</sub>/G). As análises dos produtos formados durante a oxidação foram realizadas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - do inglês: *High-Performance Liquid Chromatography*). Nas análises realizadas estes catalisadores apresentaram densidades de corrente superiores ao catalisador de paládio suportado em negro de fumo. Foi observado que em altos potenciais há maior seletividade para formação de ácido fórmico sobre os óxidos de Pd, cerca de 70 %, o que ocasiona a diminuição das correntes obtidas em potenciais mais elevados. Como a identificação dos produtos foi realizada através de HPLC, não foi possível detectar a presença de CO<sub>2</sub> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Sobre Pd-CN<sub>x</sub>/G houve maior seletividade para formação de ácido glicérico em

comparação ao catalisador que tinha o negro de fumo como suporte. Os autores atribuem o aumento na atividade catalítica e a seletividade à presença do nitrogênio no catalisador que interage com o Pd, diminuindo a tendência à formação de ácido fórmico.

Kwon e Koper, 2002 realizaram o estudo da oxidação do glicerol em meio ácido, sobre Pt em presença de bismuto. Para isto foi utilizada uma solução saturada de Bi, os autores notaram que, sem a presença de bismuto, havia um favorecimento à formação de gliceraldeído e ácido glicérico devido à oxidação do álcool primário, enquanto que a formação de dihidroxiacetona era menos favorecida. Estes dados foram analisados através de análises de HPLC, onde foi possível observar que os eletrodos de Pt/C em baixos potenciais tendiam à formação de ácido glicérico e gliceraldeído, enquanto que em potenciais mais elevados havia a tendência à formação de ácido fórmico. Segundo os seus resultados, mesmo o catalisador de Pt-Bi, sem a presença de Bi em solução, apresenta densidade de corrente ligeiramente inferior à obtida quando o bismuto está presente na solução. Em presença de Bi e em baixos potenciais (entre 0,5 e 0,6 V) há maior seletividade para a formação de dihidroxiacetona, enquanto que em potenciais superiores essa seletividade é nula, os autores sugerem que isto acontece porque, para que a oxidação do álcool secundário aconteça é necessária a presença constante de Bi sobre a superfície do eletrodo e em potenciais mais elevados o Bi é removido da superfície eletródica.

Diversos trabalhos citam os benefícios do efeito sinérgico em catalisadores binários ou ternários que têm platina como metal base, devido à melhora na atividade catalítica que outras espécies metálicas promovem. Estas melhoras são comumente atribuídas as mudanças estruturais que estes materiais apresentam comparados a catalisadores de platina pura. Os metais usados variam desde metais nobres como, paládio, rutênio e ósmio a metais não nobres como níquel, cobalto e ferro. Os resultados obtidos para materiais em que a platina é ligada a

outros materiais mostram-se promissores para estas aplicações (AHMADI *et al.*, 2012; HSIEH *et al.*, 2011).

Kim *et al.*, 2011 aplicaram catalisadores de Pt/C, PtRu/C e PtRuSn/C à eletrocatalise das reações de oxidação de glicerol e etilenoglicol em meio ácido e observaram que a adição destes metais à platina proporcionou respostas melhores de densidade de corrente para os catalisadores binário e ternário que a obtida sobre Pt/C, tanto para a oxidação do etilenoglicol quanto do glicerol, sendo que o catalisador ternário apresentou melhor desempenho frente aos outros dois. Os autores ressaltam que além do efeito sinérgico, a adição de outros metais à platina pode também contribuir, devido às mudanças estruturais e eletrônicas que estes metais podem proporcionar ao catalisador e assim melhorar a sua atividade catalítica.

Thepkaew *et al.*, 2013 realizaram medidas utilizando catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Sn. A adição dos metais Ru e Sn resultou em modificações no desempenho, de acordo com o metal adicionado, durante a oxidação eletroquímica do glicerol. De igual modo, tanto Pt-Ru quanto Pt-Ru-Sn (comparados à Pt) apresentaram melhora significativa de desempenho durante a catálise da oxidação de etanol, sendo que sobre o catalisador ternário foi observado o menor potencial de início de oxidação e maior densidade de corrente. Já o catalisador binário foi mais eficiente para a oxidação das espécies adsorvidas durante o processo de oxidação. Esses efeitos benéficos foram atribuídos ao efeito sinérgico promovido pelos metais Ru e Sn e também aos óxidos metálicos presentes na superfície catalítica.

A oxidação de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de glicerol em KOH foi estudada usando Pd-Rh, depositados eletroquimicamente a partir da redução dos sais de Pd e Rh em meio ácido sobre um eletrodo de ouro. Foi observado que o ródio ligado ao paládio, auxiliou na quebra das ligações entre os carbonos presentes no glicerol. Através de análise de FTIR *in situ* foi detectada a formação de gliceraldeído, glicerato, glicolato, oxalato e como produto majoritário o carbonato, formado a

partir de 0,48 V, este resultado indica que a reação sobre estes metais em meio alcalino é favorável à formação de produtos com apenas um carbono, o que é uma das maiores dificuldades que envolvem estes sistemas. A formação do carbonato depende da quantidade de espécies OH<sup>-</sup> presentes na solução, desta forma a concentração do eletrólito pode conduzir a reação para formação de CO<sub>2</sub> (FERREIRA JR, *et al.*, 2013).

Artem *et al.*, 2012 sintetizaram catalisadores ternários e quaternários para estudo da oxidação do glicerol. Foram preparados catalisadores de Pt<sub>60</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>30</sub>, Pt<sub>60</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>20</sub>Ru<sub>10</sub>, Pt<sub>60</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Ru<sub>20</sub> e Pt<sub>60</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Ir<sub>20</sub> suportados em carbono Vulcan XC-72, pelo método de Pechini. A caracterização através de voltametria cíclica mostrou perfis característicos de materiais que tem platina como base e que são ativos para a oxidação do glicerol. De acordo com os resultados, os catalisadores de Pt-Sn-Ni, em que houve a adição de Ru, se sobressaíram em relação aos demais, isto também foi observado nas análises cronoamperométricas. Além disso a relação custo-benefício dos catalisadores foi também considerada, uma vez que a adição destes metais reduziu a quantidade de platina necessária para preparar os catalisadores e conseqüentemente o custo empregado também diminuiu consideravelmente.

### **2.3 USO DE CATALISADORES COM METAIS DE BAIXO CUSTO**

O investimento necessário para a aplicação de platina nas células a combustível em larga escala é um dos principais motivos que dificulta o uso destes dispositivos (SHEN e XU, 2006), principalmente devido ao rápido esgotamento das reservas deste metal, o que contribui para a elevação dos custos. Outros problemas se somam a isto, como o fato da platina apresentar desvantagens na catálise de oxidação de álcoois, devido sua baixa eficiência para a quebra da ligação entre carbonos e fácil adsorção do monóxido de carbono obtido a partir da

desidrogenação inicial de moléculas de álcoois. Todas estas questões fazem com que se busquem alternativas para a diminuição do uso da platina nas células a combustível (ALMEIDA *et al.*, 2011; HABIBI e RAZM, 2012; LEE *et al.*, 2012, ZHENG *et al.*, 2011).

Metais de transição como cobalto, níquel e ferro têm sido pesquisados com certa frequência visando o aperfeiçoamento de catalisadores de platina, estas investigações destacam-se também quando se referem ao custo destes metais no mercado comparados aos outros metais frequentemente utilizados (HSIEH *et al.*, 2011).

O níquel é citado como um metal utilizado para reações tanto de oxidação quanto de redução, em sínteses orgânicas, eletrólise de água e eletro-oxidação de álcoois (BARAKAT *et al.*, 2014). Antolini e Gonzalez, 2010 citam a utilização de níquel para a oxidação de metanol em células a combustível alcalinas (AFC's – do inglês: *Alkaline Fuel Cell*), uma vez que a superfície do níquel em contato com a solução alcalina passa a ser recoberta com hidróxido de níquel de maneira que altera a superfície catalítica, estes hidróxidos auxiliam na transformação dos álcoois primários em ácidos orgânicos, conforme mostram as Equações (c) e (d).



Almeida e colaboradores, 2011 relatam o níquel como um bom auxiliar para aumentar a atividade catalítica de catalisadores de Pt-Sn para a oxidação de álcoois, como o etanol e o etilenoglicol.

Lee *et al.*, 2012 estudaram catalisadores de Pt/C e Pt-Ni/C com variações nas razões atômicas e carga metálica igual a 20 % preparados através do método coloidal com etilenoglicol para a oxidação do glicerol em meio ácido. Foram observados voltamogramas característicos

tanto para os catalisadores em eletrólito suporte quanto na presença de glicerol. Estes resultados mostraram que a presença do níquel no catalisador contribuiu com o aumento da atividade catalítica para a reação de oxidação do glicerol, uma vez que as densidades de corrente obtidas foram superiores às obtidas a partir da oxidação do glicerol sobre Pt/C, tanto nas análises voltamétricas, quanto cronoamperométricas. Através de análises de Tafel, o catalisador de proporção Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C apresentou maior coeficiente de transferência de carga, o que, segundo os autores, pode contribuir para a oxidação do glicerol. Estes benefícios foram atribuídos, de maneira geral, as modificações estruturais e eletrônicas que estes compostos sofreram.

Habibi e Dadashpour, 2013 utilizaram nanopartículas de Pt-Ni sobre eletrodos de carbono-cerâmica (CCE - do inglês: *Carbon-Ceramic Electrode*) para a oxidação de 2-propanol e 2-butanol em meio ácido. Os voltamogramas cíclicos da oxidação destes álcoois mostram que o catalisador é ativo para oxidação destas moléculas orgânicas. Os catalisadores de Pt-Ni/CCE se sobressaíram em relação às nanopartículas de platina, apresentando densidade de corrente superior, atribuída à melhora no efeito catalítico devido a presença do níquel.

Assim como o níquel, o cobalto é um metal de transição com atividade catalítica bastante conhecida em diversas reações químicas. No entanto, sua aplicação como catalisador nas células a combustíveis não é considerada muito atrativa devido a menor eficiência deste metal comparada a outros catalisadores. Mas, quando ligado a platina, auxilia na diminuição do envenenamento dos sítios ativos deste metal devido sua alta tolerância ao monóxido de carbono (BARAKAT *et al.*, 2014).

Outra condição muito importante a ser analisada em relação a oxidação de álcoois é o meio eletrolítico no qual estas reações podem acontecer. Em meio alcalino são favorecidos tanto a oxidação de moléculas orgânicas, quanto a redução do oxigênio, pois o meio alcalino auxilia na cinética das reações devido a presença de espécies OH<sup>-</sup> livres que fazem com que a

tendência ao envenenamento dos catalisadores seja menor, porque possivelmente auxiliam na remoção das espécies adsorvidas na superfície catalítica. Além disso, existe a possibilidade da utilização de metais não nobres como catalisadores (DA SILVA *et al.*, 2010, MODIBEDI *et al.*, 2011, SWITZER *et al.*, 2009).

Tarrus *et al.*, 2014 mostraram o uso de ligas de Ni-Co com atividade, sem a presença de Pt, para oxidação eletroquímica de metanol em meio alcalino. No estudo da oxidação de metanol sobre catalisador de Ni-Co com diferentes proporções entre os metais, foi observado que uma maior quantidade de cobalto resulta na inibição da oxidação do metanol em concentrações de hidróxido de sódio inferiores a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados indicaram que tanto o Co quanto o Ni podem influenciar de maneira positiva na oxidação deste álcool, mas que isto depende também das condições em que a oxidação ocorre.

Os resultados observados por Barakat *et al.*, 2014 na oxidação do etanol sobre nanofibras de carbono dopadas com Ni-Co indicaram que a oxidação deste álcool é influenciada pela estrutura das ligas, alteradas através da modificação da relação Ni-Co e que as ligas formadas apresentaram considerável estabilidade no decorrer das reações.

Rostami *et al.*, 2015 estudaram a oxidação de glicerol sobre camada de Pd-Co eletrodepositadas sobre Au, sendo que foram avaliadas camadas eletrodepositadas a partir de soluções com concentrações de cobalto diferentes. As densidades de corrente obtidas sobre estes catalisadores foram superiores às obtidas sobre paládio depositado sobre ouro. Os resultados indicaram que a presença do cobalto na camada eletrodepositada apresenta grande influência em relação à tolerância de envenenamento do paládio durante a oxidação do glicerol.

Oliveira *et al.*, 2014 estudaram catalisadores formados a partir de ligas de Ni, Co e Fe e as análises da oxidação de glicerol sobre estes metais através de cromatografia, infravermelho e espectrometria de massas indicaram a formação de glicerato, glicolato, tartronato, oxalato e

formiato. No entanto, as densidades de corrente mais elevadas só ocorreram em potenciais mais elevados, acima de 1,35V, indicando que a reação de oxidação se processa em potenciais próximos aos potenciais de oxidação do níquel, do cobalto e do ferro às suas formas oxidadas mais estáveis. A obtenção de glicolato e formiato foi mais eficiente sobre os catalisadores de Ni/C e FeCoNi/C. No entanto, oxidação do glicerol foi maior sobre o catalisador de NiCo/C. Estes resultados enfatizam a capacidade de oxidação do glicerol, gerando produtos que dependem da proporção e da natureza da espécie metálica, neste caso, a utilização de metais de baixo custo, como níquel e cobalto foram tão interessantes quanto sobre metais de alto custo.

Estes, entre outros resultados mostram de maneira geral a influência da estrutura do catalisador sobre os processos de oxidação de álcoois e uma das maneiras de se alterar o modelo estrutural destes materiais pode ser através do método de sintetização.

## **2.4 SÍNTESE DE CATALISADORES ATRAVÉS DE REDUÇÃO POR POLIOL**

Relatos sobre a preparação de materiais nanoparticulados são observados na literatura a partir 1857 e desde então são estudadas diversas metodologias para preparação de nanopartículas metálicas visando sua aplicação como catalisadores (FERREIRA e RANGEL, 2009). As pesquisas que envolvem o modo de preparação destes catalisadores são de fundamental importância para a obtenção de catalisadores mais eficientes para a catálise da oxidação de álcoois, uma vez que a atividade catalítica destes materiais é diretamente influenciada pelo método de preparação, que por sua vez também influencia no grau de liga, composição, no tamanho de partícula, entre outros (LIANG e ZHAO, 2012; NETO *et al.*, 2007).

Os catalisadores metálicos que apresentam melhores desempenhos são suportados em materiais que apresentam área superficial elevada e estável, como a alumina, o carvão ativado e o grafeno. Comumente, em células a combustível tem sido utilizado como suporte o negro de fumo (Carbón Vulcan), que apresenta área superficial de  $240\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . As características estruturais destes materiais são fortemente dependentes do método utilizado para síntese, que pode influenciar nos quesitos citados anteriormente e também na dispersão dos metais sobre o material utilizado como suporte. Esses são alguns dos motivos pelos quais se investiga também os métodos de preparação dos catalisadores (FERREIRA e RANGEL, 2009; SPINACÉ *et al.*, 2004; ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

Efeitos na estrutura, ou seja, geometria dos catalisadores podem contribuir para o aumento da eficiência catalítica, podendo gerar um impedimento estérico da adsorção de espécies devido às distâncias interatômicas e o volume atômico, por exemplo. Enquanto que as alterações eletrônicas podem influenciar nas interações entre a espécie adsorvida na oxidação e o catalisador (LI *et al.*, 2013).

As diversas metodologias utilizadas na preparação dos catalisadores que têm a platina como metal base podem ser químicas, físicas ou físico-químicas, como por exemplo, método de impregnação-redução, método coloidal, método de deposição por pulso eletroquímico e etc. O método de redução por poliol é um método simples que permite a redução de sais metálicos sem grandes dificuldades durante a execução (LIANG e ZHAO, 2012).

Neto *et al.*, 2006 citam que a preparação de catalisadores eletroquímicos multimetálicos de PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C através de redução por etilenoglicol gera catalisadores ativos para a oxidação do etanol, pois foram observados perfis característicos da oxidação de álcoois, que apresentavam variações em suas densidades de corrente conforme eram alteradas as concentrações do álcool no sistema. Outros estudos indicam a síntese de catalisadores através

desta metodologia devido às características positivas que os materiais apresentam ao final da síntese como: tamanho e distribuição uniformes das partículas e fácil procedimento e reprodutibilidade (NUNES, 2012).

Panday *et al.*, 2011 em seu trabalho cita vários outros estudos que realizaram a síntese de nanopartículas de ligas de Ni-Co pelo método poli-ol com algumas modificações entre si. As ligas Ni-Co apresentaram comportamento superparamagnético, sendo que as maiores influências nos aspectos magnéticos foram atribuídas à concentração de cobalto. Em relação aos parâmetros de rede que são muito próximos entre o níquel e o cobalto, as ligas variavam de acordo com a concentração dos metais, ou seja, as ligas com maior quantidade de cobalto apresentaram parâmetros de rede mais próximos do parâmetro de rede do cobalto.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL

- Estudar a oxidação eletroquímica de glicerol sobre catalisadores binários e ternários.

#### 3.2 ESPECÍFICOS

- Preparar catalisadores binários de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$  e ternários de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24}\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_1\text{Ni}_{24}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12}\text{Ni}_1/\text{C}$  através do método de redução por etilenoglicol.
- Caracterizar fisicamente os eletrocatalisadores através de Difração de Raios X e Microscopia eletrônica de Varredura.
- Verificar o comportamento eletroquímico da reação de eletrooxidação de glicerol sobre os eletrocatalisadores em meio alcalino através de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria.
- Verificar alguns dos produtos formados a partir da reação de oxidação do glicerol através de Espectrometria de Massas.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Esta etapa do trabalho será descrita em três principais processos: a limpeza dos materiais utilizados para as sínteses e caracterizações, a caracterização física que foi utilizada para confirmar a síntese e para melhor entendimento do terceiro processo que é o da caracterização eletroquímica.

### 4.1 LIMPEZA DOS MATERIAIS

Todas as soluções e limpezas do material foram feitas com água ultrapura (Milli-Q Millipore). As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando metodologia de limpeza dos materiais previamente estabelecida no Laboratório de Eletroquímica e Energia – LEEN da Universidade Federal do Amazonas.

Os materiais utilizados para a preparação dos catalisadores foram tratados com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  durante 8 horas e em seguida lavados com água em excesso.

Nos processos de limpeza para as análises eletroquímicas, os materiais de vidro foram tratados em solução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) basificada com hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), seguido de tratamento com solução aquosa de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 3% (V/V) acidificada com 2% (V/V) de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e por último lavados com água ultrapura a frio e a quente por três vezes.

Os eletrodos auxiliar e de referência também foram limpados com solução de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e fervidos em água ultrapura por três vezes. O eletrodo de trabalho foi polido com pasta de diamante de diversas granulometrias até obtenção de aspecto espelhado. O mesmo

procedimento foi realizado para os eletrodos auxiliar e referência, exceto o polimento. Esses procedimentos foram realizados sempre no dia anterior a cada análise.

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

### 4.2.1 MÉTODO DE REDUÇÃO POR ETILENOGLICOL

Os catalisadores foram preparados nas proporções nominais de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>24,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>/C, e Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C, mantendo-se uma relação em massa de 60% de carbono Vulcan XC-72 (Cabot), previamente tratado em atmosfera de N<sub>2</sub> por 4 horas em forno tubular (EDG Equipamentos). Os metais Pt, Co e Ni foram obtidos a partir de seus precursores: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck), CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), respectivamente.

Como mostrado na Figura 6, a metodologia utilizada para a síntese dos catalisadores foi a de redução por álcool descrita por Neto *et al.*, 2007, com algumas modificações. Para isto foi feita uma mistura de água/etilenoglicol (Synth) na proporção de 25:75% (V/V), os metais e o carbono foram misturados em ultrassom durante vinte minutos e em seguida refluxados sob agitação magnética durante 2 horas na temperatura de 130 °C, por último foram filtrados a vácuo em membrana com poro de 0,45 µm (Millipore) e secados a 70°C por 2 horas. Após o resfriamento o material foi macerado e guardado. A Figura 7 mostra o sistema de refluxo montado para a preparação dos catalisadores através do método de redução por etilenoglicol

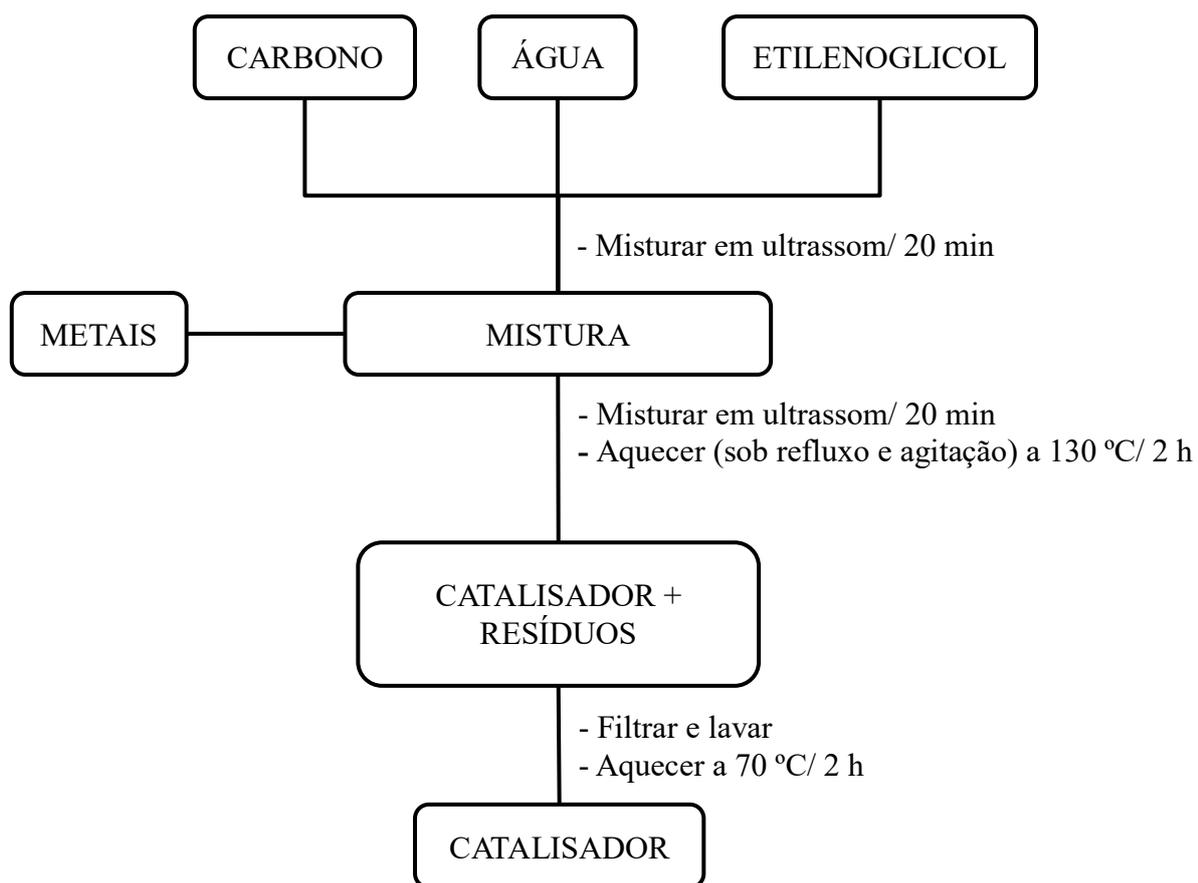


Figura 6. Fluxograma da preparação dos catalisadores através de redução por etilenoglicol.



Figura 7. Sistema montado para a preparação dos catalisadores através do método de redução por etilenoglicol.

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES**

A caracterização física dos eletrocatalisadores é importante para verificar a morfologia dos materiais sintetizados e assim confirmar a síntese dos catalisadores de interesse.

#### **4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX**

As análises de Difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro de modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), equipado com fenda de 0,6 mm, tubo de radiação de Cu ( $k\alpha = 0,15406$  nm, 30 kV, 10 mA). As amostras foram analisadas em ângulos de varredura de  $10 - 90^\circ$  (2 Theta), num passo de  $0,02^\circ$ , com intensidades registradas por 1 s em cada passo. O tamanho do cristalito e o parâmetro de rede foram estimados, utilizando as reflexões nos planos (111), (200), (220) e (311).

#### **4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO**

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) também foi utilizada para a realização de uma análise morfológica e para estimar o tamanho médio de partículas dos catalisadores, bem como para verificar a dispersão dos metais sobre o suporte de carbono. As análises foram conduzidas em um Microscópio EM109 (Carl Zeiss) no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica (LTMOE) localizado no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

Para as análises de MET foi reparada uma suspensão utilizando 0,5 mg de catalisador disperso em 10  $\mu$ L de Nafion® (DUPONT™) e 90  $\mu$ L de álcool isopropílico (CROMATO

PRODUTOS QUÍMICOS) misturada em ultrassom durante 30 minutos. Uma alíquota de 10  $\mu\text{L}$  foi depositada em grades de cobre de 200 mesh coberta com uma película de Formvar.

### 4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia dos catalisadores preparados também foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras (0,5 mg) dos catalisadores foram dispersas em álcool isopropílico (90  $\mu\text{L}$ ) por 30 minutos em ultrassom. Uma alíquota de 10  $\mu\text{L}$  foi retirada e depositada sobre um “*Stub*” de alumínio e secado em temperatura ambiente, seguido de metalização com ouro. Para isto foi utilizado um metalizador SCD 050 Sputter Coater (BAL-TEC) aplicando-se uma corrente de 50 mA durante 45 s, para posterior coleta de imagens. Esta etapa foi realizada no LTMOE-INPA. A coleta de imagens foi realizada em um equipamento LEO435 VP (Carl Zeiss).

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os testes eletroquímicos foram realizados numa célula eletroquímica de três eletrodos, conforme ilustrada na Figura 8, com um Potenciostato VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research), acoplado a um microcomputador.

Os testes em meio alcalino foram realizados em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KOH (Sigma-Aldrich). O eletrodo de trabalho utilizado foi um eletrodo de ouro de 3 mm de diâmetro. Foi utilizado como eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preparado utilizando o próprio eletrólito, e uma tela de platina como eletrodo auxiliar.

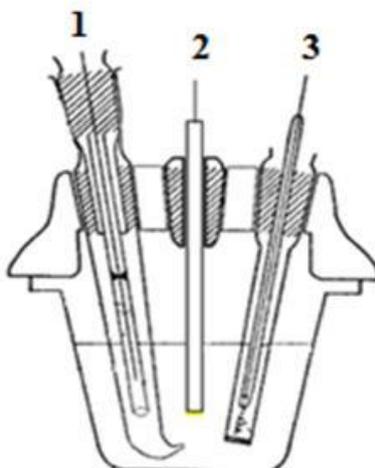


Figura 8. Célula eletroquímica de três eletrodos. 1- Eletrodo de referência (Eletrodo Reversível de Hidrogênio); 2- Eletrodo de trabalho (disco de ouro); 3- Contra eletrodo (tela de platina).

Antes de cada análise o eletrólito foi submetido a um fluxo constante de  $N_2$  gasoso por 30 minutos. Todas as análises foram executadas em temperatura ambiente e nesta atmosfera inerte. As voltametrias mostradas neste trabalho são referentes ao segundo ciclo, realizadas à velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Realizou-se as Voltametrias Cíclicas (VC) no eletrodo de ouro em eletrólito suporte com o intuito de observar a superfície eletródica, determinar os potenciais de oxidação e as densidades de corrente, bem como verificar a presença de impurezas adsorvidas na superfície do eletrodo que podem interferir na eletrocatalise.

O eletrodo de ouro, preliminarmente, foi submetido a sucessivas varreduras a velocidade de  $300 \text{ mV s}^{-1}$ , numa faixa de potencial de 0,05 a 1,65 V vs. ERH. Em seguida, para posterior aquisição de três varreduras a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  foi mantida a mesma faixa de potencial.

#### **4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR**

Os catalisadores preparados de acordo com a descrição anterior foram utilizados para formar a camada catalisadora. Preparou-se uma suspensão com 2 mg de catalisador, 20  $\mu\text{L}$  Nafion<sup>®</sup> e 400  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico. Uma alíquota de 15  $\mu\text{L}$  desta suspensão foi depositada na superfície do eletrodo de trabalho e evaporada em temperatura branda. Para posterior caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.

#### **4.4.3 NORMALIZAÇÃO DA CORRENTE**

Para uma melhor análise dos resultados eletroquímicos procedeu-se com uma normalização da corrente, procedimento comum conhecido como *Stripping* de CO, que envolveu a adição de um fluxo constante de monóxido de carbono (CO) ao sistema por 7 minutos. Após este tempo, seguiu-se com a retirada do excesso de CO do sistema pela passagem de um fluxo constante de  $\text{N}_2$  por 20 minutos, para posterior obtenção dos dados voltamétricos. Isto possibilita o conhecimento da área eletroativa do catalisador através da oxidação do monóxido de carbono. Para determinação da área ativa foi realizada a integração do pico de oxidação do CO utilizando os dois primeiros ciclos da voltametria.

#### 4.4.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL

Após a caracterização eletroquímica dos catalisadores, foi realizada a caracterização do catalisador na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol (SIGMA Life Science), para obter os perfis na oxidação do álcool. Esta etapa foi necessária para determinar o início da oxidação bem como para as densidades de corrente durante a oxidação do álcool.

#### 4.4.5 CRONOAMPEROMETRIA

Visando avaliar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores, após as voltametrias da oxidação do glicerol foram realizadas análises de cronoamperometria. Nesta etapa o potencial inicial foi de  $0,05 \text{ V}$  e mantido por 2 segundos, para em seguida manter-se fixo em  $0,6 \text{ V}$  durante 1800 s.

#### 4.4.6 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Análises de espectrometria de massas foram realizadas para a oxidação do glicerol sobre os catalisadores de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ , e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ . Para isto foi realizada uma análise de cronoamperometria durante cinco horas para cada catalisador, sendo que o potencial fixado para cada um foi referente ao potencial em que foi obtida a maior densidade de corrente durante as voltametrias cíclicas, como identificados na Tabela 2.

Após a aplicação do potencial, foi coletada para cada intervalo de uma hora uma alíquota de  $3 \mu\text{L}$  da solução na célula, totalizando cinco amostras para cada catalisador. Foi também

realizada a análise de espectrometria de massas do glicerol utilizado nos testes eletroquímicos a fim de verificar a presença de possíveis impurezas no reagente que pudessem influenciar os processos de oxidação.

Tabela 2. Relação de potenciais utilizados para preparo das amostras para espectrometria de massas.

<b>Catalisador</b>	<b>Potencial/V</b>
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	1,00
Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C	0,96
Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C	0,95
Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C	1,00
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C	1,00

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Alterações na estrutura da platina provocadas pela adição de um segundo, terceiro ou até quarto metal podem contribuir benéficamente para um aumento da eficiência da platina na oxidação de álcoois, bem como influenciar na formação de espécies intermediárias durante este processo. Este benefício é frequentemente relacionado à quebra das ligações presentes nas moléculas destes compostos orgânicos, como por exemplo, a clivagem das ligações entre carbonos que é essencial para sua completa oxidação (DE SOUZA *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2012; SALAZAR-BANDA *et al.*, 2012).

A caracterização física discutida a seguir auxilia no entendimento das possíveis modificações estruturais e morfológicas proporcionadas pelas alterações nas razões atômicas dos metais presentes nos catalisadores sintetizados através de redução por etilenoglicol.

#### 5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 9 mostra os padrões de Raios X obtidos para os catalisadores de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>24,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>/C, e Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C. Nela é possível observar as cinco reflexões características da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina em aproximadamente 39,19°, 45,56°, 66,41°, 79,90° e 84,24° referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, indicando a presença deste metal no catalisador, de acordo com os valores encontrados na ficha catalográfica disponível na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD - Collection Code: 426990).

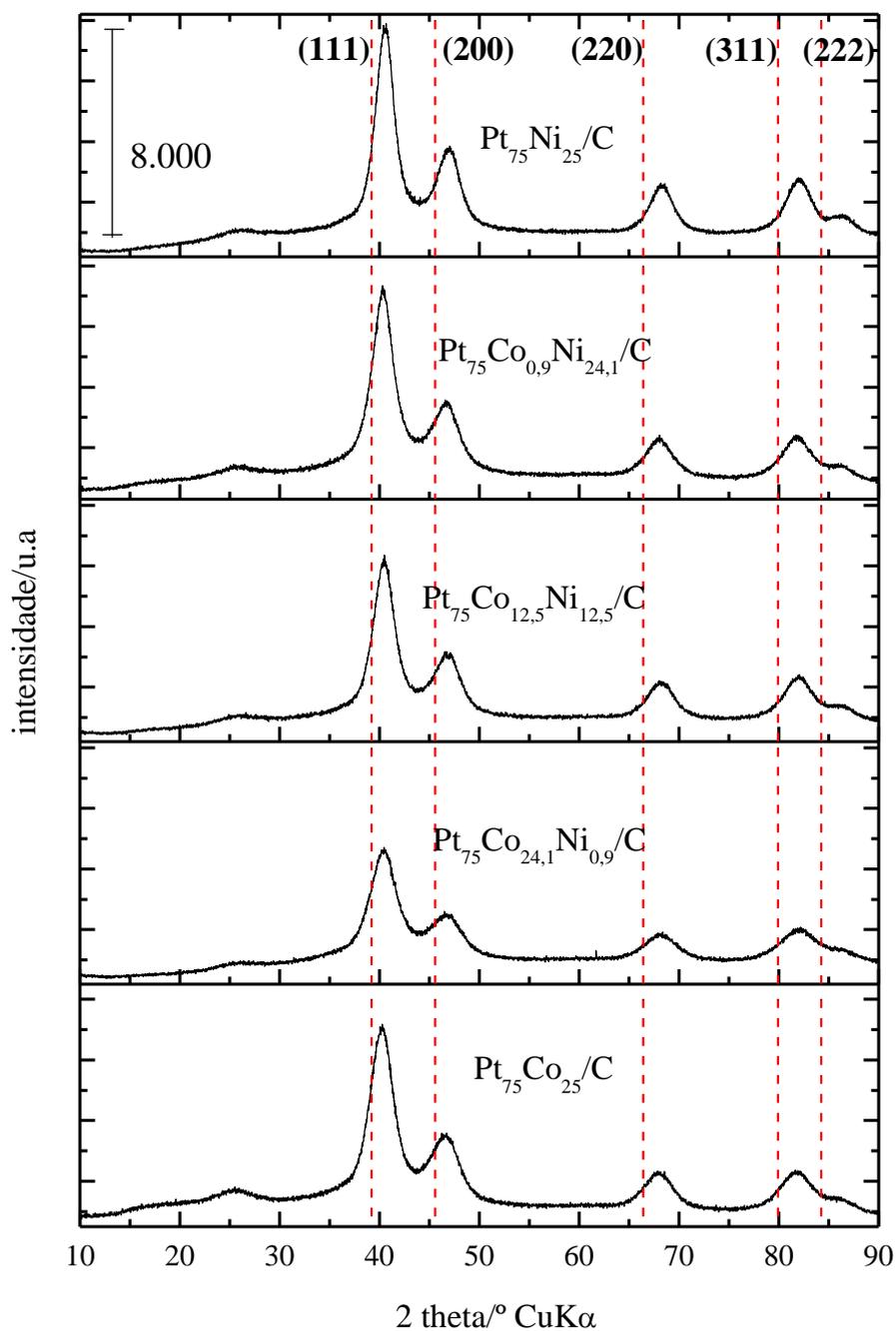


Figura 9. Difratoigramas de Raios X dos catalisadores  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ , e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  preparados através de redução por etilenoglicol.

Além das reflexões de platina em aproximadamente  $25^\circ$ , é observada uma reflexão mais alargada, comumente atribuída ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono (ARTEM *et al.*, 2012; KIM, *et al.*, 2008; PARREIRA *et al.*, 2013).

Comparando os valores das reflexões obtidos pelos catalisadores com os valores característicos da ficha catalográfica da platina pura (linha tracejada vertical), observa-se um ligeiro deslocamento para maiores valores de  $2\theta$ . Estes deslocamentos sugerem a inserção dos metais cobalto e/ou níquel na estrutura da platina, ao invés do simples agrupamento destes metais à platina, indicando a formação de liga no catalisador. Neste difratograma não são observadas outras reflexões que possam ser características de níquel e/ou cobalto, tanto na forma de óxidos quanto na forma metálica. No entanto, estas espécies podem estar presentes em pequenas quantidades e/ou na forma amorfa e por isso não aparecem na análise. Resultados semelhantes nos quais não foram observadas reflexões distintas da platina em catalisadores multimetálicos são relatados em trabalhos anteriormente realizados (ALMEIDA *et al.*, 2011; ANTOLINI *et al.*, 2005, KADIRGAN *et al.*, 2009).

As quatro reflexões mais intensas da platina - (111), (200), (220) e (311) - foram utilizadas para calcular os parâmetros de rede e de volumes de célula unitária de cada catalisador sintetizado, para isto foi utilizado o software Unit Cell® e os valores calculados estão descritos na Tabela 3. Estes dados sugerem que a presença dos metais níquel e/ou cobalto ocasiona uma diminuição no valor do parâmetro de rede, comparando-se ao valor encontrado para platina pura na ficha catalográfica que é de 0,39817 nm. Isto ocorre para todos os catalisadores, pois a substituição de alguns átomos de platina por átomos de Ni e/ou Co tende a gerar uma contração da rede de platina, em virtude dos tamanhos dos raios atômicos dos metais Ni e Co serem inferiores ao da Pt, dando indícios da formação de liga entre estes metais nos materiais sintetizados (ANTOLINI *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2012). Os parâmetros de rede de Ni e Co são

muito próximos 0,3526 e 0,3525, respectivamente (Panday *et al.*, 2011), o que torna mais difícil a diferenciação entre estes dois metais quando inseridos na estrutura da platina uma vez que seu parâmetro de rede é maior, como visto anteriormente. Também foram observados valores de volume de célula unitária próximos entre si para os cinco catalisadores, sendo estes valores menores que os de platina pura e maiores que os de níquel e cobalto.

Tabela 3. Parâmetro de rede e tamanho do cristalito calculados para Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>24,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>/C, e Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C.

Catalisador	Parâmetro de rede (a/ nm)	Volume da célula unitária (nm)	Tamanho do cristalito (d/ nm)	
			Médio	Reflexão (220)
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	0,388845	5,88	3,57	3,62
Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C	0,390063	5,93	3,26	3,46
Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C	0,389270	5,90	3,16	3,15
Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C	0,389428	5,90	2,49	2,39
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C	0,390352	5,95	3,19	3,46

Através da equação de Scherrer, descrita na Equação (1), foram calculados os valores de tamanhos dos cristalitos, conforme agrupados na Tabela 3. Este cálculo foi realizado para cada catalisador levando em consideração as quatro reflexões mais intensas, assim é apresentado um valor médio. Para fins comparativos os cálculos foram realizados também considerando somente a reflexão referente ao plano 220, sendo este plano comumente utilizado por estar em uma região onde não há grandes contribuições do substrato de carbono presente no catalisador (COLMATI *et al.*, 2002). Assim, observa-se que as duas colunas mostram pouca

variação entre estes dois valores calculados, deste modo, a discussão que segue envolverá os valores médios dos catalisadores.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:  $d$  refere-se ao tamanho do cristalito,  $K$  é igual a 0,9 e corresponde a uma constante de proporcionalidade (em função da forma da partícula, admitindo-se a forma esférica),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente correspondente à banda  $K\alpha$  do cobre e é igual a 0,154184 nm,  $\beta$  corresponde à largura da reflexão à meia altura e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Entre os catalisadores, os tamanhos de partícula calculados através desta metodologia não apresentaram grandes variações entre si, ficando entre 2,49 e 3,57 nm, o que pode ser atribuído ao método de preparação destes catalisadores, através do qual se obtém tamanhos de partícula uniformes (SPINACÉ *et al.*, 2004). As variações nos diâmetros de partícula são fatores que também podem influenciar os parâmetros morfológicos, estruturais e eletrônicos dos catalisadores, pois nestes materiais, as partículas que apresentam tamanho entre 2 e 10 nm possibilitam a obtenção de áreas superficiais elevadas e assim contribuem para a redução do custo do catalisador, pois diminuem a dependência de cargas elevadas de metais, as quais variam entre 0,2 e 0,4 g cm<sup>-2</sup> e podem ser eficientes para estas reações de oxidação (CAMARA *et al.*, 2008).

### 5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A coleta de imagens através de microscopia eletrônica de transmissão foi feita utilizando vários valores de aproximação. As imagens obtidas com aproximação de 250.000 vezes estão mostradas na Figura 10.

As imagens mostram micrografias características de catalisadores metálicos suportados em carbono, onde é possível ver que as partículas de metal, representadas pelos pontos mais escuros, apresentam geometria esférica e estão distribuídas de maneira homogênea sobre o substrato de carbono, região de cor acinzentada em maior extensão (GERALDES *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2015; ZANATA *et al.*, 2016). De maneira geral, não são observadas grandes áreas de aglomerações na maior parte das imagens exceto para o catalisador de Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C.

A partir destas imagens também foi possível calcular os tamanhos de partículas utilizando o software AxioVisionLE SE64 (Carl Zeiss Microscopy GmbH), para isto foram utilizadas mais de uma imagem neste valor de aproximação. Os resultados foram plotados na forma de histogramas e para melhor compreensão destes valores uma curva Gaussiana foi utilizada como ajuste para cada histograma, como mostrado na Figura 11.

De acordo com os histogramas, observa-se que há uma faixa relacionada aos tamanhos de partícula não muito extensa, sendo que as partes de maior intensidade das curvas Gaussianas para estes catalisadores variam entre 4 e 6 nm.

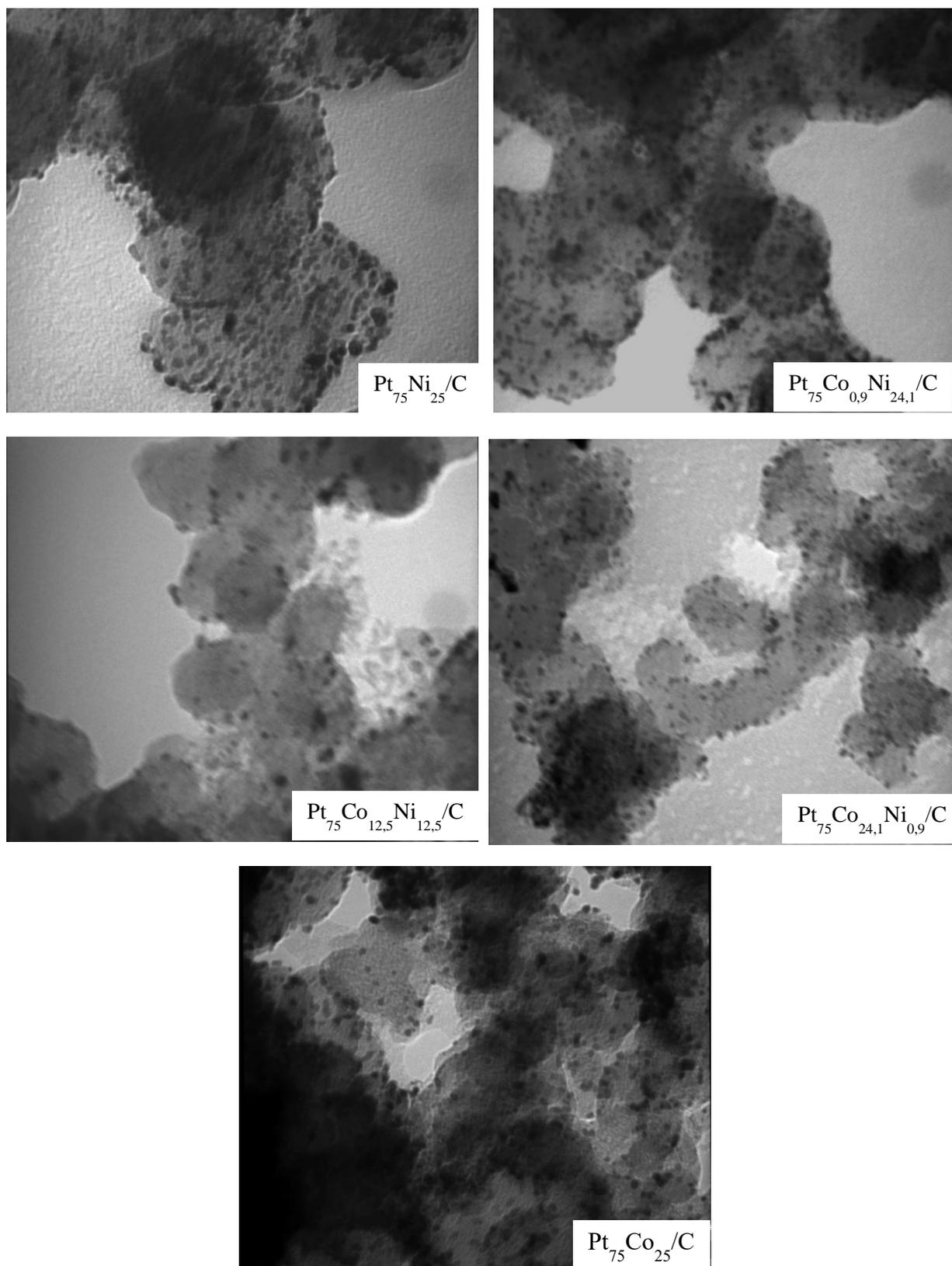


Figura 10. Micrografias de Transmissão dos catalisadores de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ , e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ .

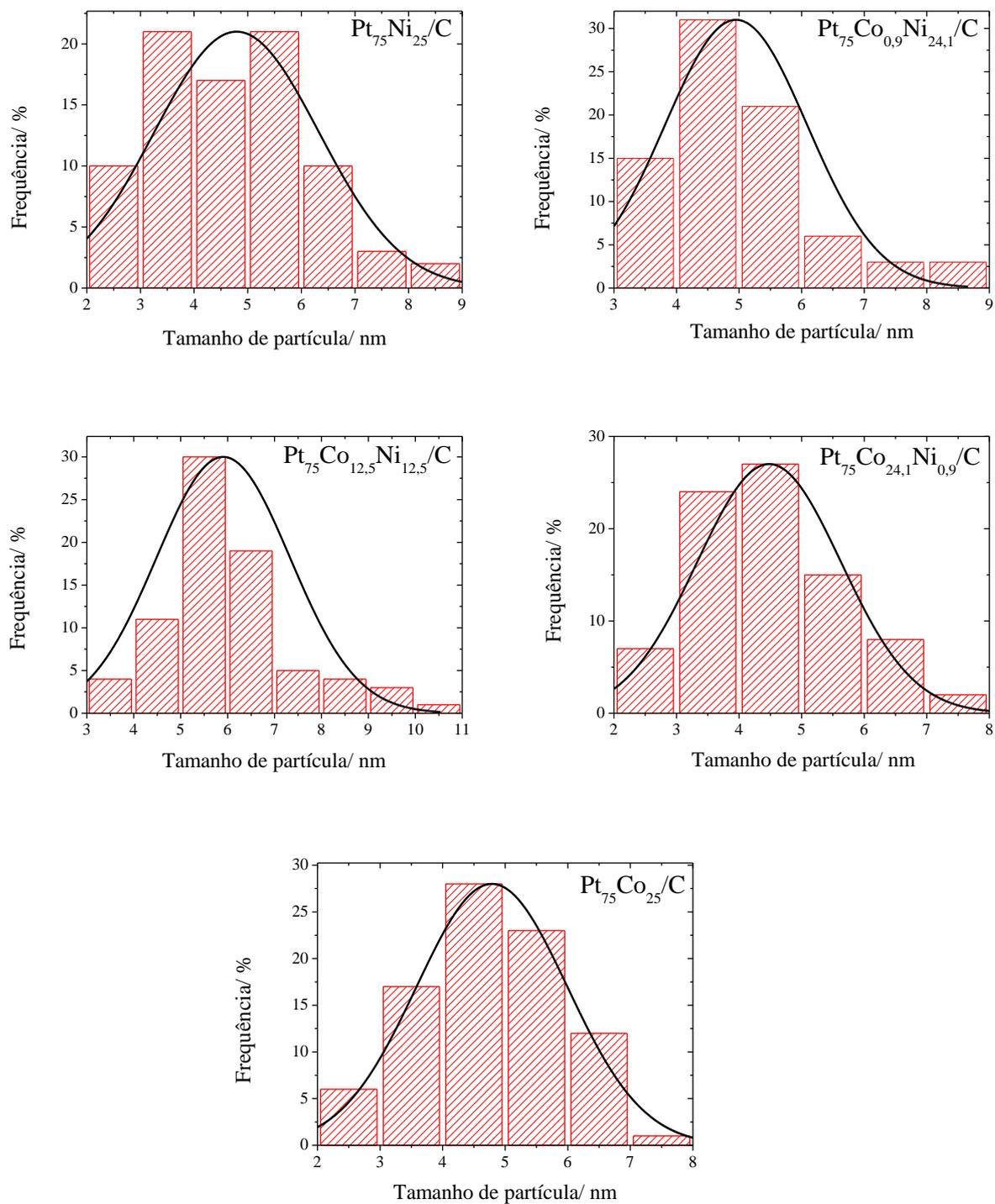


Figura 11. Histograma das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores de  $Pt_{75}Ni_{25}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{0,9}Ni_{24,1}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{12,5}Ni_{12,5}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ , e  $Pt_{75}Co_{25}/C$ .

Dados semelhantes aos observados foram obtidos anteriormente em catalisadores preparados através de metodologias similares, que utilizaram etilenoglicol como agente redutor (SILVA-JUNIOR *et al.*, 2013). Esta característica foi observada para todos os catalisadores, mostrando maior confiabilidade na metodologia escolhida para a preparação destes materiais, uma vez que não há grandes discrepâncias nas características morfológicas entre os materiais sintetizados.

Os diâmetros de partícula médios calculados a partir das micrografias foram: 4,79; 4,95; 5,91; 4,79 e 5,1 nm para  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ , respectivamente. Estes resultados mostram que, assim como nas análises de DRX, os valores de tamanho de partícula não apresentam grandes discrepâncias entre si, conforme esperado.

### 5.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura são utilizadas neste trabalho como uma técnica complementar às duas descritas anteriormente, visando mais informações morfológicas dos catalisadores.

As imagens contidas na Figura 12 foram obtidas utilizando 25.000 kV de magnificação e indicam que todos os cinco catalisadores preparados através do método de impregnação-redução por etilenoglicol apresentam aspecto rugoso, composto de várias partículas esféricas agregadas. Estes resultados sugerem que as variações entre as razões metálicas de Pt, Co e Ni nos catalisadores não geram grandes alterações geométricas que possam ser observadas nesta escala de visualização, o que não descarta a possibilidade de alterações geométricas em menor escala, uma vez que de acordo com os resultados obtidos através de DRX e TEM os tamanhos

de partícula são muito pequenos, assim, seria necessário uma maior magnificação, utilizando imagens de alta resolução para a observação de maiores detalhes estruturais das partículas.

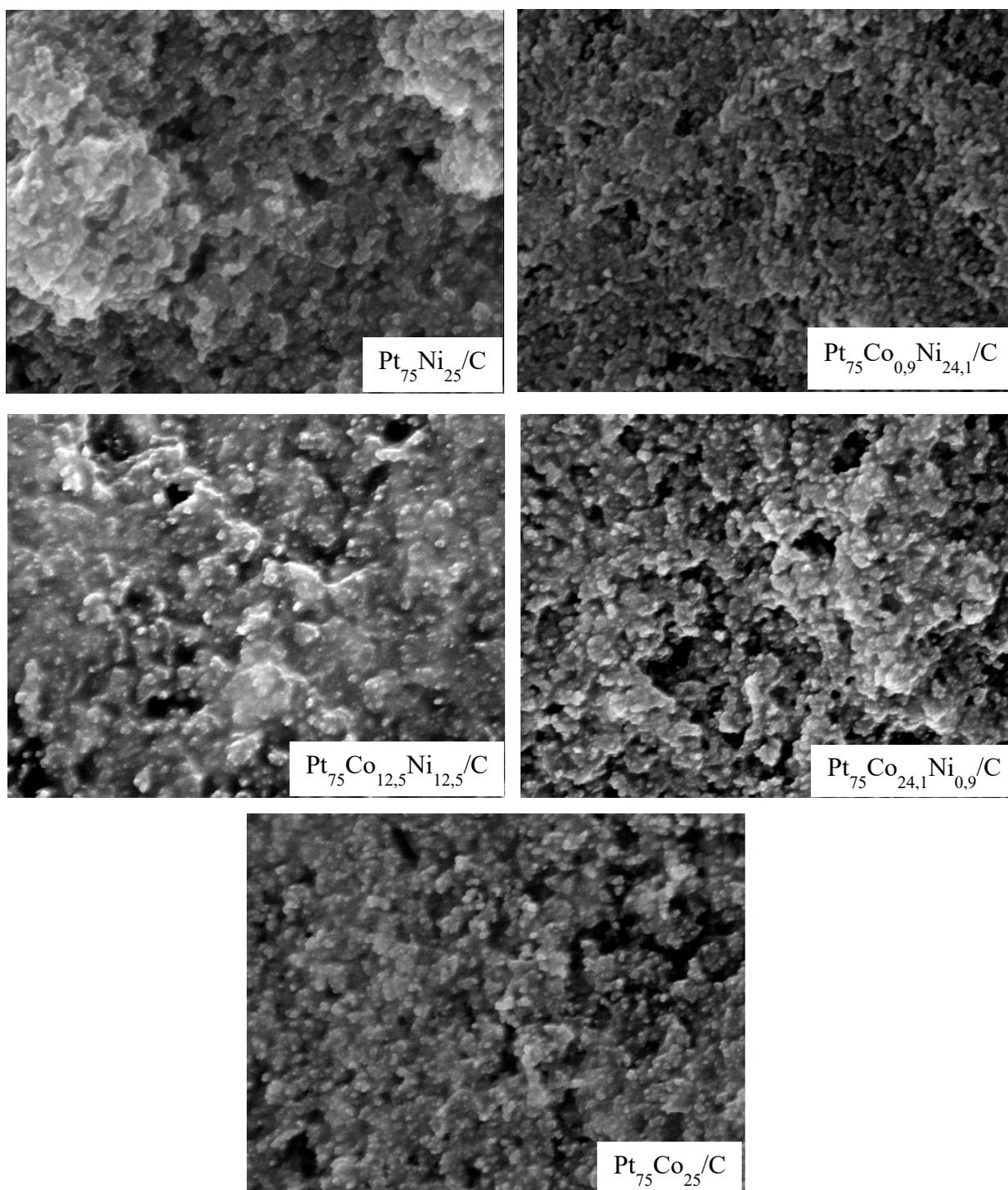


Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ , e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ .

Os aspectos observados na Figura 12 também são observados na literatura para catalisadores de composições metálicas variadas, sintetizados por diversas metodologias, apresentando características morfológicas semelhantes, como o caso de catalisadores de Pt-Sn em várias proporções preparados por redução química, visando sua aplicação na oxidação de combustíveis líquidos (ZHENG *et al.*, 2011). De igual modo, Ojani *et al.*, 2014 observaram também para catalisadores de Pt-Co eletrodepositados sobre grafeno. Em outro trabalho Mathe *et al.*, 2014, através de irradiação por micro-ondas conseguiram obter nanopartículas de Pt-Co formadas por pequenas estruturas esféricas. Zalineeva *et al.*, 2015 obtiveram materiais de estruturas semelhantes ao sintetizar catalisadores de Pd-Sn através do Método de Suporte de Sacrifício (SSM) desenvolvido pela Universidade do Novo México para a oxidação do glicerol. Segundo os autores, a existência destas porosidades nas estruturas dos catalisadores pode contribuir com a oxidação de glicerol sobre catalisadores que apresentam este aspecto.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A seguir estão descritas as análises eletroquímicas, fundamentais para um melhor entendimento da atividade catalítica dos materiais estudados. A avaliação eletroquímica dos catalisadores foi feita, principalmente, levando-se em conta o potencial de início da oxidação, bem como a antecipação destes potenciais em função da natureza do catalisador, as densidades de correntes mais elevadas no ponto máximo e também no decorrer da análise, além da estabilidade destes materiais no tempo de resposta avaliado.

### 5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

A Figura 13 mostra o perfil voltamétrico do eletrodo de ouro em eletrólito suporte de KOH. Esta etapa é importante para verificar se a superfície do eletrodo está livre de espécies químicas que possam influenciar na eletrocatalise.

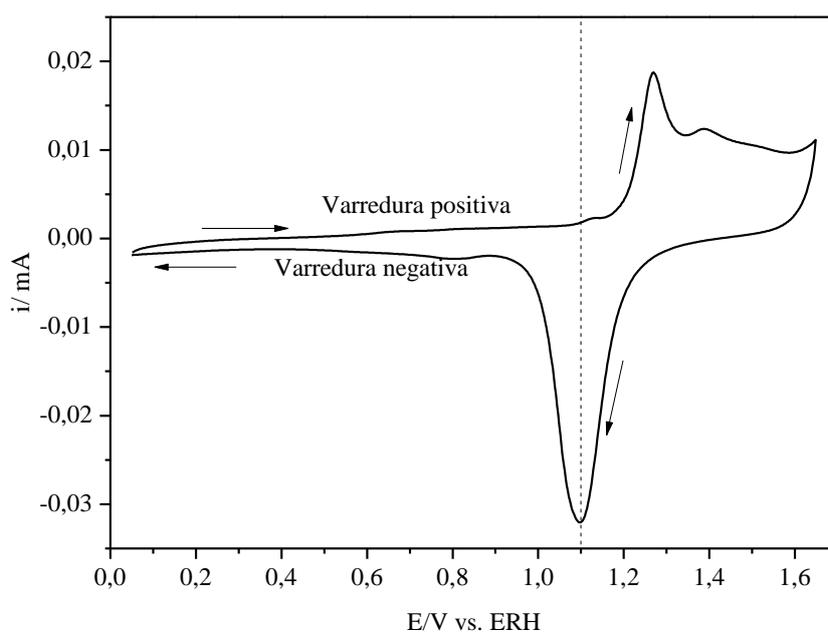


Figura 13. Voltamograma cíclico, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , do eletrodo de ouro em  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

De acordo com a Figura 13, na varredura positiva, pode-se observar que na região de potencial entre 0,05 e 1,1 V não há grandes variações de corrente, de maneira que no decorrer da varredura, a corrente se mantém aproximadamente em zero ampère. Assim, nesta faixa não deverá haver interferências do suporte de ouro no processo catalítico após a adição do catalisador, para toda esta faixa de potencial. Portanto, os picos de oxidação observados nesta

faixa serão provenientes de processos oxidativos na superfície do catalisador depositado sobre a superfície do ouro.

Neste perfil do ouro, ligeiramente antes de 1,2 V iniciam-se os processos oxidação, na varredura negativa os processos de redução ocorrem em aproximadamente 1,1 V, estes valores de potencial são coerentes com o perfil voltamétrico do ouro em meio alcalino, pois resultados semelhantes são descritos em outros trabalhos (CHEREVKO *et al.*, 2014).

Após esta caracterização inicial é feita a deposição da camada catalisadora sobre o eletrodo de trabalho e são realizados outros testes voltamétricos para analisar eletroquimicamente a camada catalisadora ancorada sobre o eletrodo de ouro.

## 5.2.2 NORMALIZAÇÃO DA CORRENTE

Nesta etapa a área eletroquimicamente ativa foi determinada através da oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvida sobre o catalisador, procedimento comumente chamado de *Stripping* de CO. Com este procedimento é possível calcular a área catalítica disponível para os processos oxidativos na superfície do catalisador e assim normalizar a corrente, sendo comumente utilizado quando se emprega catalisadores multimetálicos que têm como metal base a platina (CHO *et al.*, 2014; VIDAKOVIĆ *et al.*, 2007).

Desta maneira pode-se expressar os perfis utilizando valores de densidade de corrente em função do potencial ao invés de valores de corrente. Esta foi a condição de normalização de corrente considerada neste trabalho para os resultados obtidos nas voltametrias cíclicas da caracterização do catalisador, da oxidação do glicerol e na cronoamperometria, conforme as Equações (2) e (3).

$$A = \frac{Q_{\text{CO}}}{420 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad \text{Equação (2)}$$

$$Q_{\text{CO}} = \frac{A_{\text{CO}}}{0,05 \text{ mV s}^{-1}} \quad \text{Equação (3)}$$

Nas equações,  $A$  é a área eletroativa dos catalisadores,  $Q_{\text{CO}}$  corresponde à carga de *Stripping* de CO que pode ser obtida pela razão da área integrada pela velocidade de varredura, como mostrado na equação 3 e  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  é a energia envolvida no processo de adsorção/dessorção de uma monocamada de CO sobre a superfície de platina.

A Figura 14 mostra o voltamograma cíclico do *Stripping* de CO, em que a linha contínua representa o perfil de oxidação do CO no primeiro ciclo da voltametria. Após a realização do segundo ciclo, considera-se que o monóxido de carbono foi oxidado da superfície catalítica através da obtenção do perfil característico do catalisador, neste caso,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$  representado pela linha tracejada.

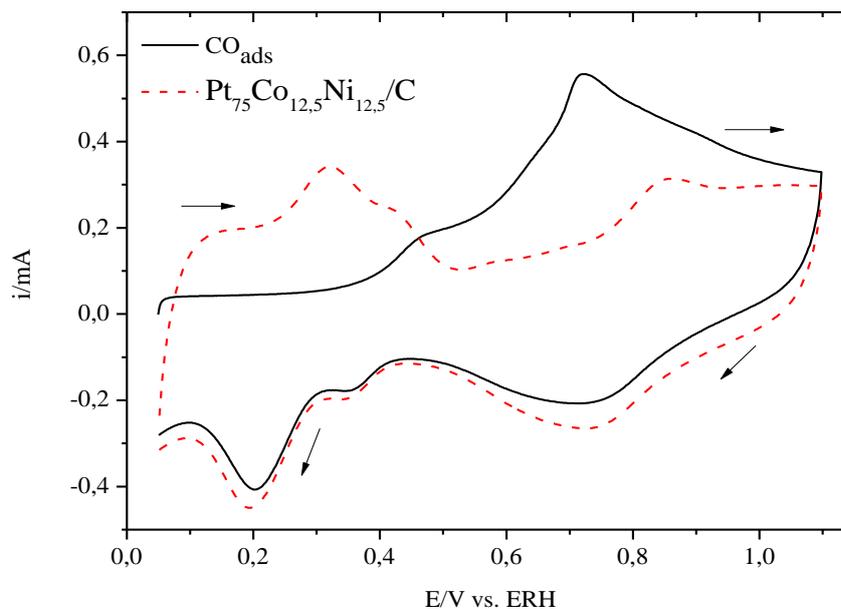


Figura 14. Voltametria cíclica do *Stripping* de CO em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Esta caracterização é de grande importância para a normalização das correntes obtidas a partir da aplicação de potenciais e, conseqüentemente, para a comparação dos valores eletroquimicamente obtidos para os catalisadores sintetizados.

Frequentemente o CO é citado na literatura como uma substância altamente prejudicial para a atividade catalítica da platina nas células a combustível. Esta é uma característica de grande interesse na síntese de catalisadores à base de platina, uma vez que, a oxidação do CO em potenciais menos positivos é um indicativo de que o catalisador apresenta melhor capacidade para oxidar o CO adsorvido sobre os sítios ativos do catalisador (KIM *et al.*, 2011). A varredura positiva do primeiro ciclo desta etapa está ilustrada na Figura 15. Nela é possível notar a inibição da região de hidrogênio que compreende à parte inicial do voltamograma, este comportamento é comum neste processo e ocorre devido a adsorção do monóxido de carbono na superfície dos catalisadores que contém platina (CAMARA *et al.*, 2008; VIDAKOVIĆ *et al.*, 2007).

O início da oxidação do monóxido de carbono adsorvido foi observado diferentemente para os catalisadores, sendo que os valores encontrados foram 0,22, 0,24, 0,26, 0,29 e 0,30 V, respectivamente para  $Pt_{75}Co_{0,9}Ni_{24,1}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{25}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{12,5}Ni_{12,5}/C$  e  $Pt_{75}Ni_{25}/C$ . Assim, os resultados sugerem que a modificação estrutural e/ou eletrônica dos catalisadores proveniente das mudanças da razão atômica nos catalisadores e de sua própria natureza podem contribuir para a oxidação do CO, particularmente quando o catalisador é ternário e a razão atômica de níquel é maior que a do cobalto. Portanto, a presença destes metais favorece a oxidação de CO e este efeito é mais pronunciado quando a quantidade de cobalto na liga é pequena, participando praticamente por um efeito de dopagem do catalisador.

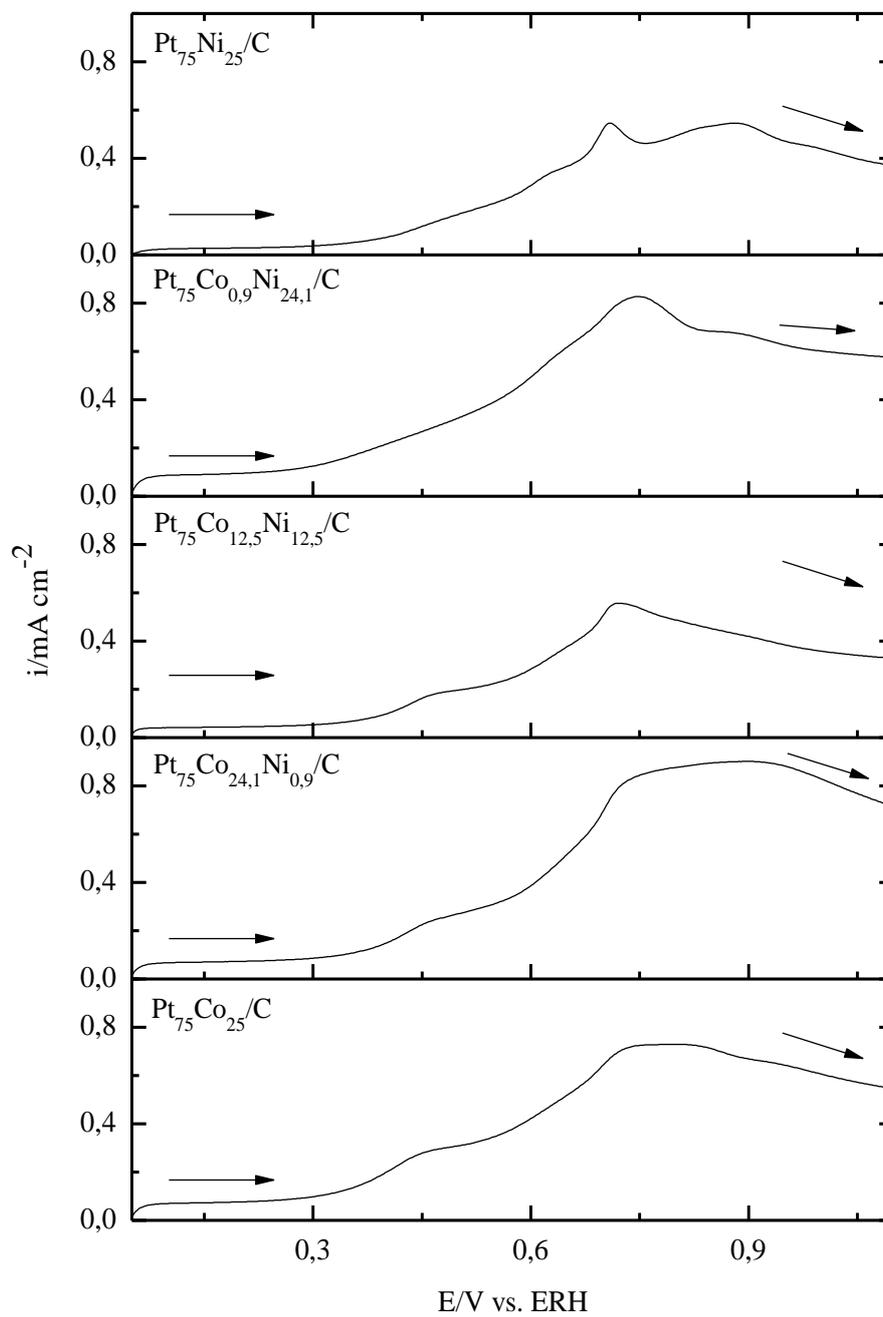


Figura 15. Curvas da varredura positiva das voltametrias cíclicas da oxidação do monóxido de carbono adsorvido sobre os catalisadores sintetizados.

Observa-se que a presença de um ombro em torno de 0,46 V vai diminuindo sua intensidade à medida que a carga de cobalto decresce. Sendo que com uma baixa carga, ou sua inexistência o pico desaparece. Por outro lado, a presença de níquel inibe este pico e aparece um pico em potenciais mais elevados (0,62 V), sendo que Colmati *et al.*, 2002 atribuem os ombros observados, no perfil de oxidação do CO, ao fato desta espécie estar adsorvida fracamente na superfície do catalisador. Camara *et al.*, 2008 relacionam os deslocamentos nos potenciais de aparecimento dos picos e dos ombros ao tamanho de partícula e consideram que partículas maiores oxidam o monóxido de carbono em potenciais menos positivos, sendo que uma das possíveis causas desta observação é a formação de uma camada heterogênea na superfície catalítica, que pode auxiliar na oxidação do monóxido.

Além disso, mudanças relacionadas à estrutura do material podem ocasionar alterações em relação à forma como é formado o pico de oxidação do CO (CAMARA *et al.*, 2008). Considerando o perfil de oxidação do monóxido de carbono sobre os catalisadores binários (Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C) e comparando-os com os perfis obtidos sobre os catalisadores ternários (Pt<sub>75</sub>Co<sub>24,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C) nota-se que estes perfis podem ser considerados como uma junção sinérgica dos outros dois, e variam sensivelmente de acordo com a alternância da razão entre níquel e cobalto no catalisador, apontando para uma possível homogeneidade na combinação destes metais.

### 5.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O perfil voltamétrico da platina policristalina pura é bem estabelecido na literatura e apresenta três regiões bem definidas: uma região de adsorção-dessorção de hidrogênio, uma região de dupla camada e uma região em que ocorrem os processos oxidativos sobre a platina

devido a adsorção de espécies oxigenadas sobre o metal (DOS SANTOS e TREMILIOSI-FILHO, 2001).

Estas regiões podem ser percebidas em catalisadores que apresentam a platina como metal base e em maior quantidade. A Figura 16 mostra os voltamogramas característicos dos catalisadores em KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Esta etapa é essencial para observar que possíveis modificações estruturais contribuem para alterações no perfil voltamétrico dos catalisadores provenientes das variações entre as porcentagens dos metais cobalto e/ou níquel nos materiais estudados.

A região entre aproximadamente 0,05 – 0,45 V apresenta picos característicos da adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a platina com pouca definição e com variações entre si. É visível que ambos os catalisadores binários inibiram a região de hidrogênio de maneira mais significativa que os ternários, estas características apontam para modificações estruturais nos materiais catalíticos, visto que as energias de adsorção de hidrogênio são equivalentes ao empacotamento superficial da platina no material.

Em sequência nota-se a região de dupla camada reduzida, comparada às obtidas utilizando-se catalisadores de Pt pura suportada em carbono. Em seguida há a região que corresponde à interação da platina com espécies oxidadas. Na varredura catódica são observados os picos referentes à redução dos óxidos formados na etapa anterior (JIANG *et al.*, 2010; DOS SANTOS e TREMILIOSI-FILHO, 2001). As diferenças entre estes perfis podem ser atribuídas à presença dos metais Ni e/ou Co em quantidades diferentes, que podem modificar a interação entre estes metais e, conseqüentemente, o perfil voltamétrico.

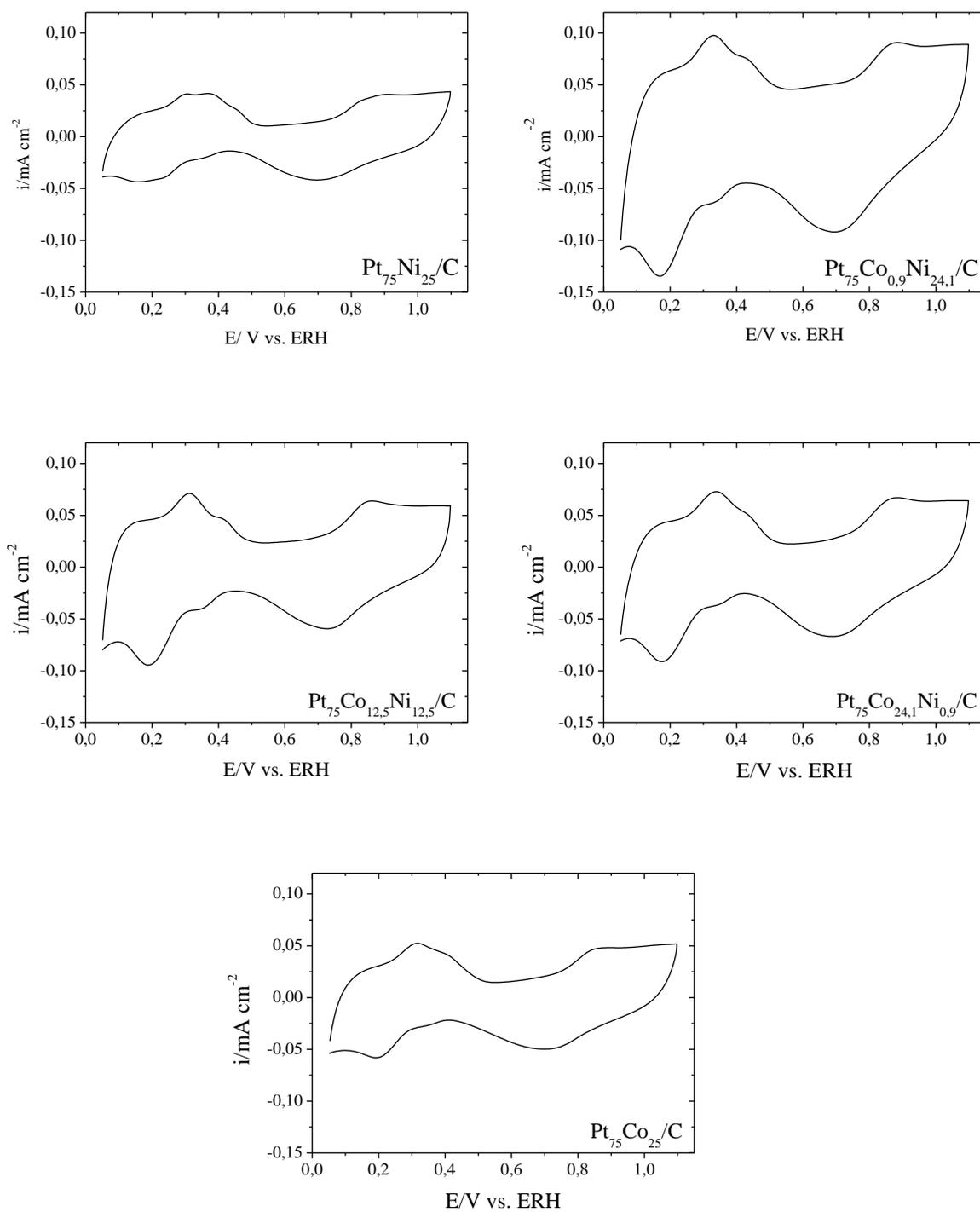


Figura 16. Perfil voltamétrico de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{24.1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Ni}_{12.5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{C}$ , e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  em  $\text{KOH } 0,1\text{mol L}^{-1}$ , a  $50\text{mV s}^{-1}$ .

## 5.2.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL

Para esta análise, foram realizadas medidas em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de potássio contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol na mesma faixa de potencial anteriormente usada. Os resultados são mostrados na Figura 17 (a) e (b) e apresentaram perfis característicos da oxidação de álcool, com picos anódicos característicos para as varreduras positiva e negativa.

Comparando as Figuras 16 e 17 (a) é possível observar a inibição dos picos da região de adsorção-dessorção de hidrogênio presentes nas voltametrias dos catalisadores em eletrólito suporte, isto ocorre devido ocorrer a adsorção das moléculas de glicerol sobre a superfície do catalisador, processo necessário para que resulte na oxidação do álcool sobre o catalisador.

O pico observado na varredura positiva é referente à oxidação inicial das moléculas de glicerol adsorvidas sobre a superfície catalítica, já para a varredura negativa, os picos podem ser atribuídos a oxidação de produtos intermediários resultantes da oxidação incompleta do glicerol. Acredita-se que esta segunda etapa (varredura negativa) seja mais lenta que a primeira (varredura positiva), pois além do glicerol há a adsorção de produtos intermediários nos sítios ativos do catalisador concorrendo com o glicerol e bloqueando a parte cataliticamente ativa.

Além disso, a velocidade das reações de oxidação de álcoois e outros compostos orgânicos com mais de um carbono é determinada pela quebra da ligação entre os carbonos presentes nestas substâncias, o que pode justificar o valor menos pronunciado das densidades de corrente na varredura negativa (KIM *et al.*, 2008; JEFFERY e CAMARA, 2010; LEE *et al.*, 2012; PARREIRA *et al.*, 2013).

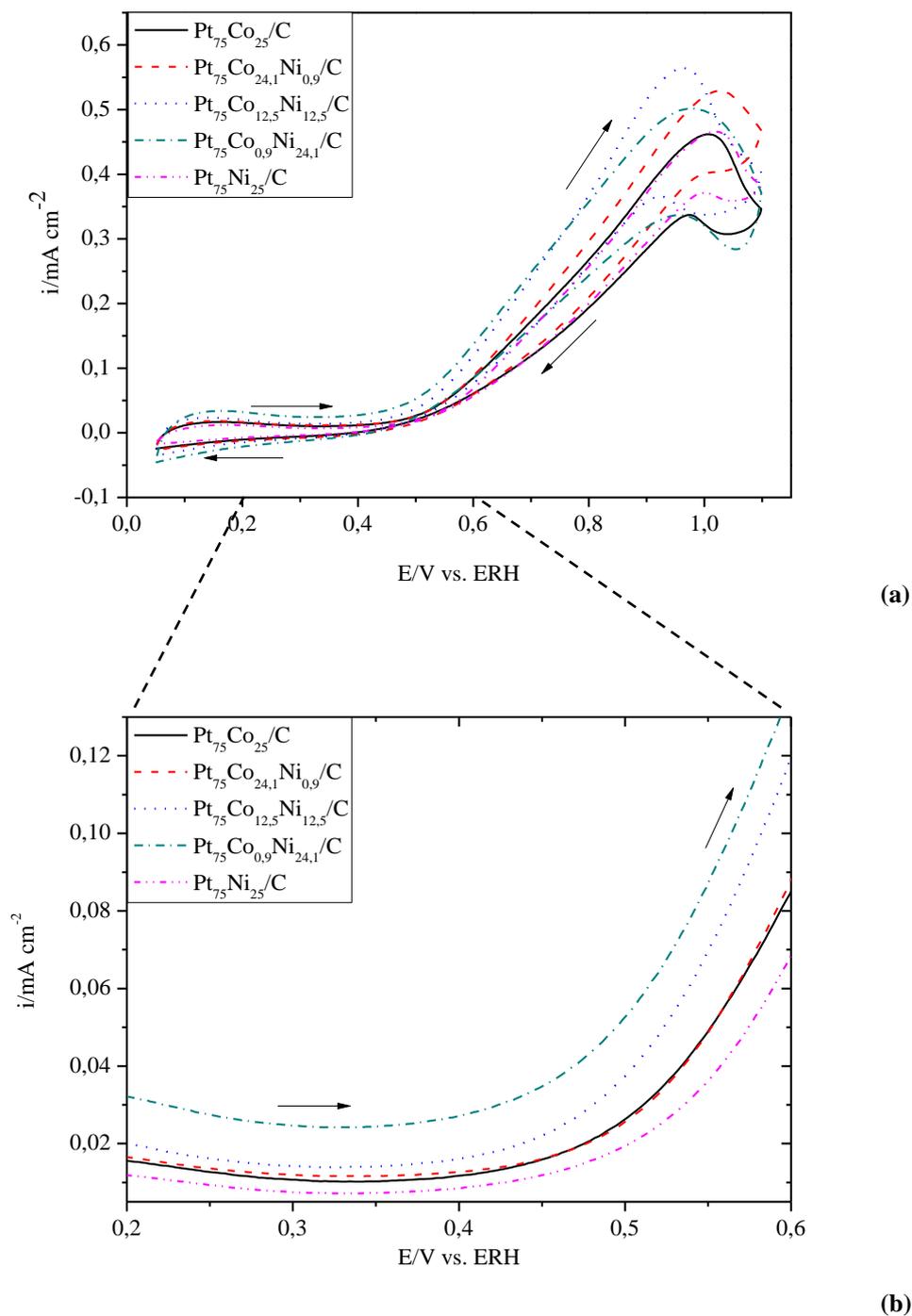


Figura 17. (a) Perfil voltamétrico da oxidação de  $0,1\text{mol L}^{-1}$  glicerol em  $0,1\text{mol L}^{-1}$  de KOH, com velocidade de varredura de  $50\text{mV s}^{-1}$ ; (b) Destaque do início da oxidação (200-600mV) do glicerol.

As densidades de corrente normalizadas em função da carga de hidrogênio obtidas por Martins *et al.*, 2014, durante a oxidação de glicerol sobre catalisador de Pt/C em meio ácido, são inferiores às observadas neste trabalho, indicando uma positividade em relação ao sistema multimetálico aqui estudado. A mesma observação em relação a densidade de corrente foi vista em comparação à obtida por Siddhardha *et al.*, 2015 para a oxidação do glicerol sobre Pt/C em meio alcalino, no respectivo trabalho foram avaliadas as modificações decorrentes do material utilizado como suporte para a platina.

A Figura 17 (b) destaca os potenciais iniciais da varredura positiva da oxidação do glicerol, para todos os catalisadores. É possível observar que os catalisadores ternários apresentam maior densidade de corrente, quase que completamente, do início ao fim da varredura, o que indica um aumento da atividade catalítica, beneficiada pela presença dos três metais juntos, em comparação aos catalisadores binários. Ou seja, as mudanças (estruturais e/ou eletrônicas) no catalisador devido à presença dos metais têm influência frente à oxidação do glicerol, visto que todos os catalisadores foram preparados criteriosamente através da mesma metodologia, alterando-se somente a razão entre os metais presentes nos mesmos. Assim, este comportamento indica um efeito benéfico da presença dos três metais juntos, e pode indicar uma maior formação de substâncias oxidadas na superfície do eletrodo que auxiliam na liberação dos sítios ativos do catalisador aumentando assim sua atividade catalítica.

Diversos autores atribuem essa melhora no desempenho de catalisadores após a adição de um segundo ou terceiro metal ao fenômeno em que a presença de um outro metal possibilita o fortalecimento de espécies oxigenadas na superfície eletródica, e assim, auxilia na oxidação de espécies que estejam adsorvidas na superfície do catalisador e, portanto, melhora o seu desempenho (GERALDES *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2012).

Como mostra a Figura 17 (b), o primeiro indicativo da oxidação do glicerol nestes sistemas é visto a partir de 0,35 V. Considerando toda a varredura positiva, na Tabela 4 é mostrado os respectivos potenciais de início de oxidação ( $E_i$ ) e de maior densidade de corrente ( $E_m$ ).

Tabela 4. Potenciais destacados durante a voltametria cíclica da oxidação de glicerol.

<b>Catalisador</b>	<b><math>E_i/V</math></b>	<b><math>E_m/V</math></b>
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	0,35	1,00
Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C	0,35	0,96
Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C	0,35	0,95
Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C	0,36	1,01
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C	0,36	1,00

Os dados dão indícios de que o aumento da carga de cobalto atrasa o início da oxidação do glicerol, pois os catalisadores de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C apresentaram início de oxidação ligeiramente menor, em cerca de 0,35V, já em relação aos potenciais de alcance de maior densidade de corrente foram menores para Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C, 0,95 e 0,96V, respectivamente.

A Figura 18 mostra as densidades de corrente máximas ( $i_m$ ) em função da concentração de Ni e Co. Observa-se que quando a concentração de níquel é igual a de cobalto, a densidade de corrente é máxima. As estruturas cristalinas destes dois metais são muito próximas entre si e diferenças significativas dos dados de difração de raios x não puderam ser encontradas. Entretanto, quando se compara os resultados onde estes metais estão em suas concentrações

máximas (25 %), as densidades de correntes máximas não são maiores que para os metais em concentração de 12,5 %. Assim, observa-se que há, como indicado anteriormente, um efeito sinérgico no aumento do desempenho para este catalisador.

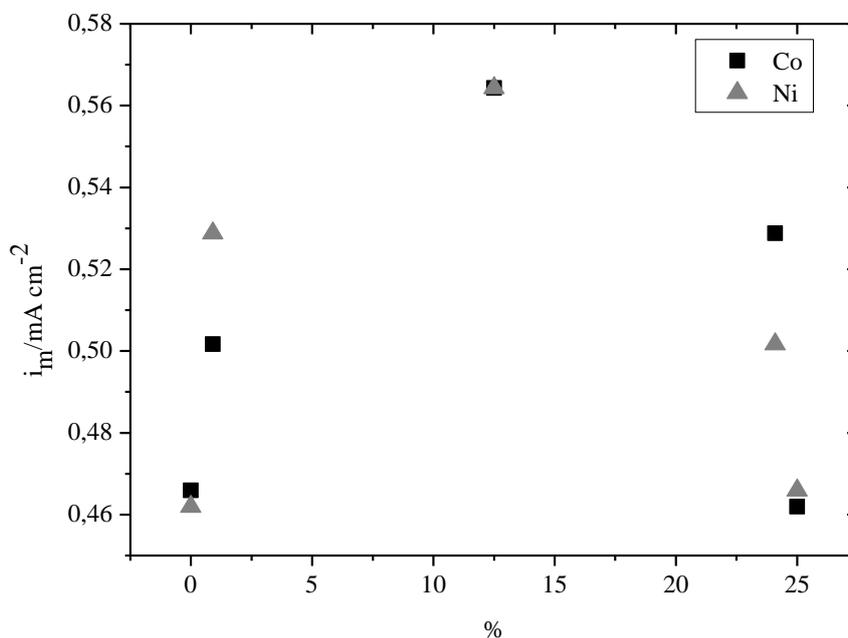


Figura 18. Relação entre a porcentagem de cobalto e de níquel e o valor máximo de densidade de corrente obtido durante as voltametrias cíclicas para cada catalisador.

Por outro lado, observa-se também que o segundo maior pico de corrente ocorreu quando o cobalto apresentou composição de 24,1 % e o níquel 0,9 %. No entanto, o mesmo não é observado para a situação inversa (24,1 % de níquel e 0,9 % de cobalto), o que parece indicar que o efeito mais pronunciado se deve ao cobalto. Esta melhora relacionada ao aumento da quantidade de um metal em relação ao outro foi observada em outros trabalhos. De maneira semelhante este benefício ocorreu até certo ponto, a partir do qual as densidades de corrente começaram a diminuir (CAMARA *et al.*, 2004; ZHENG *et al.*, 2011).

## 5.2.5 CRONOAMPEROMETRIA

Os perfis de decaimento cronoamperométrico estão dispostos na Figura 19, nos primeiros dois segundos da curva observa-se um considerável aumento na densidade de corrente devido ao salto de potencial de 0,05 para 0,6 V. A seguir, até aproximadamente 150 s, observa-se um decréscimo exponencial na densidade de corrente para em seguida as curvas tornarem-se menos acentuadas, indicando certa estabilidade destes materiais a 0,6 V.

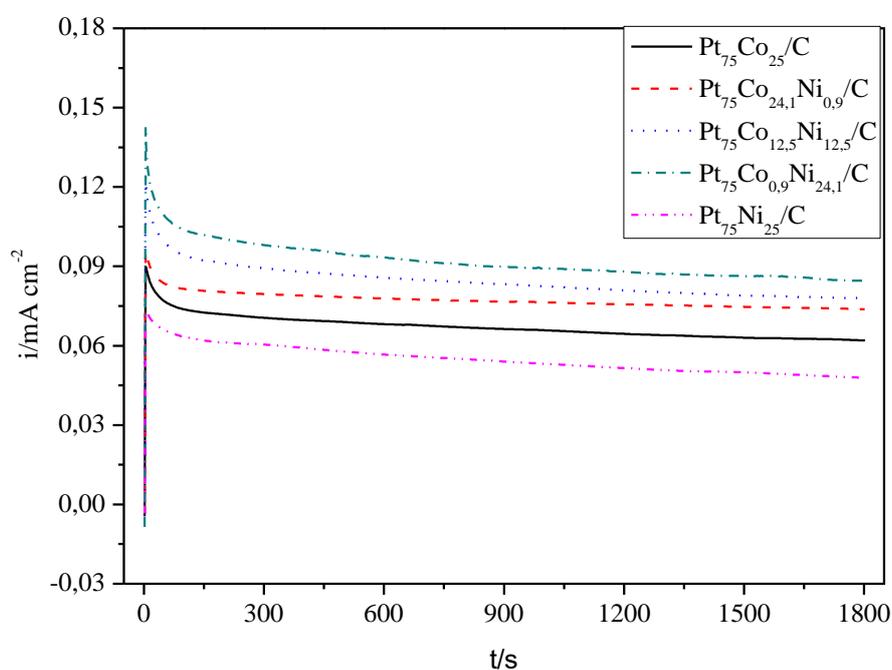


Figura 19. Curvas cronoamperométricas dos catalisadores na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de glicerol em KOH, no potencial de 0,6 V durante 1800 s.

De maneira geral os catalisadores apresentam-se estáveis nas condições estudadas durante o período de 30 minutos. As maiores densidades de corrente neste potencial foram

obtidas em ordem decrescente para os catalisadores de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ , indicando maior estabilidade quando os três metais estão juntos, enquanto que para as ligas binárias seguem a ordem  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ , com menor desempenho no decorrer desta etapa (FASHEDEMI *et al.*, 2015; GERALDES *et al.*, 2014).

O catalisador de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$  foi o que apresentou maior densidade de corrente neste potencial, conforme também observado nos dados voltamétricos da Figura 17. Em comparação aos outros catalisadores, o que se observa é que neste catalisador os processos de oxidação ocorrem mais rápidos que nos demais, liberando a superfície eletródica. Entretanto, isto não significa que este catalisador é mais eficiente para a quebra completa do glicerol.

Outro ponto importante observado é que o desempenho dos catalisadores aumenta quando o cobalto está presente. Entretanto, este aumento vai da maior quantidade de cobalto para a menor, conforme pode ser visto na Figura 20, que apresenta a relação entre a quantidade de cobalto presente no catalisador e a densidade de corrente obtida ao final da cronoamperometria.

Estes resultados são interessantes, pois indicam que o cobalto desempenha um papel importante no processo catalítico de oxidação do glicerol, sugerindo que em situações de dopagem do cobalto são mais significativas que para quantidades maiores deste metal. No entanto, somente estes resultados não permitem uma análise mais aprofundada da questão.

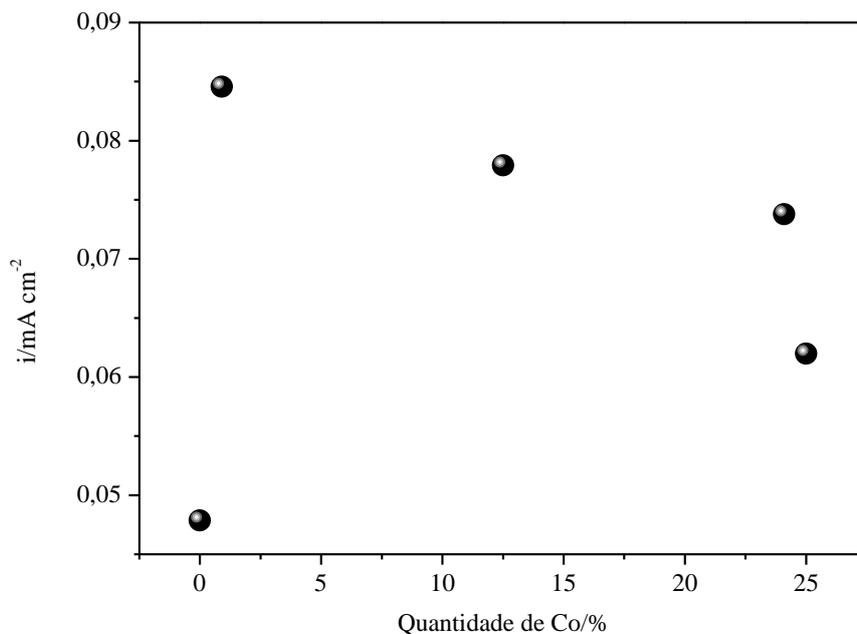


Figura 20. Relação entre a porcentagem de cobalto e o valor de densidade de corrente obtidos após a aplicação de 600mV durante 1800s.

Yuan *et al*, 2001 reportaram que a presença de cobalto modificando um substrato de níquel aumenta a condutância do eletrodo de níquel. Durante o carregamento do eletrodo de níquel a camada de cobalto depositada sobre a superfície do substrato pode ser oxidada a hidróxido de cobalto, a qual não pode ser reduzida durante a subsequente descarga. Embora as condições experimentais sejam diferentes e os eletrodos também, o que se observa aqui é que o cobalto, além de antecipar a oxidação do glicerol deve diminuir a impedância do eletrodo.

## 5.2.6 ANÁLISES DE PERÍODO LONGO DE TEMPO E DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Visando melhor compreensão das respostas obtidas durante a oxidação eletroquímica foram realizadas análises de espectrometria de massas, a partir de análises de período longo de tempo conduzidas na célula eletroquímica.

A espectrometria de massas é uma técnica que possibilita a determinação da massa e da fórmula molecular de uma substância a partir da sua ionização que leva a formação de fragmentos e possibilita a análise das substâncias presentes em uma determinada amostra. Os espectros de massas relacionam a abundância relativa dos fragmentos e sua razão carga-massa ( $m/z$ ), que é a massa molecular nominal do fragmento. Os valores de abundância relativa, no entanto, não estão diretamente relacionados com a quantidade do fragmento na amostra, mas sim com a facilidade de ionização da substância e estabilidade dos fragmentos na amostra analisada (BRUICE, 2006; PAVIA *et al.*, 1996)

As análises de longo período de tempo para cada catalisador foram feitas através de cronoamperometria durante o período de cinco horas na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH. Os cronoamperogramas realizados durante este período estão plotados na Figura 21, onde é possível ver que os catalisadores que contém cobalto em seu conteúdo apresentam menor decaimento, provavelmente em consequência das modificações estruturais que este metal proporcionou nos materiais e também devido ao aumento da tolerância ao envenenamento dos sítios ativos da platina que é proporcionado por este metal.

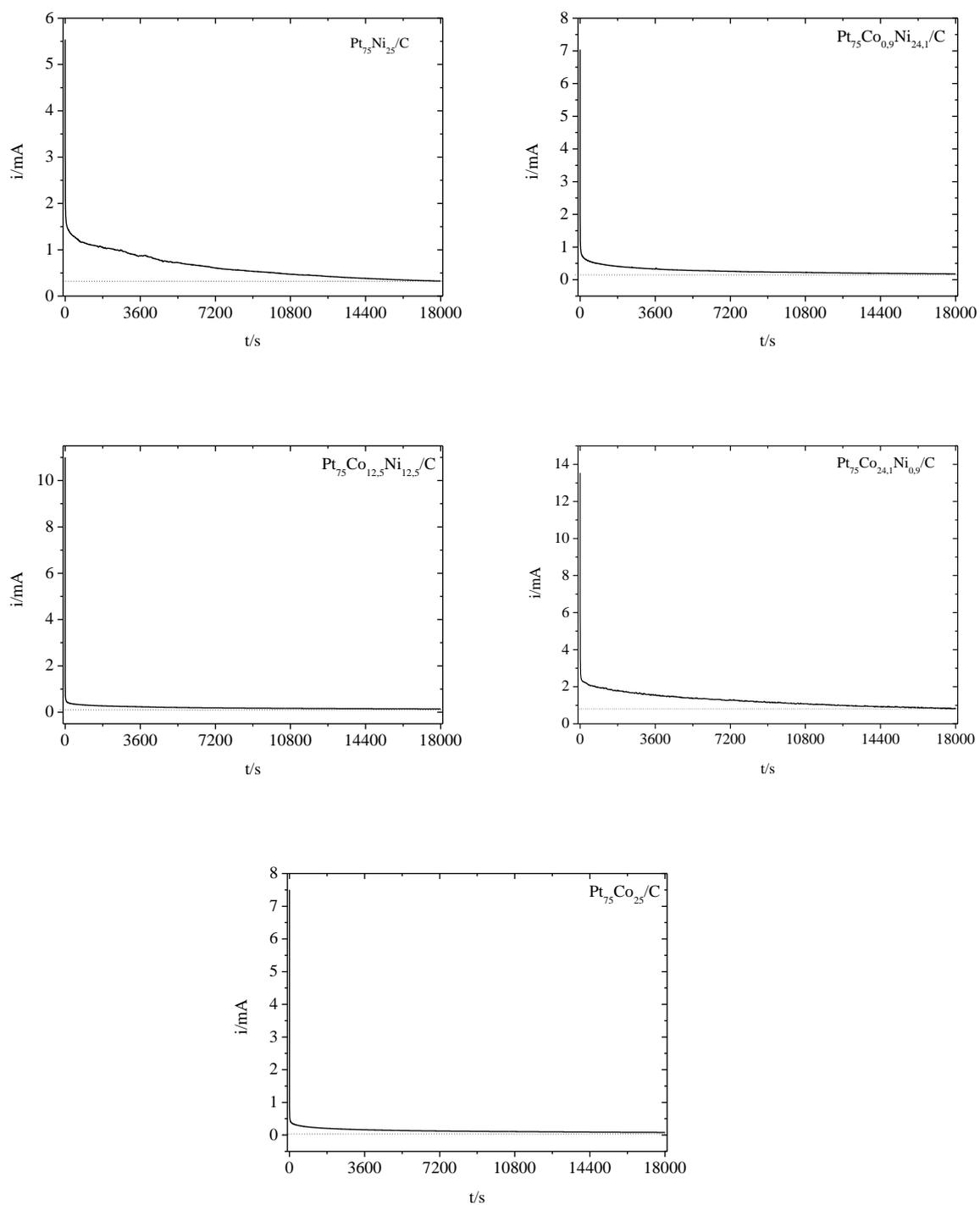


Figura 21. Cronoamperogramas dos catalisadores  $Pt_{75}Ni_{25}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{0.9}Ni_{24.1}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{12.5}Ni_{12.5}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{24.1}Ni_{0.9}/C$ , e  $Pt_{75}Co_{25}/C$  na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH durante 5 horas.

A espectrometria de massas foi realizada no modo negativo, considerou-se que os valores de  $m/z$  detectados após a oxidação eletroquímica são provenientes de produtos resultantes da oxidação do glicerol, na faixa de interesse que corresponde aos valores entre 70 e 120  $m/z$ , na qual são observadas as massas dos produtos de oxidação mais citados na literatura.

Nas Figuras 22-26 estão representados os espectros de massas após 5 horas de análise que correspondem aos catalisadores  $Pt_{75}Ni_{25}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{0,9}Ni_{24,1}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{12,5}Ni_{12,5}/C$ ,  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ , e  $Pt_{75}Co_{25}/C$ , respectivamente. Os demais espectros obtidos em outros intervalos de tempo estão presentes nos anexos deste trabalho. Em todos os espectros foi observada a detecção em  $m/z$  aproximadamente igual a 91, identificados nos espectros por um asterisco (\*) que corresponde a detecção das moléculas de glicerol ionizadas, indicando que ainda seria necessário mais tempo para a oxidação de todo o álcool presente. As demais espécies identificadas através das massas de seus fragmentos estão organizadas na Tabela 5, de acordo com o catalisador e o período de análise

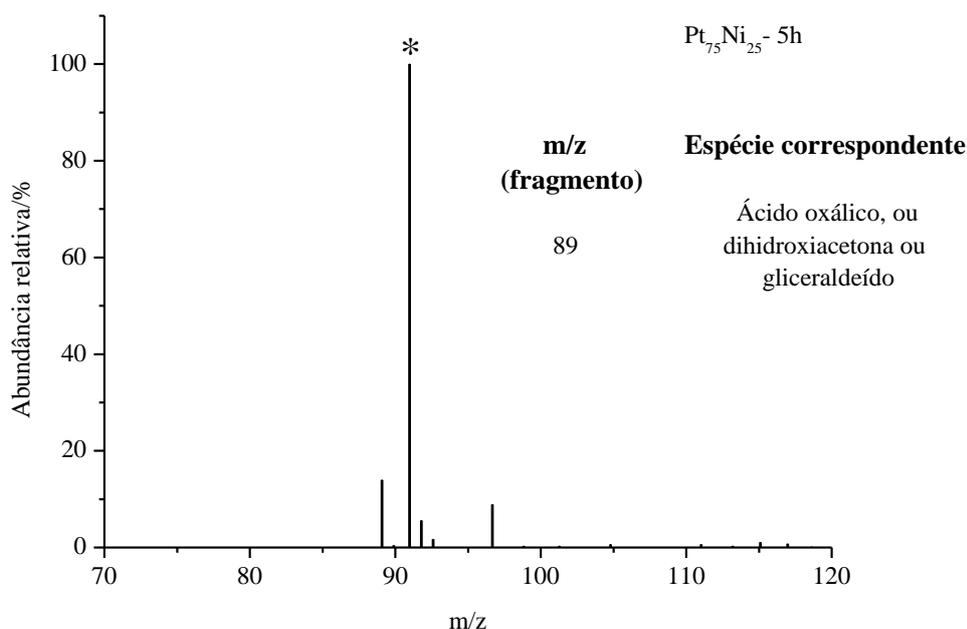


Figura 22. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Ni_{25}/C$ .

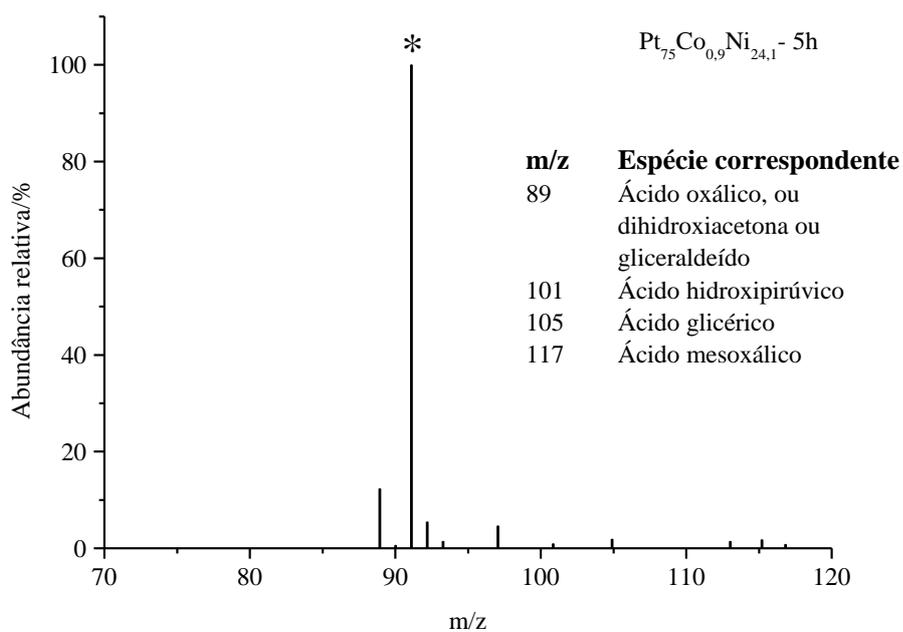


Figura 23. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C.

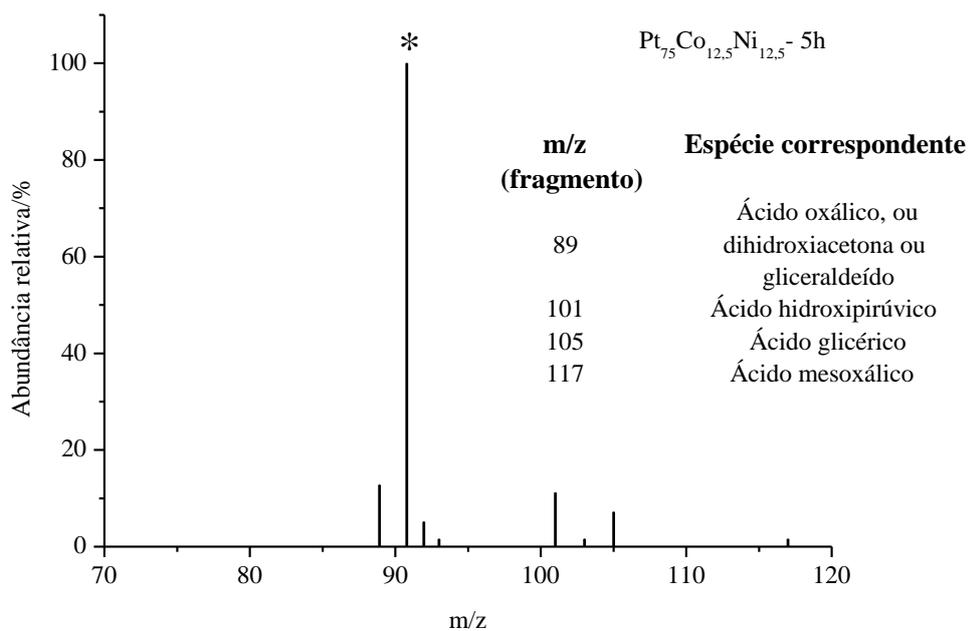


Figura 24. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C.

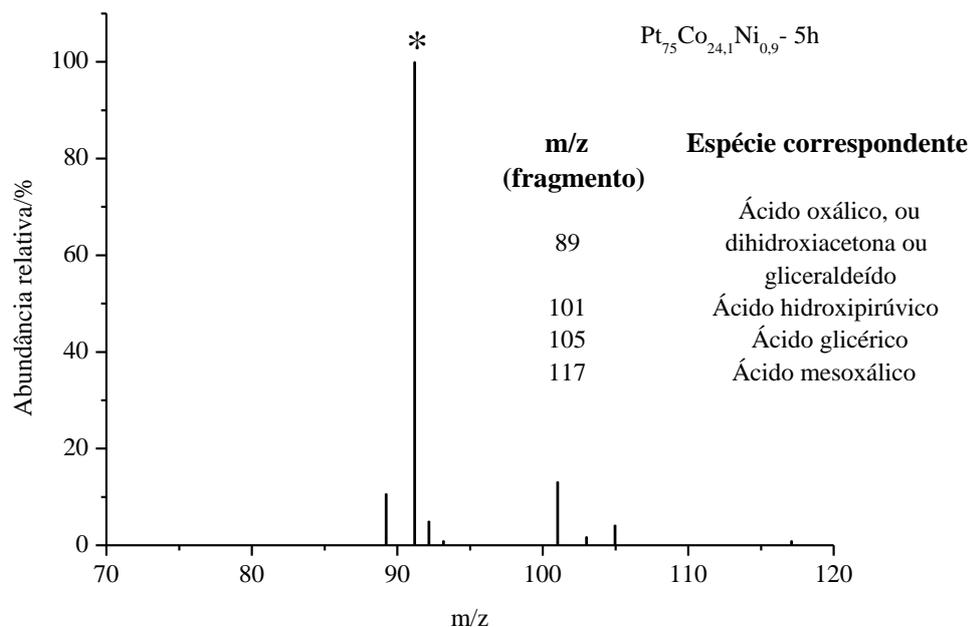


Figura 25. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ .

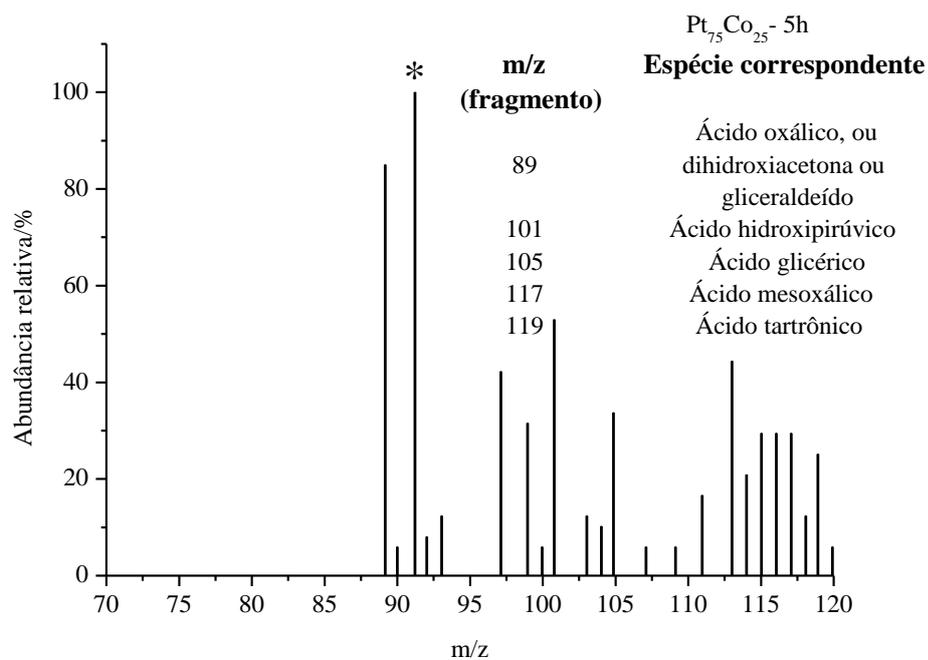


Figura 26. Espectro de massas após 5 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Co_{25}/C$ .

Tabela 5. Possíveis produtos formados durante a oxidação de glicerol, identificados através de espectrometria de massa *ex situ*.

	Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C					Pt <sub>75</sub> Co <sub>0,9</sub> Ni <sub>24,1</sub> /C					Pt <sub>75</sub> Co <sub>12,5</sub> Ni <sub>12,5</sub> /C					Pt <sub>75</sub> Co <sub>24,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> /C					Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /C				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Ácido glioxílico																									
Ácido glicólico																									
Ácido oxálico, ou dihidroxiacetona, ou gliceraldeído	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ácido hidrospirúvico									X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Ácido glicérico									X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Ácido mesoxálico									X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Ácido tartrônico																X					X				X

Observa-se que os catalisadores com maior quantidade de níquel apresentaram detecções semelhantes, no entanto, sugere-se que a pequena quantidade de cobalto presente no catalisador leva a formação de outros subprodutos após quatro horas de cronoamperometria.

Não se pode afirmar através desta análise se houve a formação de dihidroxiacetona, que é um produto de alto valor comercial, pois o valor de  $m/z$  próximo a 89 pode ser atribuído também aos fragmentos de ácido oxálico. O gliceraldeído também apresenta o mesmo valor de massa. No entanto, segundo Oliveira *et al.*, 2014, em meio alcalino esta substância é instável e tende a reagir com as espécies  $\text{OH}^-$  presentes no meio para formar ácido glicérico. Assim, provavelmente, esta detecção em aproximadamente 89 pode ser oriunda de dihidroxiacetona ou ácido oxálico.

O valor determinado próximo a 119 sobre  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$  na amostra coletada após 2 horas de análise e sobre  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  nas amostras coletada após 2 e 5 horas sobre  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  sugerem a formação de ácido tartrônico, que é uma substância de grande importância na indústria farmacêutica, podendo ser aplicada em produtos que tratam da osteoporose e obesidade, ou ainda pode ser usado em caldeiras atuando na proteção contra corrosão, entre outras aplicações. Os valores de  $m/z$  detectados em aproximadamente 117 sugerem a formação de ácido mesoxálico que também é uma substância de alto interesse para diversas aplicações (KATRYNIOK *et al.*, 2011).

Em análises de espectrometria de massas *ex situ*, Palma e colaboradores também identificaram a presença de ácido glicérico e ácido oxálico a partir da oxidação do glicerol sobre catalisadores de PdFe, PdMn e Pd suportados em carbono em meio alcalino de NaOH (PALMA *et al.*, 2014).

Como dito anteriormente, através desta análise não foi possível a distinção entre as moléculas que apresentam massa igual a 90, mas a formação de ácido hidroxipirúvico e

glicérico é indicada através da detecção de valores que correspondem as massas destas moléculas ionizadas que foram detectadas em aproximadamente 101 e 105, respectivamente. A formação de ácido glicérico, no entanto, pode ser proveniente da oxidação do glicerol e também do ataque nucleofílico ao gliceraldeído, o qual não pôde ser confirmada a formação. Estas três substâncias foram detectadas nas amostras a partir da oxidação do glicerol sobre todos os catalisadores exceto o catalisador de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C.

Não são descartadas as hipóteses de formação de outros subprodutos em potenciais distintos dos que foram analisados nesta etapa. E ainda, que estas outras substâncias intermediárias contribuam significativamente para as densidades de corrente obtidas na análise de voltametria cíclica, como observado por Martins *et al.*, 2014.

## 6 CONCLUSÃO

As análises morfológicas dos catalisadores de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ , e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  indicam a formação de materiais com boas características para aplicação como catalisadores. As análises de DRX mostraram tamanhos médios das partículas entre 2 e 4 nm, os deslocamentos das reflexões observados indicaram a formação de liga e não somente o agrupamento destes metais, enquanto que os parâmetros de rede apresentaram valores que indicam a sua deformação conforme são variadas a proporções dos metais níquel e cobalto, apontando para a inserção dos metais na rede cristalina da platina. Por outro lado, as análises de MEV mostraram a obtenção de partículas circulares e uniformes, como esperadas utilizando-se esta metodologia de preparação. A caracterização através de TEM mostrou uma estreita variação entre os tamanhos médios de partícula variando entre 4,79 e 5,1 nm, além de uma boa dispersão dos metais sobre o suporte de carbono.

As voltametrias cíclicas em meio alcalino mostraram que os catalisadores apresentam perfis característicos de materiais que têm platina como metal base, na presença do glicerol os perfis indicaram atividade destes catalisadores para a oxidação do glicerol, pois foram obtidos perfis característicos destes processos. A estabilidade dos catalisadores durante a oxidação do glicerol testada através de cronoamperometria no potencial de 0,6 V foi positiva, uma vez que não ocorreram quedas bruscas durante a maior parte do período avaliado. De maneira geral, o catalisador ternário de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$  apresentou vantagens durante os processos eletroquímicos, comparados aos binários de  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$  e também aos outros ternários  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$ .

As análises de espectrometria de massas permitiram a detecção de algumas das espécies formadas a partir da oxidação do glicerol. Sobre  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$  foi detectada

massa que sugere a formação de ácido tartrônico. A formação de ácido hidroxipirúvico, ácido glicérico e ácido mesoxálico atribuída a oxidação do glicerol sobre  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{24,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.363, p.3803-3810, 2011.
- AHMADI, R.; AMINI, M. K.; BENNETT, J. C. Pt–Co alloy nanoparticles synthesized on sulfur-modified carbon nanotubes as electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction. *Journal of Catalysis*. v. 292, p.81–89, 2012.
- ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt<sub>75</sub>M<sub>25</sub> (M=Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v.580, p.145-154, 2005.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*. v.195, p.3431–3450, 2010.
- ARTEM, L. M.; SANTOS, D. M.; DE ANDRADE, A. R.; KOKOH, K. B.; RIBEIRO, J. Development of Ternary and Quaternary Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol. *The ScientificWorld Journal*. V.2012, p. 1-5, 2012.
- BARAKAT, N. A. M.; MOTLAK, M.; ELZATAHRY, A. A.; KHALIL, K. A.; ABDELGHANI, E. A. M. Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> alloy nanoparticle-doped carbon nanofibers as effective non-precious catalyst for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.39, p.305-316, 2014.
- BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*. v.102–103, p.203–212, 2005.
- BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4 ed., v.1. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006
- CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochemistry Communications*. v.6, p. 812-815, 2004.
- CAMARA, G. A.; GOMES, J. J.; BERGAMASKI, K.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v.617, p.171–178, 2008.
- CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A. R.; KEELEY, G. P.; MAYRHOFER, K. J. J. A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media. *Journal of The Electrochemical Society*, v.161, no.12, p.H822-H830, 2014.
- CHO, Y.; KIM, O.; CHUNG, D. Y.; CHOE, H. CHO, Y. SUNG, Y. PtPdCo ternary electrocatalyst for methanol tolerant oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.154–155, p. 309–315, 2014

COLMATI JR, F. C.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E.; R. Carbon Monoxide Oxidation on Pt-Ru Electrocatalysts Supported on High Surface Area Carbon. *J. Braz. Chem. Soc.* v.13, no.4, p 474-482, 2002.

DA SILVA, M. R.; ÂNGELO, A. C. D. Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. *Química Nova.* v.33, no.10, p.2027-2031, 2010.

DAVIS, S. E.; IDE, M. S.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chemistry.* v.15, p.17-45, 2013.

DE SOUZA, E. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta.* v.147, p.483-489, 2014.

DOS SANTOS, V. P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). *Química Nova.* v.24, n. 6, p.856-863, 2001.

FASHEDEMI, O. O.; MILLER, H. A.; MARCHIONNI, A.; VIZZA, F.; OZOEMENA, K. I. Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@Fe core-shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity, *Mater. Chem. A*, v.3, p.7145-7156, 2015.

FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; CAMARA, G.A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta.* v.66, p.180-187, 2012.

FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, C.A.; MARTINS, M.E.; CAMARA, G.A. Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways. *Electrochimica Acta.* v.112, p.686-691, 2013.

FERREIRA, H. S; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova.* v.32, no.7, p.1860-1870, 2009.

FERREIRA JR, R. S.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium-Rhodium electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* v.697, p.15-20, 2013.

GAUTHIER, E.; BENZIGER, J. B. Gas management and multiphase flow in direct alcohol fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 128, p.238-247, 2014.

GERALDES, A. N; SILVA, D. F.; SILVA, J. C. M.; SOUZA, R. F. B.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SANTOS, M. C. Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium Using Pd/C, Au/C and PdAu/C Electrocatalysts Prepared by Electron Beam Irradiation. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 25, no. 5, p.831-840, 2014.

GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; SILVA, L. G. A.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; DOS SANTOS, M. C. Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v.293, p.823-830 2015.

- GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatal.* v.2, p.96-105, 2011.
- GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. *Journal of Catalysis.* v.301, p.154–161, 2013.
- GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química Nova.* v.23, p.262-266, 2000.
- HABIBI, B.; DADASHPOUR, E. Electrooxidation of 2-propanol and 2-butanol on the Pt–Ni alloy nanoparticles in acidic media. *Electrochimica Acta.* v.88, p.157– 164, 2013.
- HABIBI, E; RAZMI, H. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy.* v. 37 p.16800-16809. 2012.
- HSIEH, C.; WEI, J. LIN, J.; YANG, B. Preparation of Pt–Co nanocatalysts on carbon nanotube electrodes for direct methanol fuel cells *Diamond & Related Materials.* V.20, p.1065–1071, 2011.
- JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. *Electrochemistry Communications.* v.12, p.1129–1132, 2010.
- JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy.* v.35, p.365-372, 2010.
- KADIRGAN, F.; KANNAN, A. M.; ATILAN, T.; BEYHAN, S. OZENLER, S. S.; SUZER, S.; YÖRÜR, A. Carbon supported nanosized Pt–Pd and Pt–Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy.* v.34, p.9450-9460, 2009.
- KANDPAL, T. C; BROMAN, L. Renewable energy education: A global status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* v.3, p.300–324, 2014.
- KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J.; FONGGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry.* v.13, p.1960-1979, 2011.
- KWON, Y.; KOPER, M. T. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. *Analytical Chemistry.* v.82, p.5420-5424, 2010.
- KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental.* v.82, p.89–102, 2008.

KIM, H. J.; CHOI, S. M.; SEO, M. H.; GREEN, S.; HUBER, G. W.; KIM, W. B. Efficient electrooxidation of biomass-derived glycerol over a graphene-supported PtRu electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*. v.13, p.890–893, 2011.

LEE, S.; KIM, H. J.; CHOI, S. M.; SEO, M. H.; KIM, W. B. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 429-430, p. 39-47, 2012.

LI, G.; JIANG, L.; ZHANG, B.; JIANG, Q.; SU, D. S.; SUN, G. A highly active porous Pt-PbOx/C catalyst toward alcohol electro-oxidation in alkaline electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.38, p.12767-12773, 2013.

LIANG, Z.; ZHAO, T. Catalysts for Alcohol-Fueled Direct Oxidation Fuel Cells. RSC Publishing. p. 1-70, 2012

LOURENÇO, L. M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique. *Talanta*. v.79, p.92–96, 2009.

MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. Ethanol vs. glycerol: Understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO<sub>2</sub> on Pt nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 717-718, p.231-236, 2014.

MATHE, N. R.; SCRIBA, M. R.; COVILLE, N. J. Methanol oxidation reaction activity of microwave irradiated and heat-treated Pt/Co and Pt/Ni nanoelectrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.39, p.18871-18881, 2014.

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

MODIBEDI, R. M.; MASOMBUKA, T.; MATHE, M. K. Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.36, p.4664-4672, 2011.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. v.32, n.3. p. 639-648, 2009.

NACEF, M.; AFFOUNE, A.M. Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.36, p.4208-4219, 2011.

NETO, A. O.; DIAS R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química*. v.31, n.1, p.81-88, 2006.

NETO, A. O.; DIAS, R.; TUSI, R. M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. 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, p.87-91, 2007.

NUNES, F. de. A. Efeito Catalítico de Eletrodos de Pt/C, PtIr/C, PtW/C E PtRe/C Sobre Reação de Oxidação de Etanol e Glicerol. 2012. 70p. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologias, Universidade Federal do Maranhão. São Luís.

NUNES C. A.; GUERREIRO, M. C. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carbono ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MIR. *Química Nova*. v.36, n. 1, p.74-78, 2013.

OLIVEIRA, V; MORAIS, C; SERVAT, K; NAPPORN, T.W; TREMILIOSI-FILHO, G; KOKOH, K.B. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium- Identification of the reaction products. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v.703, p.56-62, 2013.

OJANI, R.; RAOOF, J.; GOLI, M.; VALIOLLAHI, R. Pt-Co nanostructures electrodeposited on graphene nanosheets for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*. v.264, p. 76-82, 2014.

OLIVEIRA, V; MORAIS, C; SERVAT, K; NAPPORN, T.W; TREMILIOSI-FILHO, G; KOKOH, K.B. Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. v.117, p.255-262, 2014.

PALMA, L. M.; ALMEIDA, T. S.; OLIVEIRA, V. L.; TREMILIOSO-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; DE ANDRADE, A. R.; SERVAT, A.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. Identification of chemicals resulted in selective glycerol conversion as sustainable fuel on Pd-based anode nanocatalysts. *RSC Advances*. v.4, p.64476-64483, 2014.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Química Nova*. v.35, n.2, p.367-378, 2012.

PANDAY, S.; DANIEL, B. S. S.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of nanocrystalline Co-Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties. v.323, p.2271-2280, 2011.

PARREIRA, L. S.; DA SILVA, J. C. M.; D'VILLA-SILVA, M.; SIMÕES, F. C.; GARCIA, S.; GAUBEUR, I.; CORDEIRO, M. A. L.; LEITE, E. R.; DOS SANTOS, M. C. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. *Electrochimica Acta*. v.96, p.243-252, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. 2 ed. Saunders College Publishing, 1996.

PUPO, M. M. S.; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; BUENO-LÓPEZ, A.; MENESES, C. T. EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Sn@Pt and Rh@Pt core-shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation. *J Appl Electrochem*. v.45, p.139-150, 2015.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO Jr., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.27, p.475-493, 2013.

ROSTAMI, H.; OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A. On the role of electrodeposited nanostructured Pd e Co alloy on Au for the electrocatalytic oxidation of glycerol in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.40, p.9444-9451, 2015.

SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; PUPO, M. M. S.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; AVACA, L. A. The influence of different co-catalysts in Pt-based ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v.668, p.13-25, 2012.

SARON, Clodoaldo. Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.2.2. p.16-28. 2007.

SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*. v.8, p.184-188, 2006.

SIDDHARDHA, R. S. S.; TEJA, M. S. B.; TEJKIRAN, P. J.; NTIM, S. A.; KUMAR, P. S. S.; LAKSHMINARAYANAN, V.; MITRA, S.; Ramamurthy, S. S. Ultra-low casting of Pt based nano-ink for electrooxidation of glycerol and ethylene glycol fuels in alkaline medium. *Fuel*. v.158, p.659–663, 2015.

SILVA-JUNIOR, L. C.; MAIA, G.; PASSOS, R. R.; DE SOUZA, E. A.; CAMARA, G. A.; GIZ, M.G. Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO<sub>2</sub> during ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*. v.112, p.612– 619, 2013.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.93, p.354–362, 2010.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O; FRANCO, E. G.; LINARDI, M. 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, n.4, p.648-654, 2004.

SU, L; JIA, Wenzhao; SCHEMPF, Ashley; LEI, Yu. Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Electrochemistry Communications*. v.11, p.2199-2202, 2009.

SU, Y.; XU, Q.; ZHONG, Q.; ZHANG, C.; SHI, S.; XU, C. Oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgO) promoted Au/C catalyst for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Materials Research Bulletin*. v.64, p.301-305, 2015.

SWITZER, E. E.; OLSON, T. S.; DATYE, A. K.; ATANASSOV, P.; HIBBS, M. R.; CORNELIUS, C. J. Templated Pt–Sn electrocatalysts for ethanol, methanol and CO oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*. v.54, p.989-995, 2009.

TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.27, p.118-127, 2013.

TARRÚS, X.; MONTIEL, M.; VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. Electrocatalytic oxidation of methanol on CoNi electrodeposited materials. v.39, p.6705-6713, 2014.

THEPKAEW, J.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A.; KUCERNAK, A.; WONGYAO, N. Promotional roles of Ru and Sn in mesoporous PtRu and PtRuSn catalysts toward ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.38, p.9454-9463, 2013.

VIDAKOVIĆ, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. v.52, p.5606-5613, 2007.

VILLULLAS, H. Mercedes; TICIANELLI, Edson A. GONZÁLEZ, Ernesto R. Células a combustível: Energia Limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*. n.15, p.28-34, 2002.

WANG, H; THIA, L.; LI, N.; GE, X.; Liu, Z.; WANG, X. Pd Nanoparticles on Carbon Nitride-Graphene for the Selective Electro-Oxidation of Glycerol in Alkaline Solution. *ACS Catalysis*. v.5, p. 3174-3180, 2015.

WONGYAO, N; THERDTHIANWONG, A; THERDTHIANWONG, S. Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions. *Energy Conversion and Management*. v.52, p.2676-2681, 2011.

XU, C.; HOU, J.; PANG, X.; LI, X.; ZHU, M.; TANG, B. Nanoporous PtCo and PtNi alloy ribbons for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.37, p.10489-10498, 2012.

YI, Q.; CHEN, Q. In situ preparation and high electrocatalytic activity of binary Pd-Ni nanocatalysts with low Pd-loadings. *Electrochimica Acta*. v.182, p.96-103, 2015.

YU, E. H.; WANG, X.; KREWER, U.; LI, L.; SCOTT, K. Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. *Energy & Environmental Science*. v.5, p.5668-5679, 2011.

YUAN, A. B.; XU, N. X. Electrochemical studies of the nickel electrode with cobalt modification. *Journal of Applied Electrochemistry*. v.31, p.245-250, 2001.

ZANATA, C. R.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; SOLDATI, A. L.; LANDERS, R.; CAMARA, G. A; CARVALHO, A. E.; MARINS, C. A. Rh-decorated PtIrO<sub>x</sub> nanoparticles for glycerol electrooxidation: Searching for a stable and active catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.181, p.445-455, 2016.

ZALINEEVA, A.; SEROV, A.; PADILLA, M.; MARTINEZ, U.; ARTYUSHKOVA, K.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; ATANASSOV, P. B. Glycerol electrooxidation on self-supported Pd<sub>1</sub>Sn<sub>x</sub> nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.176, p.429-435, 2015.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? *Química Nova*. v.36, n.10, p.1533-1539, 2013.

ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.119-120, p.40-48, 2012.

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.

ZHENG L.; XIONG, L.; LIU, Q.; HAN, K.; LIU, W.; LI, Y.; TAO, K.; NIU, I.; YANG, S.; XIA, J. Enhanced electrocatalytic activity for the oxidation of liquid fuels on PtSn nanoparticles. *Electrochimica Acta*. v.56, p.9860-9867, 2011.

## ANEXOS

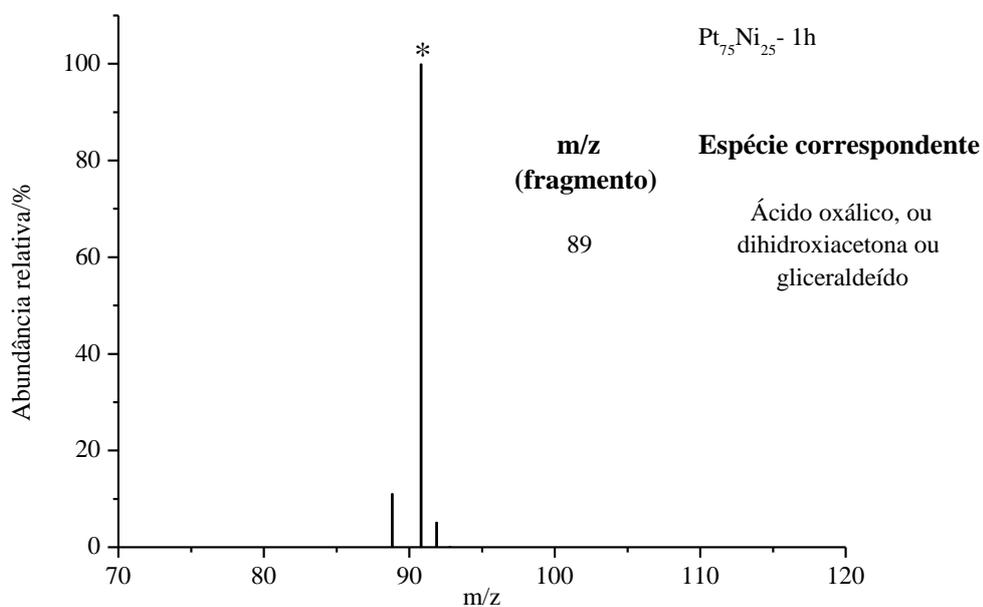


Figura 27. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C.

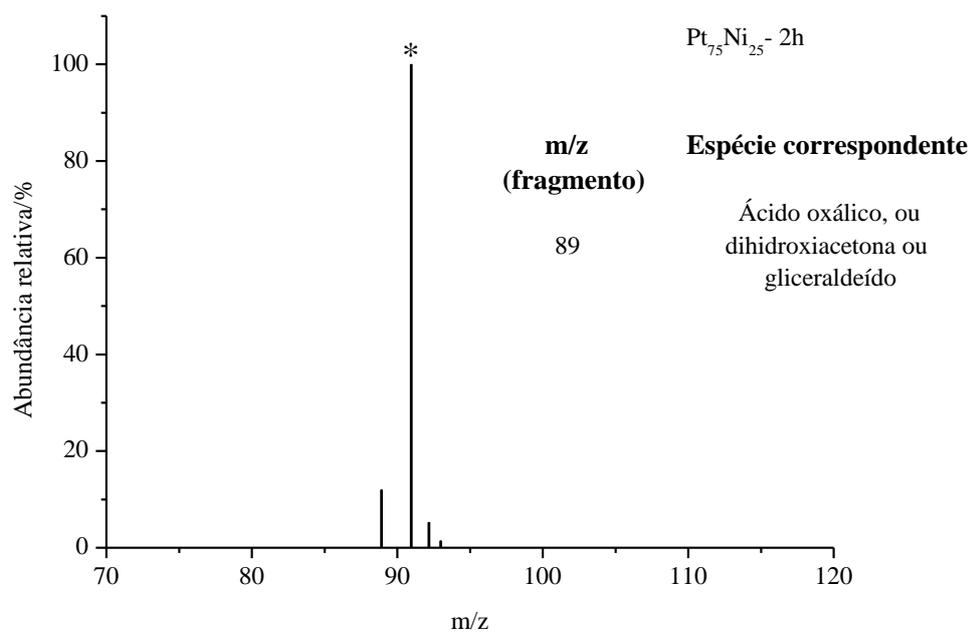


Figura 28. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C.

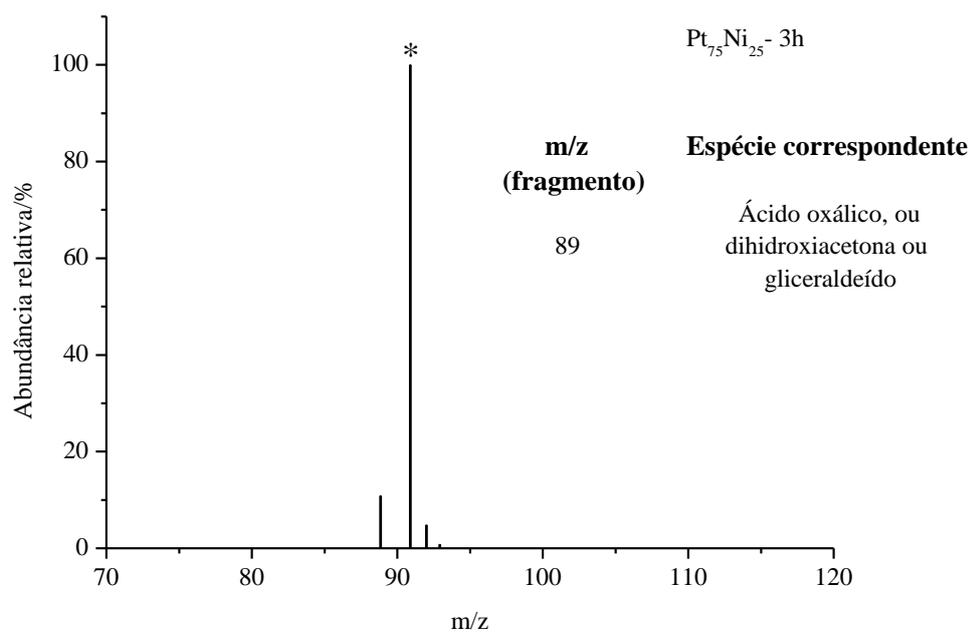


Figura 29. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C.

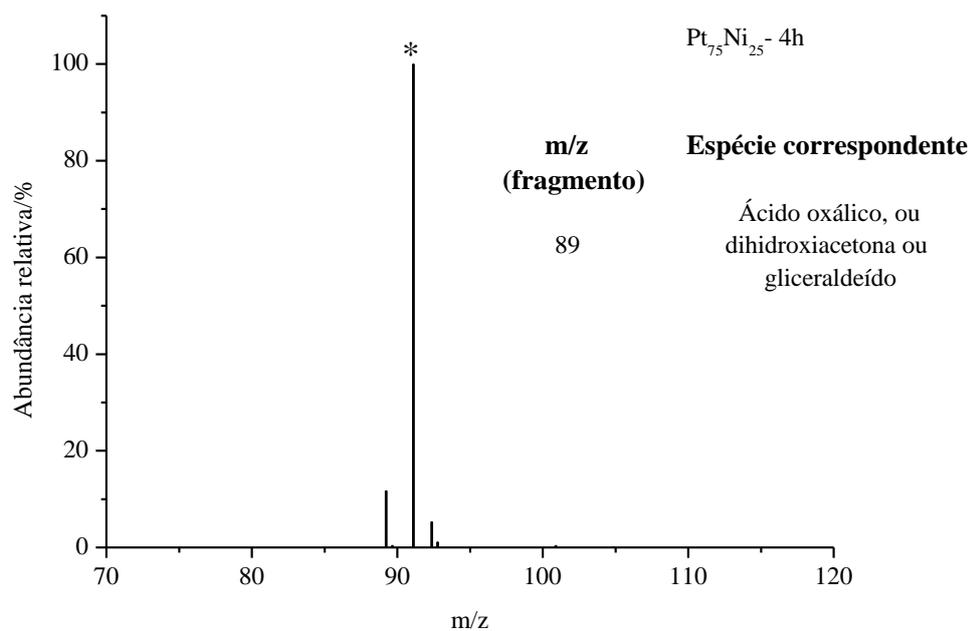


Figura 30. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C.

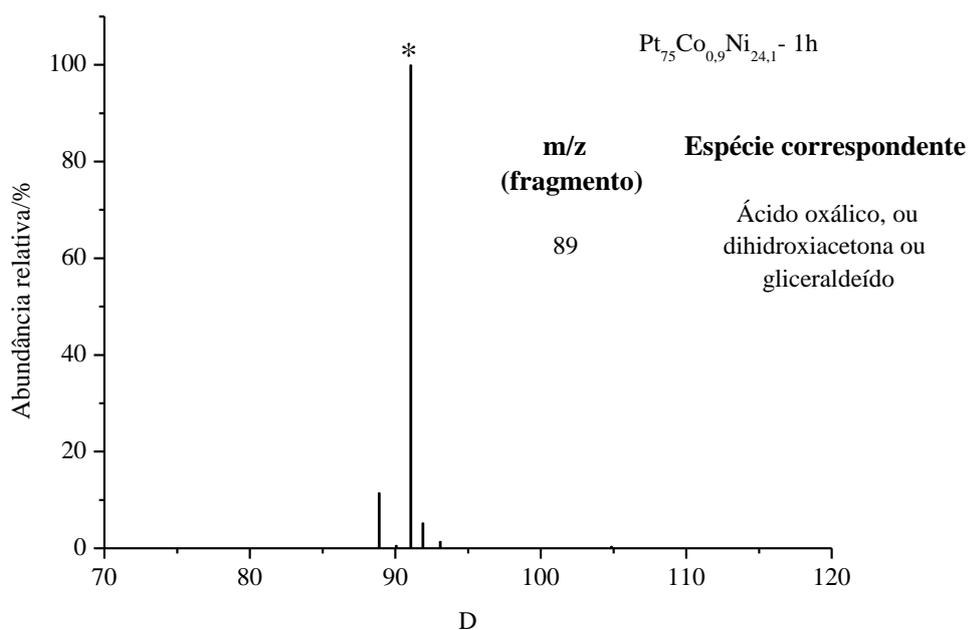


Figura 31. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C.

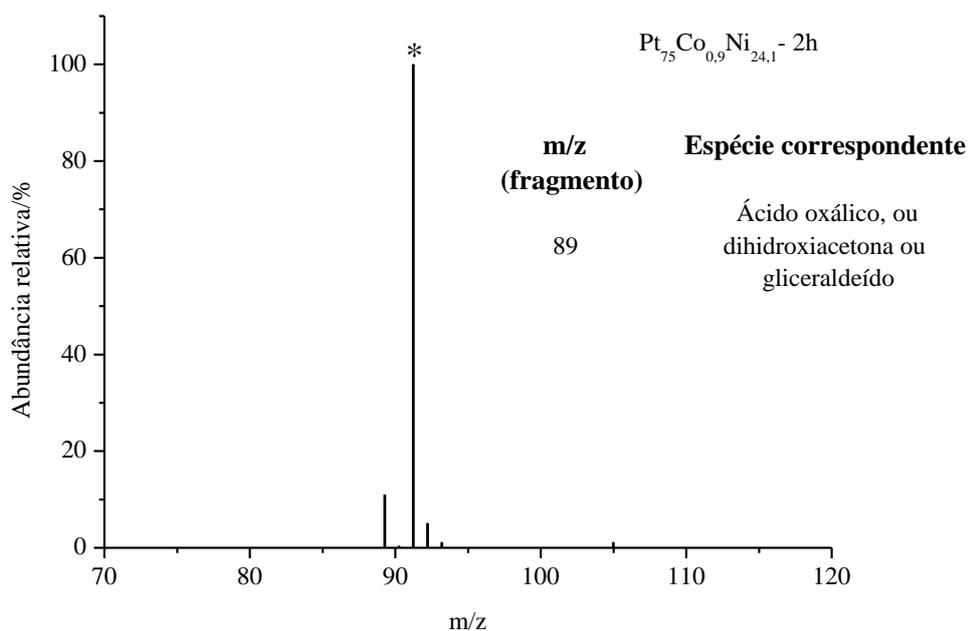


Figura 32. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C.

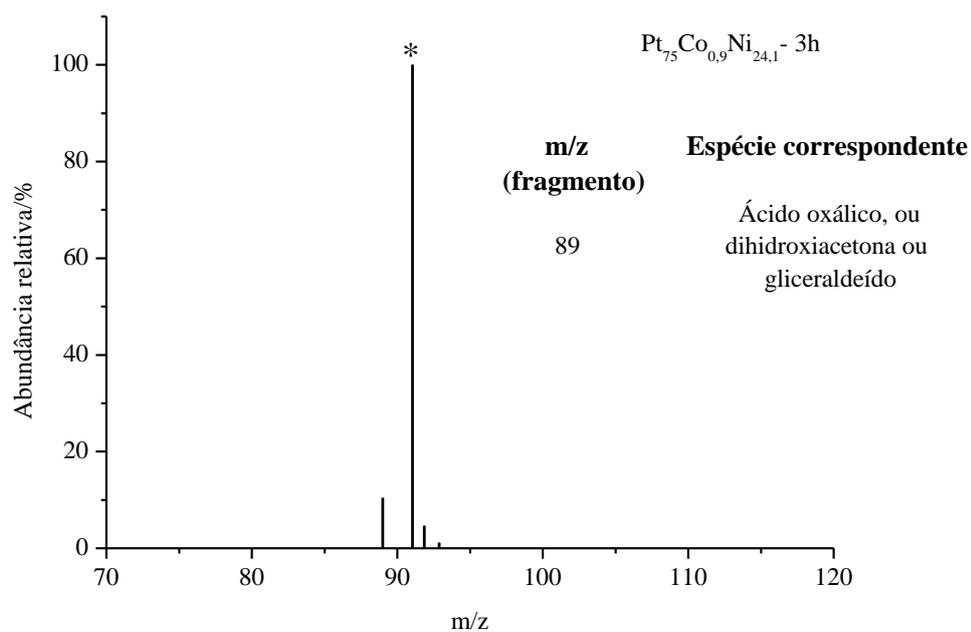


Figura 33. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C.

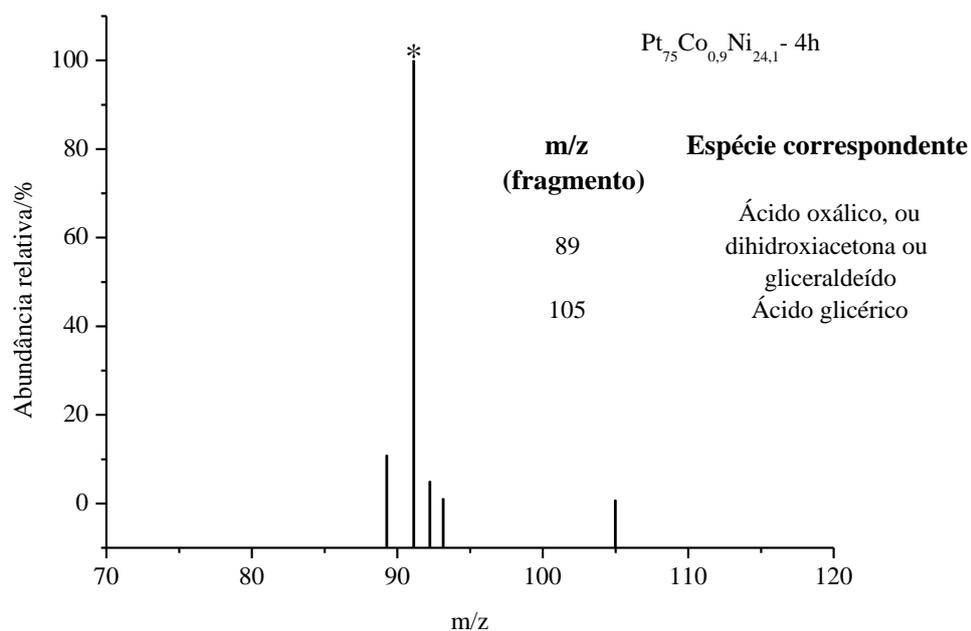


Figura 34. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>0,9</sub>Ni<sub>24,1</sub>/C

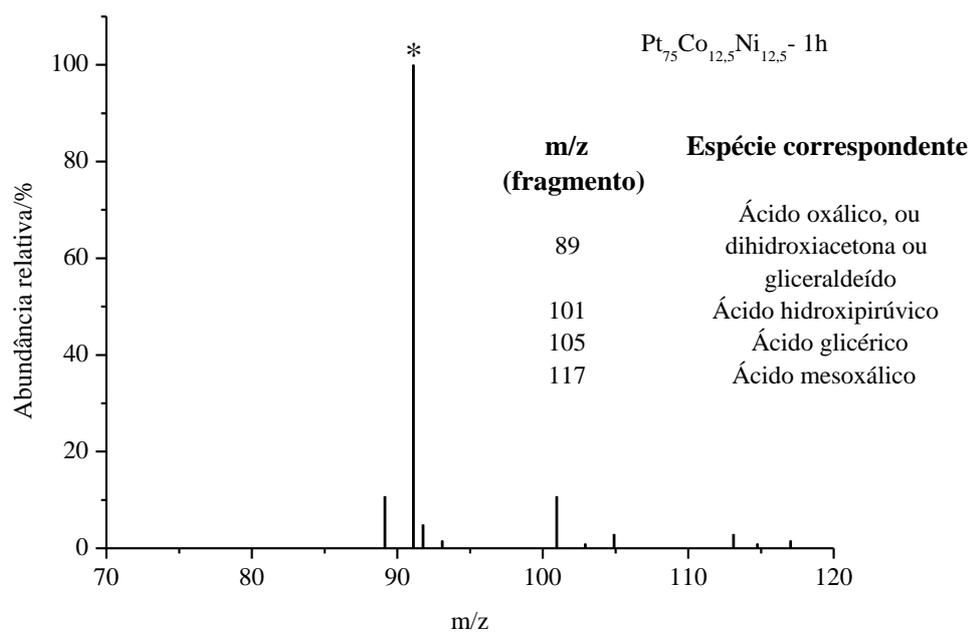


Figura 35. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C.

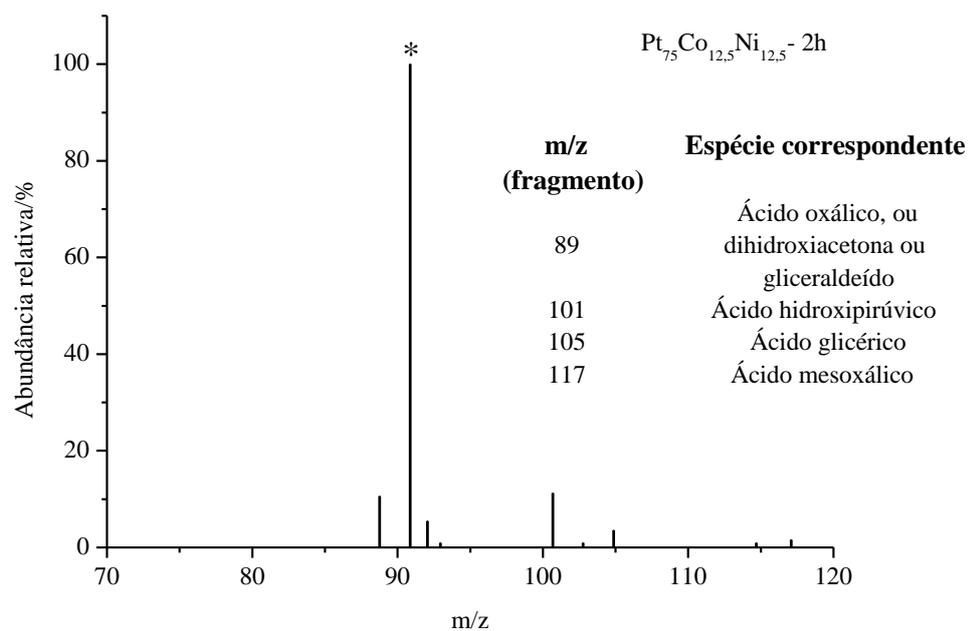


Figura 36. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C.

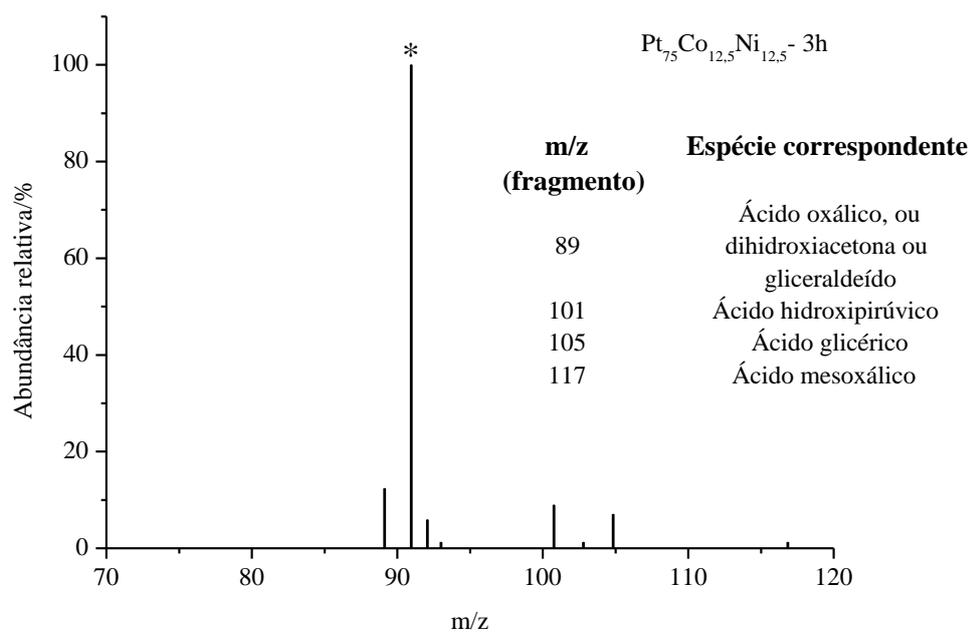


Figura 37. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C.

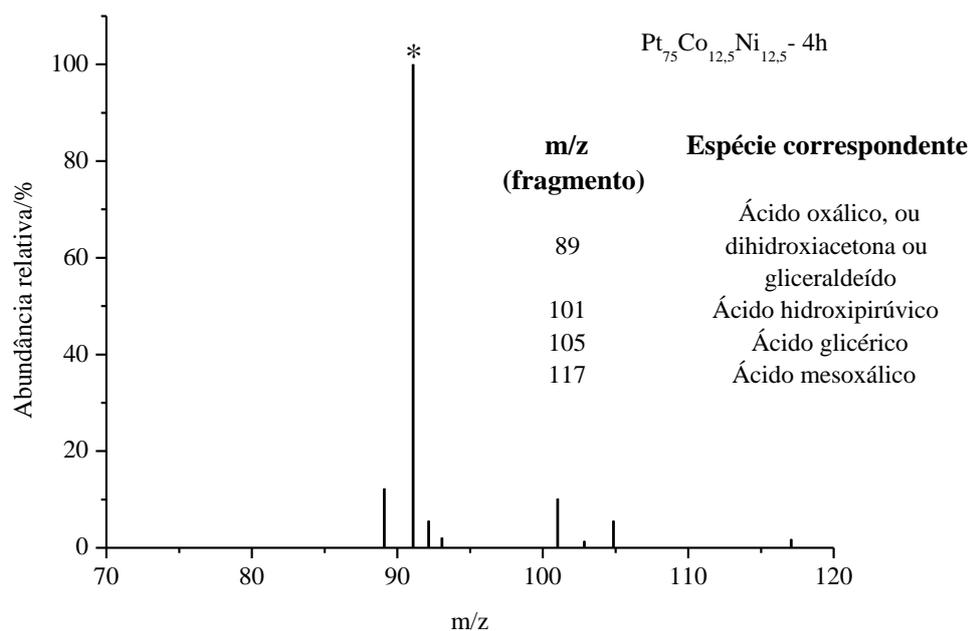


Figura 38. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>12,5</sub>Ni<sub>12,5</sub>/C.

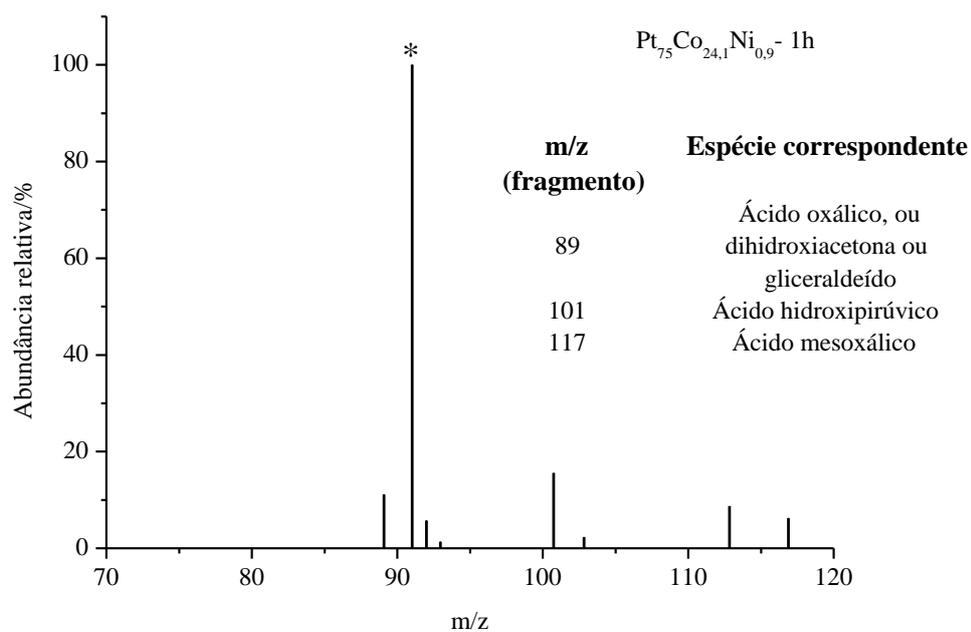


Figura 39. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ .

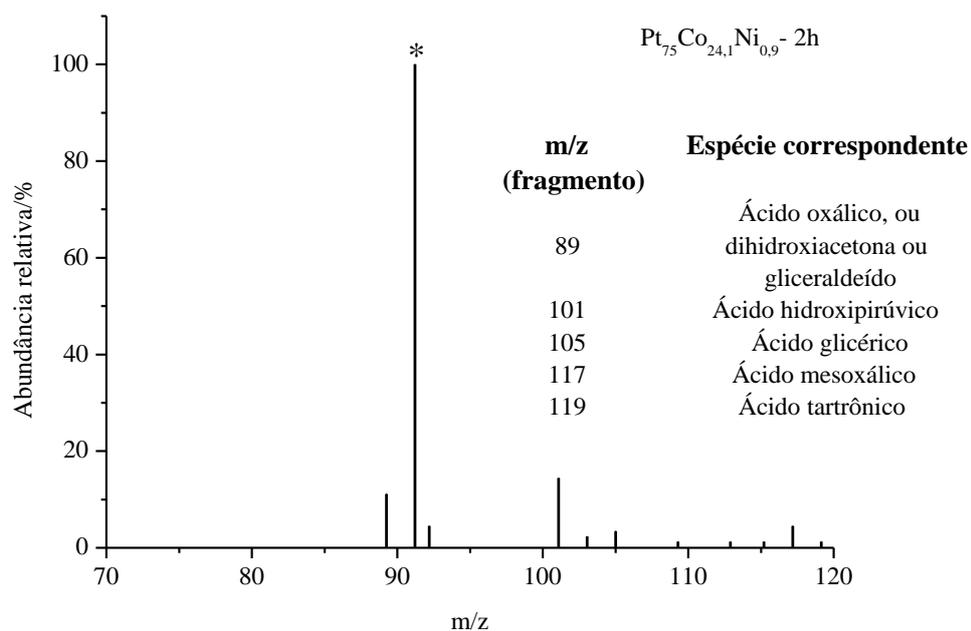


Figura 40. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ .

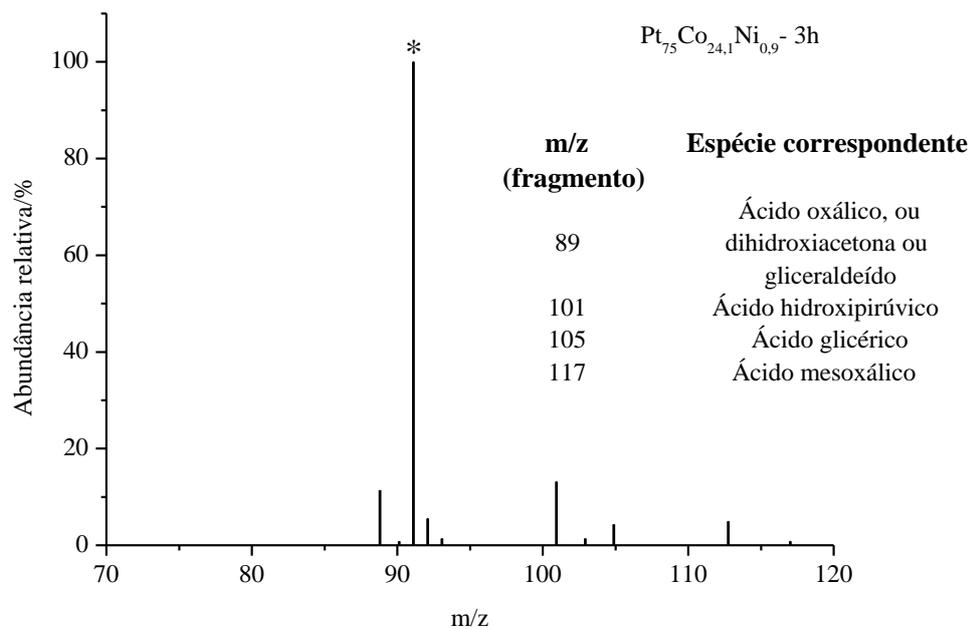


Figura 41. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ .

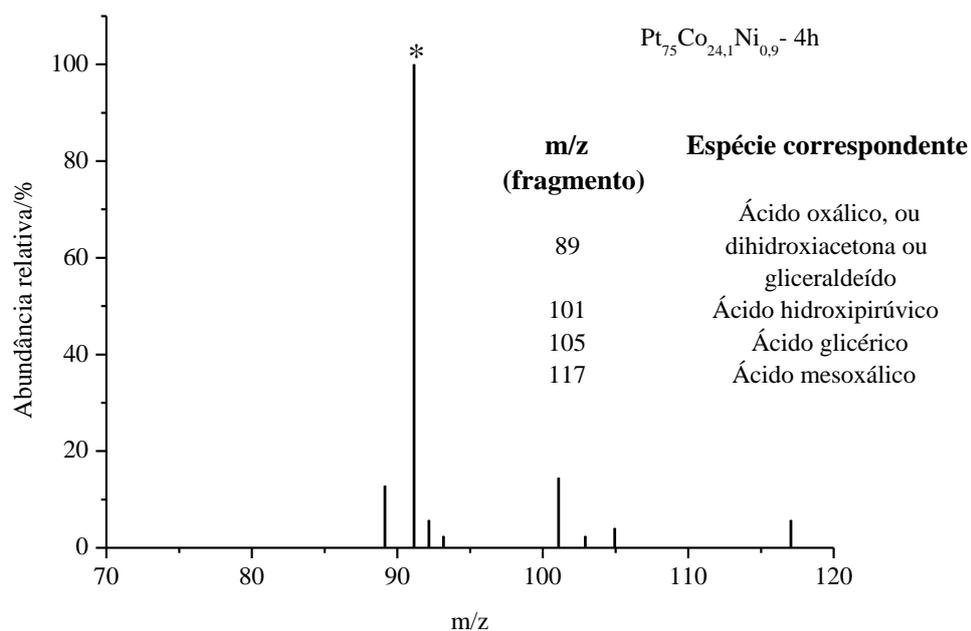


Figura 42. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre  $Pt_{75}Co_{24,1}Ni_{0,9}/C$ .

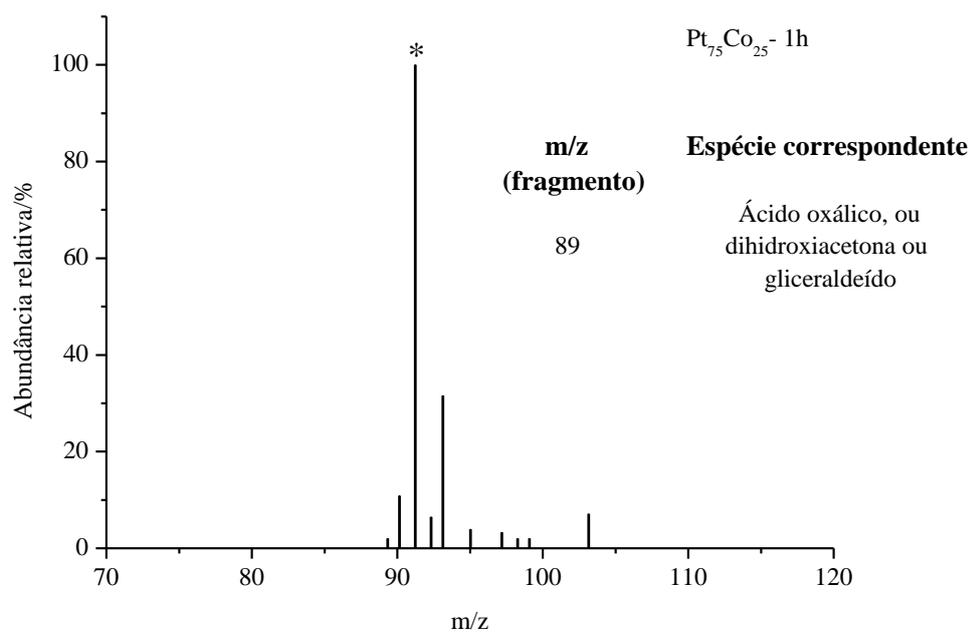


Figura 43. Espectro de massas após 1 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C.

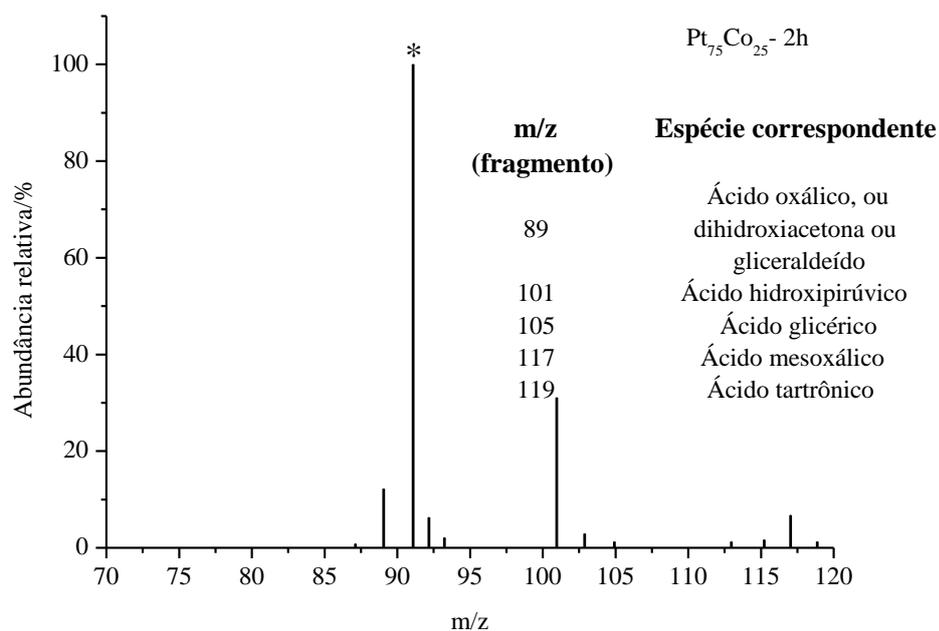


Figura 44. Espectro de massas após 2 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C.

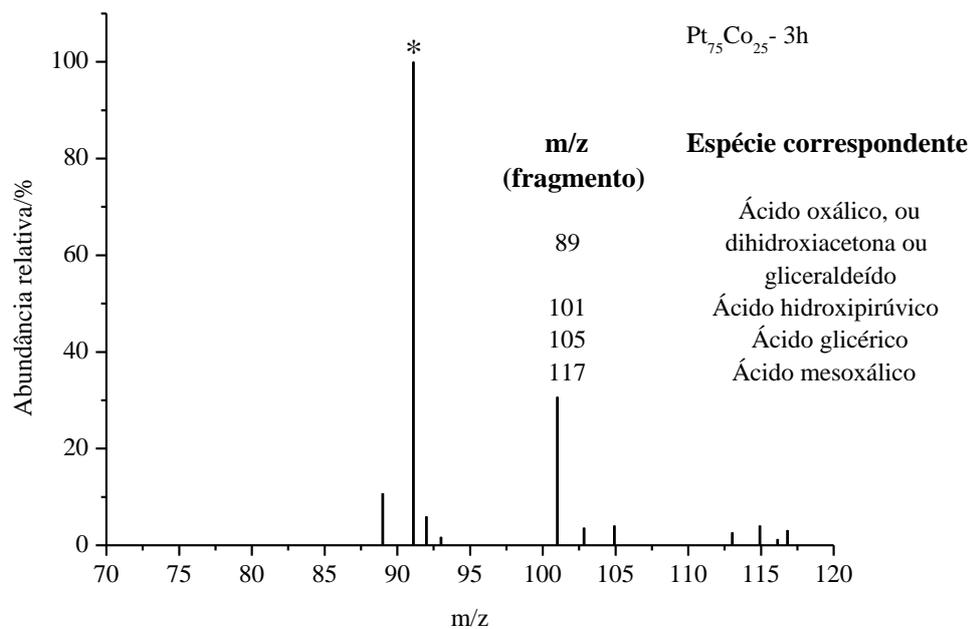


Figura 45. Espectro de massas após 3 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C.

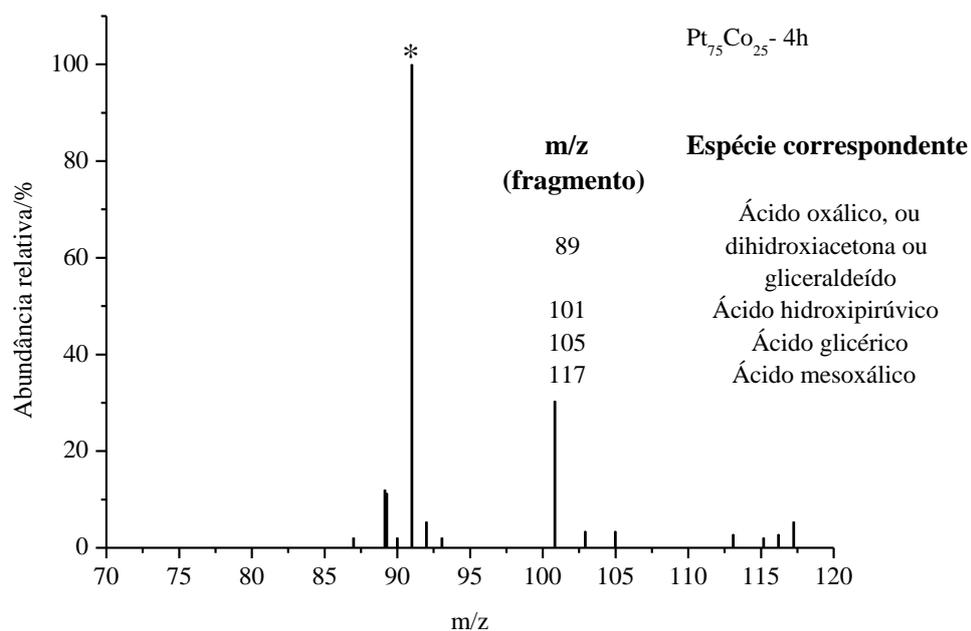


Figura 46. Espectro de massas após 4 h de oxidação do glicerol sobre Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/C.