

Universidade Estadual Paulista

Faculdade de Ciências

Bruna Rodrigues Lopes Gonçalves

**ESTUDO DA ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DO GLICEROL SOBRE AS FASES
INTERMETÁLICAS ORDENADAS PtSn e AuSn**

Bauru

2010

Bruna Rodrigues Lopes Gonçalves

**ESTUDO DA ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DO GLICEROL SOBRE AS FASES
INTERMETÁLICAS ORDENADAS PtSn e AuSn**

Trabalho de Dissertação apresentado à Universidade Estadual Paulista – Curso de Mestrado, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

Bauru

2010

Gonçalves, Bruna Rodrigues Lopes.

Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação do Glicerol sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas PtSn e AuSn / Bruna Rodrigues Lopes Gonçalves, 2010. 149f.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

1. Eletrocatalise. 2. Intermetálicos. 3. Platina. 4. Ouro 5. Glicerol 6. Células a combustível
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.

II. Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação do Glicerol sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas PtSn e AuSn

*Dedico este trabalho à minha família
pelo inesgotável apoio e carinho*

EPÍGRAFE

“...Quando nada parece ajudar, eu olho o cortador de pedras martelando sua rocha, talvez cem vezes, sem que nenhuma só rachadura apareça, no entanto, na centésima martelada, a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu parti-la, e sim todas que vieram antes...”

(Jacob Rüs)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo (AC), pela oportunidade de desenvolver este e outros trabalhos, crescimento profissional e aprendizado consolidado.

Aos meus pais, Nilva e Jair, e a minha irmã Bia, pelo carinho e apoio neste e em todos os outros projetos da minha vida e por tudo o que já realizaram por mim. Vocês são meus maiores exemplos!

Ao Marcelo, pelo incomparável auxílio durante toda a pesquisa, carinho, compreensão e principalmente por me encorajar sempre, mesmo quando as coisas pareciam tão distantes.

Aos amigos do Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais, pela troca de informações, pelas palavras amigas, pelos momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque e ao Me. Bruno Carreira Batista, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), pela concessão das medidas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR).

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Bauru, 28 de Junho de 2010.

GONÇALVES, B. R. L. **Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação do Glicerol sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas PtSn e AuSn.** 2010. 149 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2010.

RESUMO

Atualmente, as mudanças climáticas e a questão energética têm sido tema de grande interesse e discussões mundiais. Assim, um número crescente de novas tecnologias verdes tem sido propostas para transformar o modo como a energia é produzida, distribuída e consumida. Neste contexto, as células a combustível surgem como sistemas alternativos para a geração de energia elétrica. Porém, alguns desafios ainda precisam ser vencidos para sua utilização. Um dos principais desafios refere-se ao desenvolvimento de eletrocatalisadores que favoreçam a oxidação direta do combustível a CO_2 e que sejam menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários/produtos provenientes desta reação. Neste contexto, as fases intermetálicas ordenadas têm sido propostas como promissores materiais para aplicações em eletrocatalise, pois apresentam estabilidade físico-química, excelente capacidade de adsorção de combustíveis orgânicos e menor susceptibilidade ao bloqueio por intermediários e produtos de reação. O presente trabalho propõe o uso das fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn como materiais eletrocatalisadores para a reação de oxidação do glicerol, em meio ácido e alcalino. As fases intermetálicas ordenadas foram sintetizadas a partir da fusão dos metais puros em um forno a arco voltaico, sob atmosfera de argônio, e posteriormente refundidos em um forno de indução térmica. Os materiais obtidos foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX), cujos resultados mostraram que a metodologia utilizada levou a obtenção dos materiais desejados. A avaliação da atividade eletrocatalítica das fases intermetálicas PtSn e AuSn frente a reação de oxidação do glicerol em eletrólito de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} e NaOH 0,15 mol L^{-1} , foi feita empregando-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Através destes ensaios foi observado um

aumento do efeito catalítico na reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas PtSn e AuSn em eletrólito alcalino, com deslocamento do *onset potential* para valores menos positivos, e, uma densidade de corrente de pico superior em relação à Pt e Au policristalinos. Estes resultados mostram necessidade de uma menor demanda energética para que o processo de oxidação do glicerol ocorra sobre a superfície destes intermetálicos, com a formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos e uma menor susceptibilidade da ao envenenamento superficial. Porém, em eletrólito ácido este efeito sinérgico alcançado pelos intermetálicos não foi observado, tendo somente a Pt apresentado atividade para a dada reação. Experimentos de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR), foram realizados para os intermetálicos PtSn e AuSn, e, para a Pt e Au policristalinos, para a detecção dos produtos intermediários provenientes da oxidação do glicerol em meio alcalino. Através da identificação destes intermediários, foi possível sugerir um mecanismo reacional para a complexa reação de oxidação do glicerol.

Palavras-chave: Eletrocatalise, fase intermetálica, platina, ouro, glicerol, células a combustível.

Bauru, June 28, 2010.

GONÇALVES, B. R. L. Study of Electrocatalysis of the Reaction of Oxidation of Glycerol on Ordered Intermetallic Phases PtSn and AuSn. 2010. 149 f.
Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials).
UNESP, Bauru, 2010.

ABSTRACT

Currently, the climatic changes and the energy question have been subject of great interest and world-wide discussions. Thus, an increasing number of new green technologies has been proposed to transform the way as the energy is produced, distributed and consumed. In this context, the fuel cells appear as alternative systems for electric energy generation. One of the main challenges is in the electrocatalysts development that favor the direct oxidation of CO₂ fuel and that products proceeding from this reaction are less likely to the poisoning for intermediate products from this reaction. In this context, the ordered intermetallic phases have been proposed as promising materials for applications in electrocatalysis, therefore they present physicochemical stability, excellent organic fuels adsorption capacity and minor susceptibility to intermediate blocking and reaction products. In this direction, the present work considers the use of PtSn and AuSn ordered intermetallic phases as electrocatalysts material for glycerol oxidation reaction, in acid and alkaline medium. The ordered intermetallic phases have been synthesized from pure metals fusing in an electric-arc furnace, under argon atmosphere, and later melted in an induction furnace. The gotten materials have been physically characterized by X-Ray Diffraction (DRX) and Scanning Electron Microscopy with surface analysis by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (MEV-EDX) techniques, which results have shown that the used methodology led to obtaining the desired materials. The electrocatalytic activity evaluation of the PtSn and AuSn intermetallic phases facing the reaction of glycerol oxidation in electrolyte 0,15 H₂SO₄ mol L⁻¹ and 0,15 NaOH mol L⁻¹, was made using the cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. Through these assays, a catalytic effect increase in the glycerol oxidation reaction PtSn and AuSn intermetallic phases in alkaline electrolyte was observed, with displacement of onset potential for minor positive

values, and, a chain density of superior peak in relation to the Pt and Au polycrystallines. These results show the necessity of a minor energy demand so that the process of glycerol oxidation occurs on the surface of these intermetallics, with the formation of oxygen species in less positive potentials and a minor susceptibility to superficial poisoning. However, this synergetic effect reached by intermetallics was not observed in electrolyte acid, only having Pt presented activity for the given reaction. In situ Fourier Transformed Infrared Spectroscopy Infra-red ray Spectroscopy with Transformed of Fourier in situ (FTIR) experiments have been carried through for PtSn and AuSn intermetallics, and, for the Pt and Au polycrystallines, for the detection of intermediate products proceeding from glycerol oxidation by alkaline. Through the identification of these intermediate, it was possible to suggest a reacional mechanism for the complex reaction of glycerol oxidation.

Keywords: Electrocatalysis, intermetallic phase, platinum, gold, glycerol, fuel cells.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Projeção da demanda energética e suprimento de combustíveis fósseis (Adaptado de BARBIR, et al., 2005).	8
Figura 2: Fluxograma da produção do biodiesel.	23
Figura 3: Produção mundial de etanol (www.biodieselbr.com.br).	24
Figura 4: Regiões brasileiras e suas principais matérias-primas para a produção de biodiesel.	24
Figura 5: Distribuição das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2008 (ANP, 2009).	27
Figura 6: Tipos de células a combustível, suas respectivas reações e temperaturas de operação (BARBIR, et al., 2005).	33
Figura 7: Fórmula estrutural da molécula de glicerol.	35
Figura 8: Principais produtos intermediários que podem ser formados a partir da reação de oxidação do glicerol.	37
Figura 9: Representação esquemática do monóxido de carbono adsorvido de forma linear, em ponte e triplamente coordenado (<i>three-fold hollow sites</i>) respectivamente, sobre superfície de Pt.	39
Figura 10: Diagrama de Fases para PtSn e AuSn (MASSALSKI, 1990).	41
Figura 11: Preços dos metais nobres comumente utilizados como eletrocatalisadores, no período de 1996 a 2004 (THOMPSON, 2004).	43
Figura 12: Difractogramas dos intermetálicos (a) AuSn e (b) PtSn, obtidos a partir do método do pó. Registro da média de três varreduras sucessivas.	58
Figura 13: Estruturas cristalinas da (a) Pt e (b) Au e das fases intermetálicas (c) PtSn e (d) AuSn.	60
Figura 14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os intermetálicos (a) AuSn e (b) PtSn.	62
Figura 15: Representação da confecção dos eletrodos das fases intermetálicas.	64
Figura 16: Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.	65
Figura 17: Esquema de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.	70

Figura 18: Célula espectroeletroquímica utilizada para os ensaios de FTIR *in situ* (IWASITA e NART,1997). _____ 72

Figura 19: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de NaOH 0,15 mol L⁻¹, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Varredura anódica (—▶), varredura catódica (.....▶). _____ 75

Figura 20: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Varredura anódica (—▶) varredura catódica, (.....▶). _____ 79

Figura 21: Curva de calibração obtida a partir dos ensaios de espectrofotometria de absorção atômica. _____ 83

Figura 22: Voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ a 100 mV/s, com a região da carga de oxidação de hidrogênio (Q_H), utilizada para os cálculos em destaque. _____ 84

Figura 23: Espectros de FTIR do intermetálico PtSb medido em H₂SO₄ 0,15M, com monóxido de carbono adsorvido, em vários potenciais (NICOLAI, 2006). _____ 85

Figura 24: Voltamograma cíclico do Au policristalino em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ a 50 mV/s, com a região da carga de oxidação de óxidos (Q_O), utilizada para os cálculos, em destaque. _____ 87

Figura 25: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de C₃H₅(OH)₃ + NaOH 0,15 mol L⁻¹, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Varredura anódica (—▶), varredura catódica (.....▶). _____ 90

Figura 26: Etapa da desidrogenação do glicerol sobre eletrodo de Au (Adaptado de AVRAMOV-IVIC et al., 1991). _____ 95

Figura 27: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de C₃H₅(OH)₃ + H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Varredura anódica (—▶), varredura catódica (.....▶). _____ 100

Figura 28: Cronoamperogramas da (a) Pt policristalina e (b) do intermetálico PtSn nos potenciais de 0,6 V, 0,7 V, 0,8 V e 0,9 V, em solução de C₃H₅(OH)₃+ NaOH 0,15 mol L⁻¹. _____ 105

Figura 29: Cronoamperogramas do (a) Au policristalino e (b) do intermetálico AuSn nos potenciais de 0,9 V, 1,0 V, 1,1 V e 1,2 V, em solução de C₃H₅(OH)₃+ NaOH 0,15 mol L⁻¹. _____ 107

Figura 30: Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (—), $v=20$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e a densidade de corrente, medida em 600 s, a partir dos cronoamperogramas (—■—) para (a) Pt (b) Au policristalinos e os intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. _____ 109

Figura 31: Espectros de FTIR in situ obtidos durante a oxidação do glicerol sobre (a) Pt policristalina e o intermetálico (b) PtSn, obtidos em uma série de saltos de potenciais, em solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Resolução 8 cm^{-1} , 64 varreduras e espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$ _____ 113

Figura 32: Gráficos da dependência do potencial vs. intensidade das bandas de CO_{ads} (linear e ponte) e CO_2 obtidas a partir dos espectros de FTIR in situ, durante a oxidação do glicerol em NaOH, sobre (a) Pt policristalina e o intermetálico (b) PtSn. _____ 120

Figura 33: Espectros de FTIR in situ obtidos durante a oxidação do glicerol sobre (a) Au policristalino e o intermetálico (b) AuSn, obtidos em uma série de saltos de potenciais, em solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Resolução 8 cm^{-1} , 64 varreduras e espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$. _____ 123

Figura 34: Esquema do possível mecanismo reacional para a reação de oxidação do glicerol sobre a Pt policristalina e o intermetálico PtSn, onde setas (—►) representam intermediários identificados através da técnica de FTIR, e setas pontilhadas (.....►) correspondem a possíveis progressos da reação. _____ 129

Figura 35: Esquema do possível mecanismo reacional para a reação de oxidação do glicerol sobre o Au policristalino, onde setas (—►) representam intermediários identificados através da técnica de FTIR, e setas pontilhadas (.....►) correspondem a possíveis progressos da reação. _____ 131

Figura 36: Esquema do possível mecanismo reacional para a reação de oxidação do glicerol sobre o intermetálico AuSn, onde setas (—►) representam intermediários identificados através da técnica de FTIR, e setas pontilhadas (.....►) correspondem a possíveis progressos da reação. _____ 132

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C (PAGLIARO et al., 2008).
_____ 28
- Tabela 2: Distribuição do consumo mundial de glicerol (JOHNSON e TACONI, 2007).
_____ 29
- Tabela 3: Parâmetros cristalográficos, referentes a cada material, obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos intermetálicos com os dados da literatura. ____ 59
- Tabela 4: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos intermetálicos.
_____ 63
- Tabela 5: Resultado da análise quantitativa de Espectroscopia de Absorção Atômica.
_____ 82
- Tabela 6: Rugosidade obtida para a superfície dos intermetálicos a partir da técnica de STM. _____ 86
- Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do glicerol obtidos por voltametria cíclica (20° ciclo da varredura anódica), sobre a superfície da Pt e Au policristalinos e dos intermetálicos PtSn e AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$. _____ 96
- Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da oxidação do glicerol através da técnica de cronoamperometria sobre a superfície da Pt e Au policristalinos e dos intermetálicos PtSn e AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$. ____ 109
- Tabela 9: Principais bandas observadas nos espectros obtidos por FTIR, para a oxidação do glicerol sobre a superfície da Pt policristalina e do intermetálico PtSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$. _____ 118
- Tabela 10: Principais bandas observadas nos espectros obtidos por FTIR, AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$. _____ 126

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC – Célula a Combustível Alcalina

ANP – Agência Nacional do Petróleo

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

DAFC – Célula a Combustível de Álcool Direto

DGFC – Célula a Combustível de Glicerol Direto

DRX – Difração de Raios – X

EDX – Energia Dispersiva de Raios – X

EMIRS – Espectroscopia de Infravermelho por Modulação Eletroquímica

E_p – Potencial de Corrente Máxima de Oxidação

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GC – Carbono Vítreo

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance

ITO – Óxido de Estanho Dopado com Índio

j_a – Corrente de Pico Anódico

j_c – Corrente de Pico Catódico

j_p – Densidade de Corrente Máxima de Oxidação

MCFC – Célula a Combustível de Mistura de Carbonatos Fundidos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBB – National Biodiesel Board

OP – Onset Potential

PROÁLCOOL – Programa Brasileiro de Álcool

PROBIODIESEL – Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel

PAFC – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

PEMFC – Célula a Combustível de Membrana Condutora de Prótons

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

Q_o – Densidade de Carga

RDE – Eletrodo de Disco Rotatório

SOFC – Célula a Combustível de Óxidos Sólidos

STM – Microscopia Eletrônica de Tunelamento

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios – X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	O CENÁRIO ENERGÉTICO MUNDIAL	18
1.2	BIODIESEL	19
1.2.1	MATÉRIAS- PRIMAS E PRODUÇÃO	19
1.2.2	PANORAMA DO BIODIESEL NO BRASIL	23
1.3	GLICEROL: O VILÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	27
1.4	GLICEROL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	30
1.4.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	30
1.4.2	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL DIRETO (DGFC)	34
1.5	ELETRCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL	36
1.6	FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS	40
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	44
2.1	GLICEROL	44
2.2	ELETRODOS INTERMETÁLICOS	49
3	OBJETIVO	55
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	56
4.1	SÍNTESE DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS	56
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS	57
4.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	57
4.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	61
4.3	CONFECÇÃO DOS ELETRODOS INTERMETÁLICOS	63
4.4	CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS	64
4.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS	65
4.5.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA	65
4.5.2	CRONOAMPEROMETRIA	67

4.5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) _	68
4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA _____	73
4.6.1 MEIO ALCALINO _____	73
4.6.2 MEIO ÁCIDO _____	77
4.7 ABSORÇÃO ATÔMICA _____	81
4.8 CÁLCULO DA ÁREA ELETROQUÍMICAMENTE ATIVA _____	83
4.8.1 PLATINA POLICRISTALINA _____	83
4.8.2 FASE INTERMETÁLICA PTSn _____	84
4.8.3 OURO POLICRISTALINO _____	86
4.8.4 FASE INTERMETÁLICA AUSn _____	87
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	88
5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA _____	88
5.1.1 MEIO ALCALINO _____	88
5.1.2 MEIO ÁCIDO _____	98
5.2 CRONOAMPEROMETRIA _____	103
5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) _	110
6 CONCLUSÃO _____	133
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	135

1 INTRODUÇÃO

1.1 O CENÁRIO ENERGÉTICO MUNDIAL

Com exceção da hidroeletricidade e da energia nuclear a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural (SCHUCHARDT et al., 2008). Entretanto, estes combustíveis fósseis são altamente poluidores, contribuindo significativamente com o aquecimento global. Além disso, tais combustíveis são utilizados de forma indiscriminada e podem se esgotar dentro dos próximos 100 anos (CAMPBELL et al., 1998), já que a demanda energética mundial se eleva ano após ano devido ao contínuo aumento populacional, a Figura 1 mostra a lacuna existente entre a demanda energética mundial e disponibilidade de combustíveis fósseis à medida que avançamos no tempo.

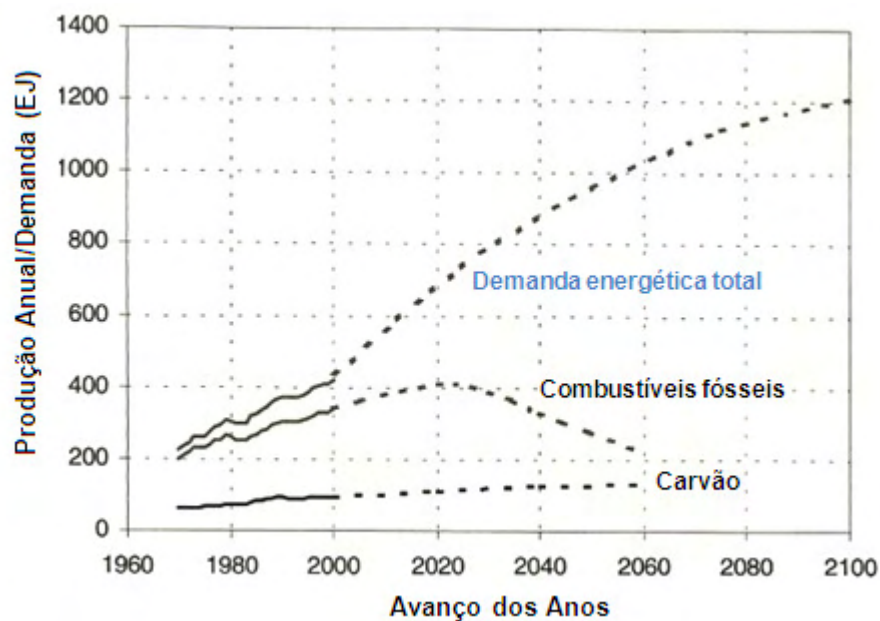


Figura 1: Projeção da demanda energética e suprimento de combustíveis fósseis. (BARBIR, et al., 2005).

Assim, atualmente, visando garantir a sustentabilidade do desenvolvimento global, o mundo está cada vez mais preocupado em praticar políticas eficazes de proteção ao meio ambiente, ainda mais quando o assunto em pauta é a produção de energia. Nesta perspectiva, há um grande interesse mundial na intensificação e aprimoramento na pesquisa de tecnologias de fontes alternativas e renováveis de produção energética. Neste sentido, a busca intensiva por combustíveis alternativos aos fósseis tem estimulado o mercado de combustíveis derivados da biomassa, os chamados biocombustíveis. Biocombustíveis são geralmente considerados muito atrativos, pois promove sustentabilidade, redução de gases que provocam efeito estufa e desenvolvimento regional, social e agrícola (DEMIRBAS, 2007). Dentre os biocombustíveis, o biodiesel é atualmente uma das mais promissoras fontes para suprir a demanda energética mundial (BASHA et al., 2008), pois além de biodegradável tem maior conteúdo de oxigênio do que o diesel proveniente do petróleo, o que faz com que haja uma redução na emissão de material particulado, monóxido de carbono, enxofre, poliaromáticos, hidrocarbonetos, e fumaça (ZULLAIKAH et al., 2004). Desta forma, o biodiesel representa uma expressiva evolução na tentativa da substituição do óleo diesel por derivados da biomassa.

1.2 BIODIESEL

1.2.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUÇÃO

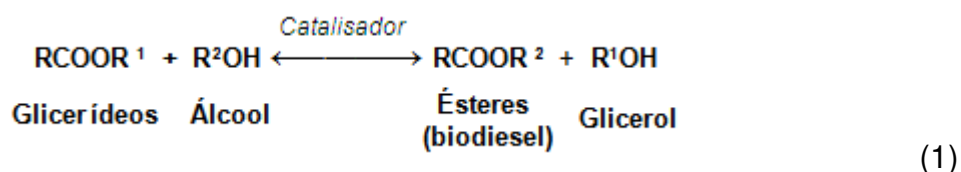
O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos que foram usados em frituras, e até microalgas.

As fontes agrícolas que apresentam potencial para a extração de óleos vegetais são inúmeras, dentre elas as culturas de soja (DIASAKOU et al., 1998; DI SERIO et al., 2006; YIN et al., 2008), algodão (KESKIN et al., 2008), milho (NOUREDDINI et al., 2009), girassol (GEORGOGIANNI et al., 2008; JORDANOV et al., 2007), babaçu (LIMA et al., 2007), mamona (MENEGETTI et al., 2006), linhaça (DEMIRBAS, 2009), canola (D'CRUZ, et al., 2007), farelo de arroz (YI-HSU et al., 2005), óleo de palma (DARNOKO et al., 2000) e pinhão manso (ACHTEN et al., 2008), tem sido largamente pesquisadas e empregadas na fabricação do biodiesel. Entre as gorduras animais destacam-se o sebo bovino (MA et al., 1998), ovino e galináceo (BHATTI et al., 2008), óleo de peixes (LIN et al., 2009) e banha de porco (DIAS et al., 2008). Óleo residual de fritura (KULKARNI et al., 2006; WANG et al., 2006) e o óleo extraído de microalgas (DEMIRBAS, 2009; GOUVEIA et al., 2009) são fontes lipídicas economicamente muito vantajosas que podem ser potencialmente inseridas como matérias primas no mercado de biodiesel.

Geralmente, fatores como a geografia, o clima e a economia local determinam quais óleos apresentam maior interesse e melhor potencial para ser empregado na produção do biodiesel (KNOTHE et al., 2006). Entretanto, há um grande obstáculo na aplicação direta tanto de óleos vegetais como animais devido à elevada viscosidade inerente destes, que é cerca de dez vezes maior que a viscosidade do diesel proveniente do petróleo, o que implica em possíveis problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta. Este problema tem sido resolvido através de quatro técnicas principais: diluição, microemulsificação, pirólise e transesterificação (SCHWAB et al., 1987). Dentre essas alternativas, a transesterificação é o método mais comumente utilizado, visto

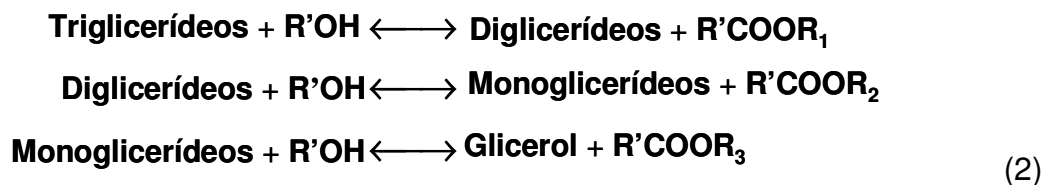
que o processo é relativamente simples e o único que gera biodiesel como um dos produtos finais (KNOTHE et al., 2006).

A reação de transesterificação ou alcoólise ocorre a partir de óleos vegetais ou gorduras animais que estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com álcoois de cadeia curta, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (MEHER et al., 2004). Este processo é amplamente usado para a produção do biodiesel e sua equação geral está representada a seguir:



Os álcoois freqüentemente empregados no processo de transesterificação são o metanol, etanol, propanol, butanol e amil álcool. O metanol é o mais utilizado, por apresentar um baixo custo e propriedades físico-químicas vantajosas, tais como polaridade e cadeia curta (MA et al., 1999). Porém, em alguns países como o Brasil o etanol é o álcool mais usado, pois este é produzido em larga escala para ser utilizado como combustível, além de ser um produto obtido através de biomassa e, desta maneira, o processo torna-se limpo e rentável. Já os catalisadores empregados neste processo podem ser ácidos, alcalinos, metálicos ou biológicos. Porém, os catalisadores alcalinos são os mais utilizados, visto que a reação ocorre de maneira mais rápida na presença destes, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (FERRARI et al., 2005).

De forma geral, o processo global de transesterificação é normalmente uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, de acordo com as equações mostradas abaixo:



A primeira consiste na conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, em seguida ocorre a conversão destes diglicerídeos em monoglicerídeos e na última etapa ocorre a formação de glicerina a partir dos monoglicerídeos, em todas estas reações são produzidos ésteres, e a relação estequiométrica entre álcool e óleo é de 3:1 (MARCHETTI et al., 2007).

O glicerol e os ésteres obtidos nesta última etapa formam uma massa líquida de duas fases, que são separados por decantação ou centrifugação. A fase superior com menor densidade contém os ésteres, e a fase inferior é composta de glicerol e impurezas. A Figura 2 apresenta o fluxograma de produção do biodiesel.

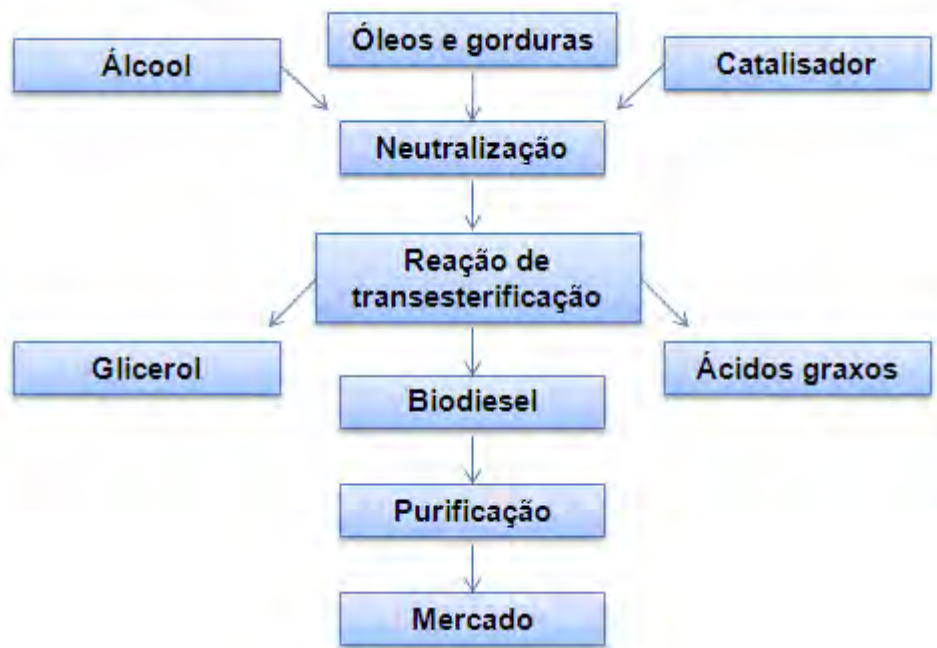


Figura 2: Fluxograma da produção do biodiesel.

1.2.2 PANORAMA DO BODIESEL NO BRASIL

Em 1975, foi criado o Programa Brasileiro de Álcool (PROÁLCOOL), com o intuito de reduzir a importação do petróleo pela produção nacional de etanol combustível proveniente da cana-de-açúcar. O Programa proporcionou benefícios ambientais, econômicos e sociais ao país, e tornou-se um dos mais importantes programas de energia da biomassa do mundo (GOLDEMBERG et al., 2004), fazendo com que o Brasil ocupasse posição de grande destaque no cenário mundial de biocombustíveis. Atualmente, 34 anos após a instauração do PROÁLCOOL, o Brasil se mantém entre os gigantes na produção de bioenergia, como podemos visualizar na Figura 3, que compara a produção de etanol em diferentes países, e mostra a hegemonia brasileira (www.biodieselbr.com.br).

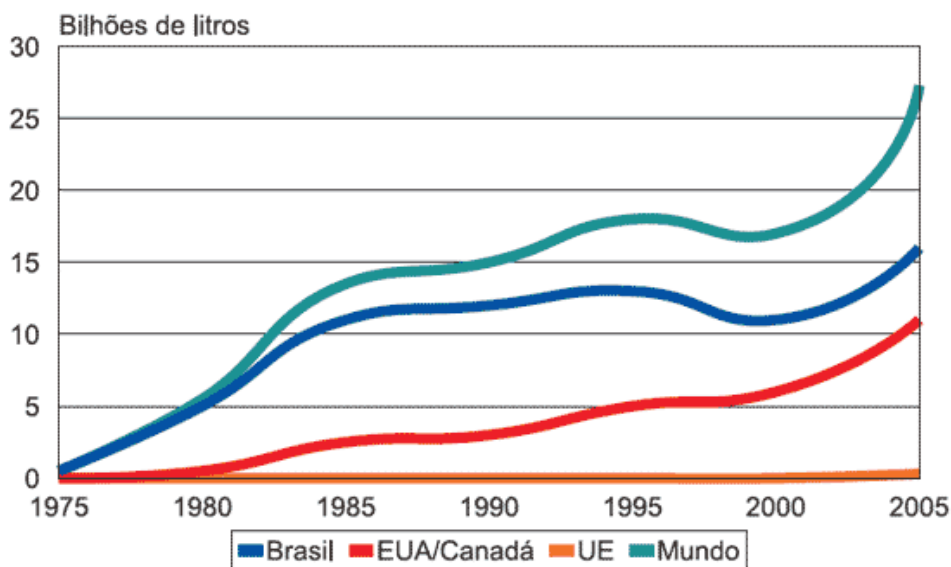


Figura 3: Produção mundial de etanol (www.biodieselbr.com.br).

Esta elevada produção é reflexo do pioneirismo brasileiro aliado ao elevado potencial nacional em produtividade agrícola, já que o país dispõe de extensa faixa territorial, clima e solo propício, e detêm cerca de 20% de toda a biodiversidade mundial (DA SILVA et al., 2001). Esta grande biodiversidade e vocação agrícola geram uma elevada diversidade em produtividade de oleaginosas, que vem sendo utilizadas largamente para a fabricação de biodiesel. Existe uma gama muito grande de matérias-primas nacionais com potencial para a produção de biodiesel, porém as mais empregadas atualmente são as culturas de soja, canola, algodão, babaçu, girassol, mamona e palma. Além do cultivo de várias oleaginosas, o Brasil possui o segundo maior rebanho de bovinos do mundo, produzindo atualmente aproximadamente 900.000 t/ano de sebo, o que representa uma excelente fonte de biodiesel, já que seu aproveitamento é praticamente total e o custo é relativamente baixo (SAUER et al., 2006). Cada região brasileira apresenta menor ou maior propensão à determinada cultura de oleaginosa ou à pecuária, neste sentido a

Figura 4 assinala as cinco regiões brasileiras e as principais matérias-primas fornecidas para a indústria do biodiesel, inerente a cada uma delas.

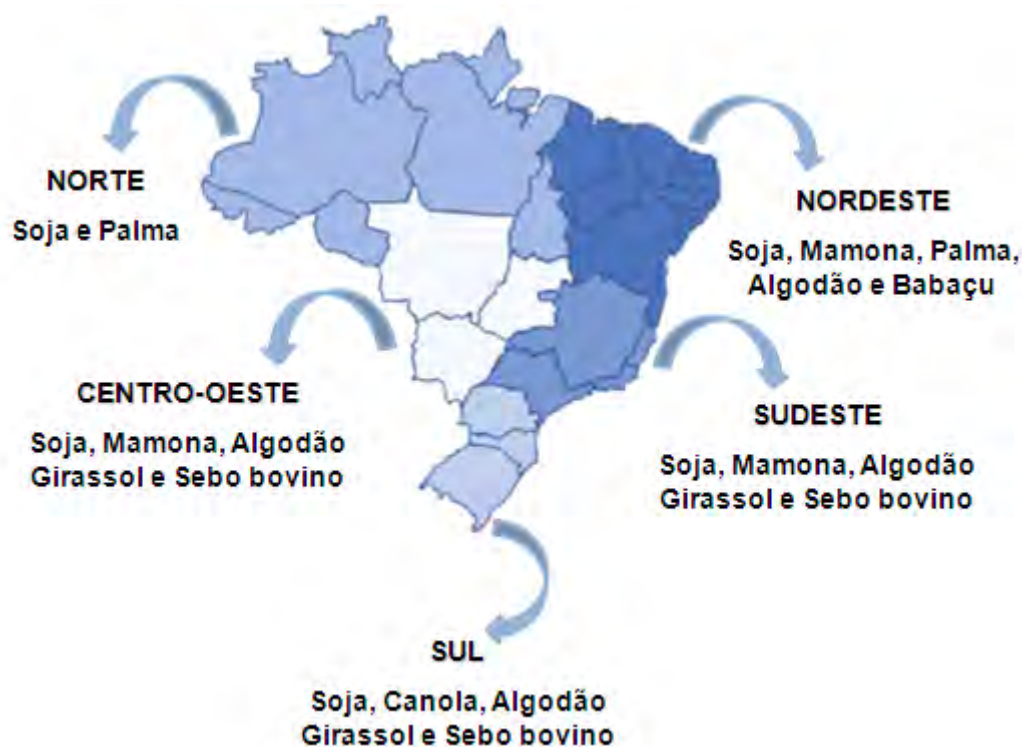


Figura 4: Regiões brasileiras e suas principais matérias-primas para a produção de biodiesel.

Dentro deste contexto, o Brasil está cotado para ser o líder mundial na produção de biodiesel, instituições renomadas como o NBB (National Biodiesel Board) afirmam que o Brasil poderá suprir 60% da demanda global de biodiesel (TORRES e CHIRINOS, 2006). Assim, nos últimos anos, devido à elevação dos preços do óleo diesel e o elevado potencial nacional de produção em biocombustíveis, o biodiesel passou a ser visto com grande interesse pelo Governo Federal, tendo sido realizados vários estudos por comissões interministeriais e em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em outubro de 2002, a etanólise

de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para um programa de substituição do diesel de petróleo chamado de Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL). O PROBIODIESEL teve por objetivos desenvolver as tecnologias de produção e o mercado de consumo de biocombustíveis, estabelecendo uma rede brasileira de biodiesel. Em dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que inseriu o biodiesel definitivamente na matriz energética nacional. A principal ação legal do PNPB foi à introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, onde foi estabelecida a adição opcional de 2% de biodiesel ao diesel, o B2, até o início de 2008 onde passou a ser obrigatório (SUAREZ et al., 2007). A partir de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel, o B3. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A elevação para 3% da adição de biodiesel ao diesel evidencia o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. O Brasil já é o terceiro maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros, sendo que 80,88% deste volume é proveniente de óleos vegetais, 16,44 % de sebo e 2,68 % de outros materiais graxos, como pode ser visto na Figura 5 (ANP, 2009).

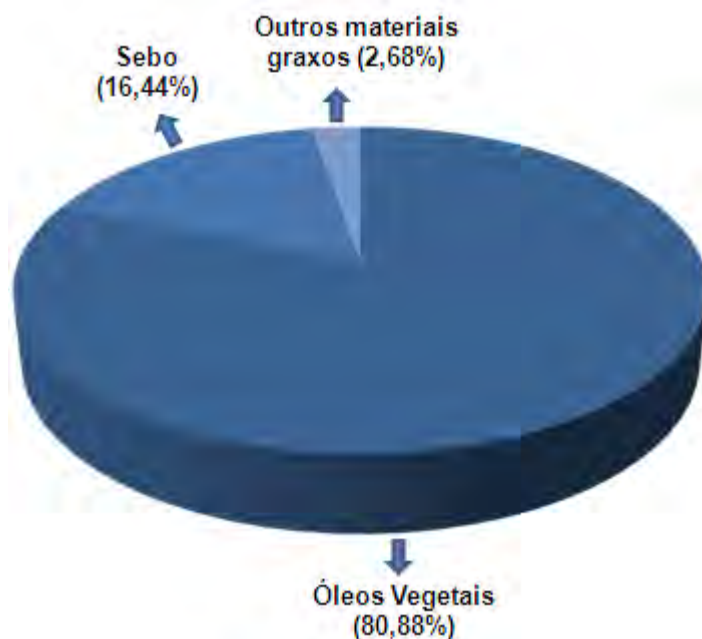


Figura 5: Distribuição das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2008 (ANP, 2009).

A meta é que em 2013, sejam utilizadas blendas obrigatórias com 5% de biodiesel, o B5, em 2020 já se espera que seja inserido o B20 e assim por diante, aumentando gradativamente a porcentagem de biodiesel até que seja alcançado o B100, ou seja, o biodiesel puro. Dentro deste contexto, o biodiesel vem sendo produzido em larga escala no território nacional, e um fator preocupante frente a este exacerbado e progressivo crescimento, é o destino do glicerol que é obtido em grandes quantidades como subproduto deste biocombustível.

1.3 GLICEROL: O VILÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL

A produção de biodiesel brasileira está acelerada, o país conta com uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, de 3,7 bilhões de litros (ANP, 2009), e cerca de 10% de todo volume de biodiesel produzido corresponde a glicerol

(BOWKER et al., 2008), ou seja, uma produção esperada, somente em 2009, de aproximadamente 370 mil toneladas de glicerol.

O glicerol (1,2,3-propanotriol), termo derivado do grego “glykys” que significa doce, é um líquido incolor, inodoro, viscoso e de sabor adocicado, e possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas, Tabela 1, que por sua vez, são utilizadas no processamento e obtenção de milhares de produtos comerciais (PAGLIARO et al., 2008).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C (PAGLIARO et al., 2008).

Propriedade	Unidade
Fórmula química	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molecular	92.09382 g.mol ⁻¹
Densidade	1.261 g.cm ⁻³
Viscosidade	1.5 Pa.s
Ponto de fusão	18.2°C
Ponto de ebulição	290°C
Tensão superficial	64.00 N.m ⁻¹

Nesse sentido, o glicerol, popularmente chamado de glicerina, em sua forma pura é largamente empregado na indústria de artigos de higiene, cosméticos, resinas, tabaco, farmacêutica, têxtil, química e alimentícia. A Tabela 2 lista os principais produtos e indústrias que consomem glicerol.

Tabela 2: Distribuição do consumo mundial de glicerol (JOHNSON e TACONI, 2007)

Indústria	Percentual de consumo (%)
Cosméticos, sabão e Farmacêutica	26
Resinas	6
Alimentos e bebidas	8
Tabaco	4
Filmes de celulose	3
Ésteres	23
Papel	1
Revenda	17
Outros usos	12

Porém, estes tradicionais mercados consumidores de glicerol têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto, estima-se que o consumo anual seja de aproximadamente 40 mil toneladas (MOTA, 2006), ou seja, cerca de nove vezes inferior à produção esperada neste ano de 2009. Desta forma, existe um grande receio que o excesso de glicerina produzida, altamente poluidora, possa ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente, fato que representaria um grande antagonismo e prejudicaria a imagem do biodiesel, já que uma das principais bandeiras levantadas pelos programas nacionais que estimulam o crescimento deste setor é a de que este combustível é ecologicamente correto (COSTA, 2008). Assim, com o intuito de evitar futuros problemas provenientes deste acúmulo, como também tornar a produção do biodiesel mais competitiva, já que a oferta de glicerol no mercado tem crescido enormemente e o seu preço diminuído na

mesma proporção, é necessário buscar soluções economicamente viáveis para o uso deste subproduto. Visando aplicações no Brasil ou até mesmo no mercado internacional, evitando assim uma possível retração do progressivo desenvolvimento do “petróleo verde”. Dentro deste contexto, pesquisadores ao redor do mundo têm buscado métodos químicos, térmicos ou biológicos para converter o glicerol bruto em uma variedade de produtos economicamente e ambientalmente rentáveis. Nesse sentido, várias aplicações vêm sendo estudadas, dentre elas a adição de glicerol em rações animal (CERRATE et al., 2006; DELLA CASA et al, 2009), utilização como aditivo para o óleo diesel (KARINEN et al., 2006) e concreto (PAGLIARO et al., 2007), sua fermentação a 1,3-propanodiol, composto intermediário da síntese de polímeros usado em cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos (TANG et al., 2009; WANG et al., 2003), dentre outras. Entretanto, as pesquisas voltadas para a utilização do glicerol como fonte energética são escassas. Neste contexto, este trabalho propõe a conversão direta do glicerol em energia, através da aplicação deste álcool como combustível em células a combustível.

1.4 GLICEROL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

1.4.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Cerca de 83% da matriz energética brasileira é proveniente de usinas hidrelétricas (LUCENA et al., 2009). Estas usinas são mega estruturadas e normalmente estão instaladas em lugares distantes dos centros consumidores, afetando significativamente a adequada distribuição da energia (SCHAEFFER et al., 2001). O consumo de energia é proporcional ao crescimento demográfico, e estima-

se que a população brasileira irá aumentar cerca de 30% até 2030 (PEREIRA Jr. et al., 2008), desta forma teremos um grande aumento de demanda energética nacional. Entretanto, a instalação de novas hidrelétricas pode acarretar impactos sociais e ambientais, tais como a inundação da área destinada ao reservatório, desapropriação e reassentamento da população, efeitos sísmicos e climáticos, danos à flora e fauna, alteração no ecossistema aquático, sedimentação e qualidade da água (ALDABÓ, 2004). Dentro deste contexto, há necessidade de encontrar novas rotas sistemáticas e eficientes para produção de energia elétrica. Neste contexto, as células a combustível surgem como sistema alternativo altamente promissor. Por definição, células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem continuamente a energia química de um combustível em energia elétrica, através de mediadores redox, de maneira silenciosa, com elevada eficiência e de forma ecologicamente correta (VILLULLAS et al., 2002). O funcionamento de uma célula a combustível ocorre a partir da oxidação do combustível em um dos eletrodos, o ânodo, enquanto o oxigênio proveniente do ar é reduzido no cátodo. O eletrólito tem o papel de conduzir os íons produzidos no ânodo até o cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons em um circuito externo, possibilitando a realização de trabalho elétrico, e gerando como principais subprodutos apenas calor e água. As células a combustível possuem inúmeras vantagens quando comparadas a outros sistemas convencionais de geração de energia elétrica, uma vez que tais sistemas não geram como subproduto compostos nocivos à saúde do homem ou ao meio ambiente, podem ser instalados no próprio local de consumo, ou seja, em casas, indústrias, hospitais, entre outros, evitando perdas de energia pelas torres de transmissão, como é o caso das hidrelétricas; podem substituir os motores de combustão interna com uma maior eficiência,

evitando o alto teor de poluentes, oriundos da combustão de combustíveis fósseis; aplicada em sistemas portáteis, como aparelhos telefônicos celulares e laptops, substituem as baterias comumente compostas de metais pesados, evitando futuras contaminações de solos, efluentes e lençóis freáticos por estes metais (CARRETTE et al., 2001).

São cinco os principais tipos de células a combustível, que são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Dentre elas, as células de ácido fosfórico (PAFC), que utilizam ácido fosfórico concentrado como eletrólito, sendo que a temperatura de operação situa-se entre 160 e 220°C. Já as células de carbonato fundido (MCFC) utilizam mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito e a temperatura de operação, que depende das proporções utilizadas na mistura de carbonatos, está entre 600 e 750°C. As células alcalinas (AFC) utilizam uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou potássio como eletrólito, sendo que a temperatura de operação está ao redor de 70°C. As células de óxidos sólidos (SOFC) utilizam como eletrólito óxidos refratários que exibem uma considerável condutividade iônica em temperaturas acima de 900°C. Por sua vez, as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) possuem dois eletrodos de difusão gasosa, separados por uma membrana condutora de prótons, e opera entre 60° e 80°C.

O esquema básico de operação dos diversos tipos de células a combustível, suas respectivas reações e faixas de temperatura de trabalho segue na Figura 6.

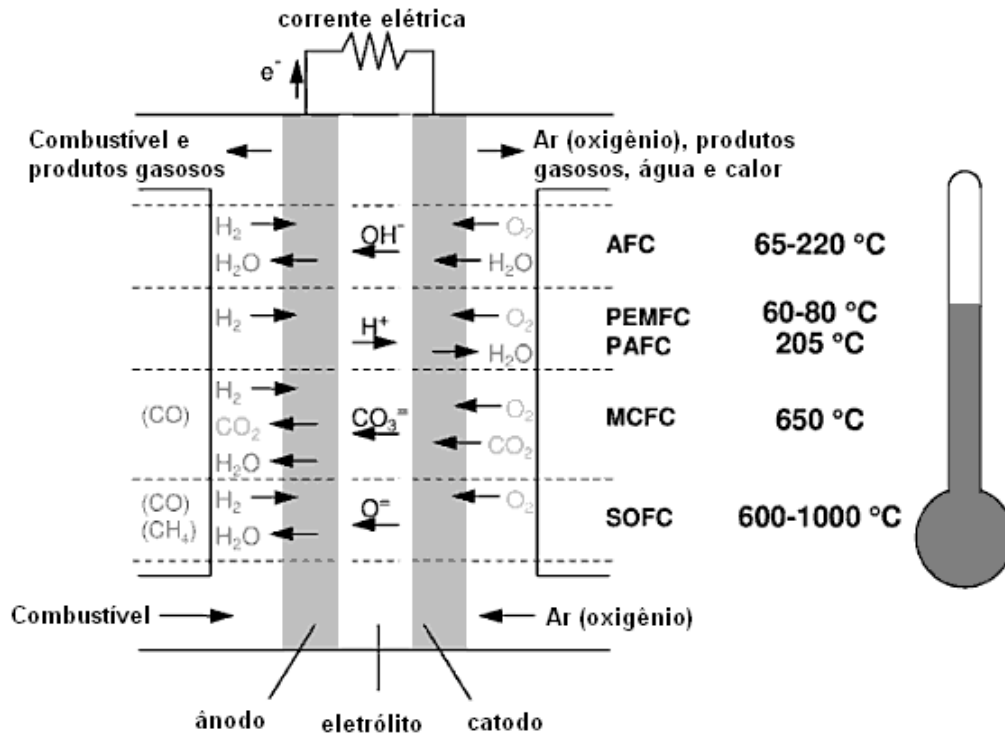


Figura 6: Tipos de células a combustível, suas respectivas reações e temperaturas de operação (BARBIR, et al., 2005).

Dentre as inúmeras configurações de células a combustível citadas, as células PEMFC e as AFC merecem destaque. As células PEMFC se destacam pela elevada capacidade de geração de densidade de potência e por operarem em baixas faixas de temperatura (SPINACÉ et al., 2004). As células alcalinas, por sua vez, também geram uma alta densidade de potência, operam a baixas temperaturas e, além disso, possuem uma rápida cinética reacional para a oxidação de combustíveis orgânicos (MATSUOKA et al., 2002) e possibilitam o uso de uma ampla faixa de catalisadores anódicos mais econômicos (VERMA e BASU, 2005). Porém, as AFC possuem um sério problema de carbonatação progressiva da solução eletrolítica que leva a uma brusca queda de potência (MCLEAN et al., 2002), fato que provocou uma grande desaceleração nas pesquisas e uso deste tipo de tecnologia. Contudo, nos últimos anos, este problema foi praticamente eliminado

através do advento e avanço tecnológico das células alcalinas com membrana trocadora de ânions (MATSUOKA et al., 2005; VARCOE e SLADE, 2005; HOU et al., 2008; SCOTT et al., 2008), fazendo com que o interesse nas AFC voltasse a tona. Porém, estas células utilizam normalmente hidrogênio gasoso como combustível, que por sua vez, apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, tais como a dificuldade de produzir hidrogênio com grau de pureza ideal para a célula, problemas com transporte e armazenagem, e a limitação a aplicações estacionárias, devido às dimensões e peso do sistema (SARON, 2007). Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos (OLIVEIRA NETO et al., 2006). A temperatura de operação de uma DAFC é baixa (entre 50°C e 100°C), e o eletrólito pode ser polimérico ou alcalino (ALDABÓ, 2004). Além disso, o Brasil já possui forte desenvolvimento tecnológico referente à utilização de álcoois, produzidos através da cana-de-açúcar e outros derivados da biomassa, tais como o etanol e metanol, como combustíveis, fato que estimula ainda mais as pesquisas voltadas para o emprego destes álcoois em DAFC's, assim como o desenvolvimento e estudo de novos álcoois que sejam energeticamente, ambientalmente e economicamente viáveis, como é o caso do glicerol.

1.4.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL DIRETO (DGFC)

O glicerol é um triálcool que possui estruturalmente três grupos hidroxila ligados a três carbonos adjacentes, como segue na Figura 7.

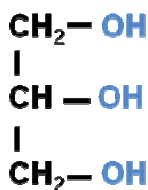


Figura 7: Fórmula estrutural da molécula de glicerol.

Nesse sentido, o glicerol pode ser cataliticamente convertido em energia, através da oxidação de suas três funções hidroxila. Teoricamente esta conversão é extremamente viável, pois o glicerol apresenta uma elevada densidade de energia (6.260 kWh L^{-1}) comparado a outros combustíveis comumente utilizados como o etanol (5.442 kWh L^{-1}) e o metanol (4.047 kWh L^{-1}). Além disso, não é tóxico, não é inflamável e também não é volátil, sendo assim, um combustível muito atrativo (ARECHEDERRA et al., 2007). Outro fator importante que credencia a aplicação do glicerol em células a combustível é o baixo índice de “*crossover*” apresentado por poliálcoois, que chega a ser três vezes inferior ao verificado utilizando-se metanol como combustível (LIVSHITS e PELED, 2006).

Pesquisas mostram que o glicerol bruto pode ser usado diretamente em células a combustível, sem a necessidade de custos para sua neutralização, destilação ou qualquer medida de purificação (RAGSDALE et al., 2008). Neste contexto, o alto potencial energético, a baixa toxicidade e a elevada obtenção a baixos custos, fazem com que o glicerol seja uma alternativa aos demais álcoois para aplicações em células a combustível. Todavia, estudos científicos mais aprofundados que envolvam o mecanismo reacional do processo de oxidação do glicerol, que por sua vez, é importante para o desenvolvimento de sistemas anódicos que são fundamentais para o desempenho eficiente de uma célula a combustível, ainda são escassos na literatura. Desta forma, estudos que elucidem melhor este

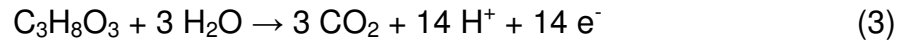
processo mecanístico se fazem necessários. Nesse sentido, este é o foco e principal objeto de estudo do presente trabalho e será discutido detalhadamente no decorrer deste.

1.5 ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL

A reação de oxidação do glicerol que ocorre sobre o ânodo de uma célula a combustível possui um mecanismo complexo e ainda pouco conhecido. Os materiais sobre os quais o glicerol se adsorve são poucos, desta forma a maioria dos trabalhos reportados na literatura que abordam a oxidação eletrocatalítica do glicerol se concentram em materiais a base de ouro e platina. A partir destes estudos, foi verificado que em eletrólito ácido apenas eletrodos de platina são eletroativos, enquanto que em meio alcalino tanto a platina como o ouro apresentam além da atividade catalítica, elevadas densidade de corrente (ROQUET et al., 1994).

A situação ideal em relação ao mecanismo de oxidação de combustíveis orgânicos seria que houvesse a transformação direta do combustível a CO_2 , através da ruptura das ligações C–C da molécula, o que corresponderia a um rendimento energético máximo (LIMA, 2006). O metanol, o álcool que possui a cadeia mais simples desta classe, envolve seis elétrons durante sua oxidação completa a CO_2 , enquanto alcoóis superiores e poliálcoóis que possuem ligações C–C envolvem reações muito mais complexas e um número maior de elétrons que as inerentes ao metanol, já que é necessária uma energia de ativação adicional para quebrar as ligações entre os carbonos da cadeia e dar início ao processo de oxidação destes alcoóis superiores (KIM et al., 2008).

Nesse sentido, a oxidação direta do glicerol a CO_2 libera um total de quatorze elétrons por molécula, como segue na equação abaixo:



No entanto, a reação de oxidação do glicerol descrita acima pode ocorrer por vias paralelas de reação, o que pode gerar diversos produtos intermediários, conforme pode ser observado no esquema de reações da Figura 8:

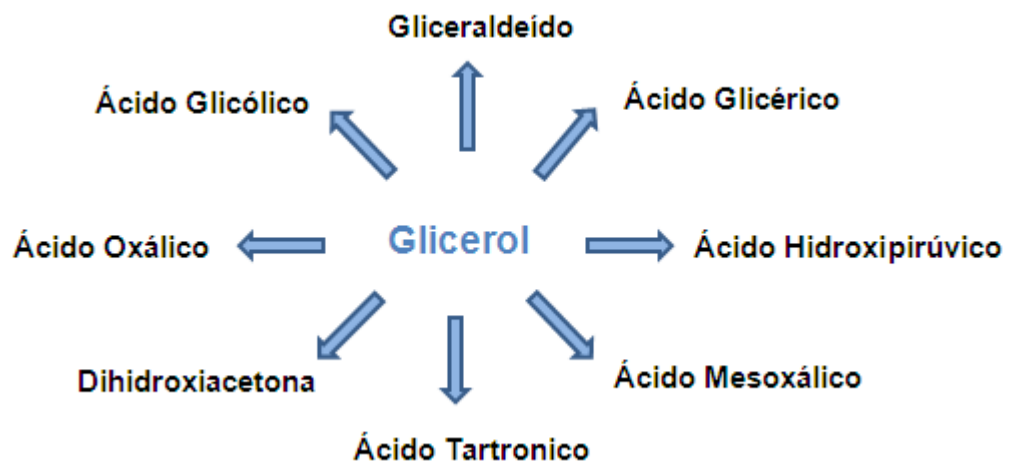


Figura 8: Principais produtos intermediários que podem ser formados a partir da reação de oxidação do glicerol.

Os diferentes caminhos de reação que leva a formação destes produtos intermediários são significativamente afetados pelo pH do eletrólito utilizado durante a oxidação do glicerol. Em condições ácidas, formam-se principalmente grupos alcoólicos secundários, dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico, já em condições alcalinas grupos alcoólicos primários são preferencialmente oxidados e ácido glicérico é obtido em maior proporção (BIANCHI et al., 2005). Porém, estas espécies

decorrentes da oxidação incompleta do glicerol, podem se adsorver fortemente sob a superfície do material eletrodico, inibindo a adsorção de novas moléculas deste triálcool e causando uma drástica queda de potência das células a combustível, já que tais espécies são oxidadas somente em potenciais mais positivos. Além das espécies já descritas acima, o monóxido de carbono (CO) é também usualmente identificado como produto intermediário decorrente das etapas de oxidação do glicerol (SCHELL et al., 1996; SIMÕES et al., 2010; SUN et al., 1992). É importante salientar que o CO se adsorve de forma irreversível sobre os sítios superficiais de alguns materiais eletrodicos, tais como a Pt, comprometendo o rendimento e eficiência catalítica dos mesmos. O CO pode se adsorver de diferentes formas sobre a superfície de materiais eletrodicos, dependendo principalmente da natureza do metal, estrutura superficial, grau de cobertura e potencial. As geometrias comumente encontradas para o CO adsorvido, particularmente sobre superfícies de Pt, são a configuração vertical ou linear, em forma de ponte (*bridge*) ou triplamente coordenada a três átomos vizinhos (*three-fold hollow sites*) (IWASITA e NART, 1997), conforme pode ser visualizado na Figura 9.

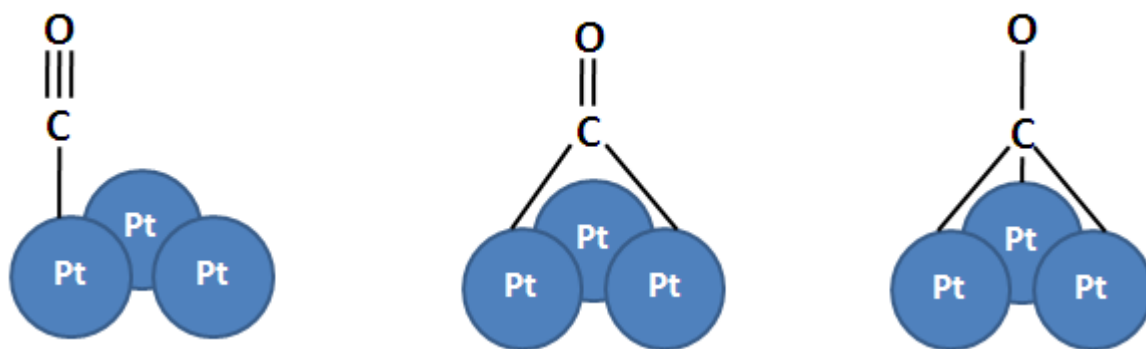


Figura 9: Representação esquemática do monóxido de carbono adsorvido de forma linear, em ponte e triplamente coordenado (*three-fold hollow sites*) respectivamente, sobre superfície de Pt.

A estrutura da espécie Pt–(CO) é fundamentalmente determinante para a definição das etapas posteriores. Uma configuração de adsorção vertical de CO facilitaria a posterior oxidação da espécie, quando comparada com uma configuração em ponte (com a participação de dois sítios vizinhos) ou triplamente coordenada (com a participação de três átomos vizinhos), que estabilizaria a estrutura da espécie e, conseqüentemente, o bloqueio dos sítios ativos superficiais (BEDEN et al., 1992). Dentro deste contexto, é de extrema importância para o avanço da eletrocatalise que sejam desenvolvidos materiais anódicos que favoreçam a oxidação direta de combustíveis orgânicos, tais como o glicerol, a CO_2 , que sejam menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários reacionais e que favoreçam a adsorção linear do CO. Trabalhando nesse sentido, o Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais da UNESP-Bauru vêm pesquisando e desenvolvendo há cerca de seis anos uma nova classe de materiais anódicos, os compostos intermetálicos de fases ordenadas.

1.6 FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS

Compostos intermetálicos, também conhecidos como fases intermetálicas ordenadas, são materiais compostos de dois ou mais tipos de átomos metálicos que apresentam homogeneidade por todo corpo do material e possuem estrutura cristalina e propriedades físico-químicas diferentes dos metais de partida que o compõe (SCHWARTZ, 2002). Fases intermetálicas são produzidas apenas em poucas composições estequiométricas, em faixas de composição claramente diferenciadas no correspondente diagrama de fases do intermetálico, como pode ser visualizado na Figura 10. Assim, esta classe de materiais difere conceitualmente de ligas metálicas, já que não são simples soluções sólidas obtidas por adição intersticial ou substitucional de metais em um “metal solvente” (BROWN e WESTBROOK, 1967; PINTO et al., 2008).

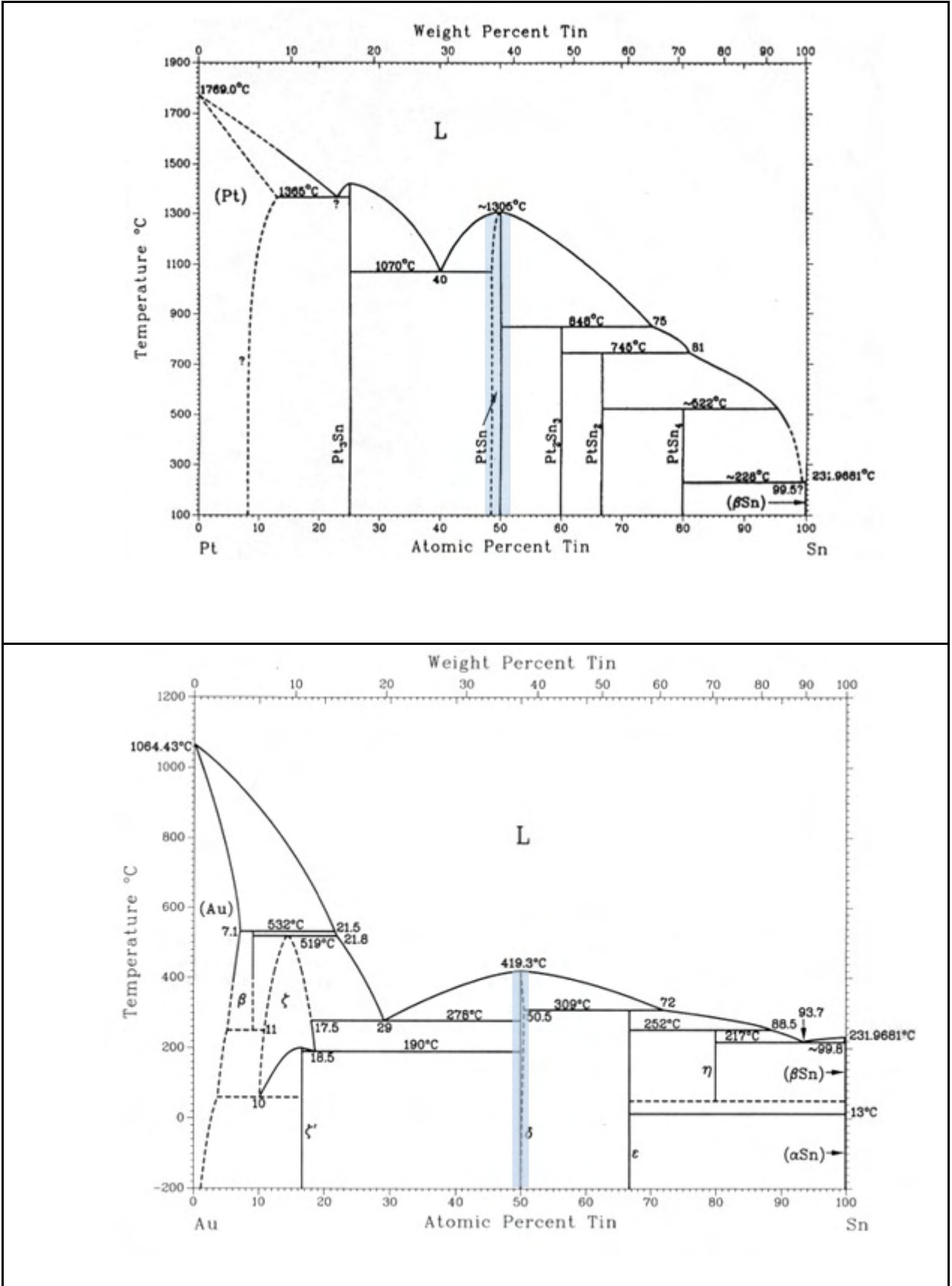


Figura 10: Diagrama de Fases para PtSn e AuSn (MASSALSKI, 1990).

Fases intermetálicas ordenadas apresentam elevada estabilidade físico-química, estrutura bem definida e propriedades superficiais constantes com sítios catalíticos providos de mesma atividade e dispostos periodicamente (DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ et al., 2009). Esta distribuição superficial de átomos altamente ordenada é uma propriedade de grande importância em estudos eletroquímicos, pois permite estabelecer uma estreita relação entre a estrutura superficial do eletrodo e suas respectivas propriedades eletródicas (LAMY et al., 1983; SANTOS e TREMILIOSI-FILHO, 2001). Compostos intermetálicos têm se mostrado materiais muito atraentes para aplicações em eletrocatalise. Apesar dos inúmeros pontos positivos inerentes aos compostos intermetálicos, os trabalhos que visam à aplicação destes materiais como catalisadores ainda são escassos na literatura. Porém, os trabalhos existentes que focam este tema têm mostrado que eletrocatalisadores de alto desempenho e boa tolerância ao envenenamento por CO, para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas, podem ser obtidos a partir de compostos intermetálicos ordenados a base de platina (CASADO-RIVERA et al., 2003; CASADO-RIVERA et al., 2004; VOLPE et al., 2004; ROYCHOWDHURY et al., 2005; ZHANG e XIA, 2005; INNOCENTE e ANGELO, 2006; BAUER et al., 2007). Diante do exposto, estudos mais aprofundados que abordem a eletrooxidação de diferentes combustíveis orgânicos sobre compostos intermetálicos a base de platina se fazem necessários, bem como o desenvolvimento e investigação de novos intermetálicos baseados em outros metais nobres, já que a platina tem um custo relativamente elevado. Neste contexto, este trabalho propõe o estudo da reação de oxidação do glicerol sobre a fase intermetálica a base de platina PtSn, como também a realização do mesmo estudo sobre a fase intermetálica a base de ouro AuSn. A fase intermetálica PtSn foi escolhida devido a indiscutível propriedade

eletrocatalítica e estabilidade em diferentes eletrólitos inerente a Pt (FELIU et al., 1994) e aos resultados satisfatórios encontrados na literatura e nos trabalhos já desenvolvidos por este grupo de pesquisa (ANTONIASSI, 2006; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; GONÇALVES, 2007; SCACHETTI, 2007; SILVA, 2008). Já o AuSn foi selecionado por compor uma fase intermetálica estável físico-quimicamente com o estanho, pelo fato do ouro apresentar elevada atividade para a oxidação de vários alcoóis, em particular para o glicerol (KETCHIE et al., 2007), e por motivos econômicos, uma vez que o preço do ouro tem se mantido estável e inferior aos materiais nobres comumente utilizados como eletrocatalisadores, tais como o paládio e a platina, como segue na Figura 11 (THOMPSON, 2006).

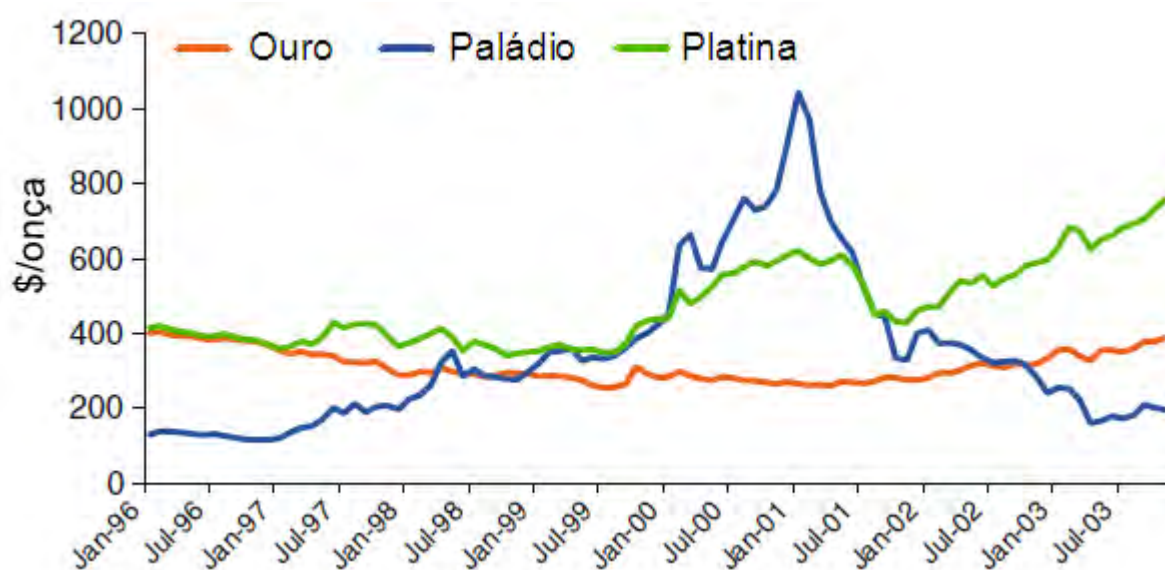


Figura 11: Preços dos metais nobres comumente utilizados como eletrocatalisadores, no período de 1996 a 2004 (THOMPSON, 2004).

Além da natureza química do material do eletrodo o pH da solução eletrolítica é um dos principais fatores que influenciam significativamente sua atividade eletrocatalítica (LAMY et al., 2001). Desta forma, o estudo da oxidação do glicerol no

presente trabalho, será realizado tanto em eletrólito ácido como alcalino para fins comparativos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL

A literatura reporta uma quantidade muito grande de trabalhos envolvendo a oxidação de compostos orgânicos sobre a superfície de diversos eletrodos, visando principalmente à aplicação em células a combustível. Trabalhos recentes sobre o comportamento eletroquímico de compostos orgânicos simples como o metanol, etanol, formaldeído, propanol e butanol são vastamente encontrados na literatura, porém, o mesmo não ocorre com o glicerol. Fatores como a complexidade do mecanismo reacional e a dificuldade no desenvolvimento de eletrodos que sejam capazes de oxidá-lo, devem ter colaborado para que as pesquisas visando o estudo da reação de eletrooxidação do glicerol nos últimos anos seja escassa. Neste contexto, será apresentada uma revisão bibliográfica dos últimos 25 anos onde está concentrada a grande parcela dos estudos que abordam a oxidação do glicerol.

KAHYAOGLU e colaboradores (KAHYAOGLU et al., 1984) estudaram a oxidação eletrocatalítica do glicerol sobre eletrodos de ouro e platina, em meio ácido e alcalino, empregando a técnica de voltametria cíclica. Através dos resultados foi verificado que em meio ácido apenas os eletrodos de Pt são eletroativos, enquanto que em meio alcalino tanto a Pt como o Au, apresentaram elevada atividade catalítica, com o Au particularmente gerando uma alta densidade de corrente de cerca de 20 mA cm^{-2} .

A reação de eletrooxidação do glicerol sobre eletrodos de platina platinizada foi estudada por GONÇALVES e colaboradores (GONÇALVES et al., 1985), através da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria. A partir dos resultados obtidos os autores sugerem que a eletrooxidação do glicerol em potenciais menores que $1,2 \text{ V}$ (vs. ERH) é uma reação complexa que provavelmente envolve muitos intermediários adsorvidos; e em potenciais mais positivos ocorre a interação química entre o glicerol e espécies oxigenadas adsorvidas. Além disso, resultados obtidos por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura mostraram que o processo global é controlado por transferência de massa.

AVRAMOV-IVIC e colaboradores (AVRAMOV-IVIC et al., 1991) estudaram a eletrooxidação de glicerol sobre eletrodos de ouro policristalino e com orientação cristalográfica (100) em meio alcalino, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e voltametria com eletrodo de disco rotatório (RDE). Através dos resultados obtidos foi verificado que o ouro (100) apresentou uma densidade de corrente de aproximadamente 6 mA/cm^2 frente a oxidação do glicerol, demonstrando uma excelente atividade catalítica para a dada reação. Além disso,

também foi proposto que a eletrooxidação do glicerol envolve a interação entre as moléculas de glicerol e espécies OH^- adsorvidas sobre os eletrodos de ouro, já que não foi encontrada nenhuma evidência de glicerol adsorvido antes da formação de espécies AuOH .

Os processos de adsorção e oxidação do glicerol sobre eletrodos de Pt policristalina e Pt com orientações cristalográficas (111), (110) e (100), em eletrólito de NaOH , foram estudados por AVRAMOV-IVIC e colaboradores (AVRAMOV-IVIC et al., 1993), empregando técnicas voltamétricas e espectroscópicas. Através das técnicas de voltametria de varredura linear e voltametria cíclica foi observado que os efeitos estruturais do eletrodo durante a oxidação do glicerol em meio alcalino exercem um efeito menor do que o verificado para pequenas moléculas orgânicas em meio ácido. Assim, constatou-se que os efeitos estruturais frente à oxidação de moléculas orgânicas são menos pronunciados em eletrólitos alcalinos quando comparados aos ácidos. Além disso, o eletrodo de Pt com orientação cristalográfica (111) mostrou uma maior atividade catalítica para a eletrooxidação do glicerol em relação a Pt (110) e (100). Experimentos de espectroscopia de infravermelho por modulação eletroquímica (EMIRS) feitos para a Pt policristalina identificaram várias espécies geradas a partir da reação de oxidação do glicerol, tais como CO em configuração linear e em ponte, grupos carboxílicos e aldeídos.

A partir das técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e voltametria cíclica, ROQUET e colaboradores (ROQUET et al., 1994) estudaram a cinética e o mecanismo da oxidação eletrocatalítica do glicerol sobre eletrodos de Pt em meio ácido e alcalino. Em meio ácido, a oxidação do glicerol levou a formação de

ácido fórmico, ácido oxálico e ácido glicólico. Já em meio alcalino poucos produtos oriundos da dissociação do glicerol foram detectados, sendo o gliceraldeído o composto encontrado em maior quantidade. Além disso, a velocidade da reação de oxidação do glicerol é sensivelmente mais rápida em meio alcalino.

VENANCIO e colaboradores (VENANCIO et al., 2001), apresentaram resultados obtidos a partir da avaliação eletrocatalítica do glicerol sobre platina dispersa em filmes de polianilina eletrosintetizados em substrato de ouro (Au/Polianilina-Pt) e carbono vítreo (GC/Polianilina-Pt). Foi observado, através da técnica de voltametria cíclica, que o eletrodo de Au/Polianilina-Pt apresentou uma densidade de corrente cerca de 30% maior em relação ao eletrodo de GC/Polianilina-Pt para a eletrooxidação do glicerol, segundo os autores tal diferença se deve principalmente ao tamanho e distribuição das partículas de platina sobre as matrizes de polianilina, provavelmente devido às diferentes características morfológicas das matrizes sintetizadas em ouro e carbono vítreo.

XU e colaboradores (XU et al., 2005) estudaram o efeito da adição de CeO_2 a eletrodos de Pt/C, em diferentes proporções, para a oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, em meio alcalino. A avaliação eletroquímica destes eletrodos foi feita através das técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Os resultados obtidos foram comparados à Pt/C, os quais indicaram que Pt- CeO_2 /C em proporção de 1.3:1, com uma carga de Pt normalizada em $0,3 \text{ mg/cm}^{-2}$, apresentou um melhor desempenho frente à eletrooxidação dos álcoois citados, devido a maior resistência ao bloqueio superficial pelos intermediários da reação.

NIRMALA GRACE e colaboradores (NIRMALA GRACE et al., 2006) sintetizaram quimicamente nanopartículas de Pt, Pt-Pd e Pt-Pd/Ru e as eletrodepositaram, através da técnica de voltametria cíclica, em um filme de polianilina formado sob superfície de um eletrodo de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Os materiais obtidos foram caracterizados fisicamente através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, análise por energia dispersiva de raios-X e microscopia de força atômica. Posteriormente, a atividade catalítica destes materiais frente à reação de oxidação do glicerol em meio ácido foi avaliada, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Os resultados mostraram uma melhora na atividade catalítica dos eletrodos de ITO/polianilina/Pt-Pd e ITO/polianilina/Pt-Pd/Ru em relação ao eletrodo de ITO/polianilina/Pt, sugerindo que a adição de um segundo e/ou terceiro metal à platina possa ter inibido a formação de monóxido de carbono fortemente adsorvido sob a superfície eletródica, favorecendo desta forma, a reação de oxidação do glicerol.

XU et al. (XU et al., 2007) estudaram a eletrooxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol sob eletrodos de Pt/C, Pd/C e Pd/C com eletrodeposição de óxidos de CeO₂, NiO, Co₃O₄ e Mn₃O₄, através das técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria, em meio alcalino. Os resultados mostraram que a presença dos óxidos CeO₂, NiO, Co₃O₄ e Mn₃O₄ nas matrizes metálicas promoveram um significativo aumento da atividade eletrocatalítica e estabilidade destes eletrodos durante a oxidação dos álcoois citados, comprovado pelo deslocamento negativo do *onset potential* e elevado aumento dos valores de densidade de corrente quando comparados aos metais suportados em carbono Pt/C e Pd/C.

SIMÕES e colaboradores (SIMÕES et al., 2010) investigaram a oxidação do glicerol, em meio alcalino, sobre eletrocatalisadores suportados em carbono de Pt/C, Pd/C e Au/C e eletrodos bimetálicos de PdAu/C e PdNi/C em diferentes composições. Os materiais foram caracterizados fisicamente através das técnicas de difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e eletroquimicamente através da técnica de voltametria cíclica. Ensaio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também foram realizados a fim de analisar os intermediários formados durante a reação de oxidação do glicerol. A partir dos resultados observou-se que os eletrodos bimetálicos apresentaram um deslocamento de *onset potential* para valores menos positivos em relação aos respectivos eletrodos monometálicos. Os eletrodos bimetálicos também apresentaram alta atividade catalítica a baixos potenciais, e o catalisador Pd_{0,3}Au_{0,7}/C demonstrou uma maior atividade para a dada reação, em relação aos catalisadores bimetálicos Pd_{0,5}Au_{0,5}/C e Pd_{0,5}Ni_{0,5}/C. Através dos experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ* verificou-se que o mecanismo de eletrooxidação do glicerol é dependente do catalisador, já que diferentes produtos de reação foram observados a partir dos materiais analisados.

2.2 ELETRODOS INTERMETÁLICOS

Os trabalhos publicados na literatura que estudam e avaliam a utilização de compostos intermetálicos ordenados, na forma de *bulk* e nanopartículas suportadas e não suportadas, como materiais anódicos em células a combustível são recentes e ainda correspondem a uma pequena parcela das publicações na área da eletrocatalise. No entanto, resultados muito satisfatórios foram alcançados a partir

dos intermetálicos, despertando um crescente interesse em pesquisas voltadas a investigação destes materiais ao longo dos anos, visando uma futura aplicação destes materiais eletrocatalíticos em células a combustível. Diante do exposto, será feita uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos publicados nos últimos dez anos relatando o uso dos compostos intermetálicos de fases ordenadas frente à reação de oxidação de alguns combustíveis orgânicos.

A atividade eletrocatalítica do intermetálico PtBi frente à oxidação do ácido fórmico foi estudada por CADADO-RIVERA e colaboradores (CASADO-RIVERA et al., 2003), empregando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de eletrodo de disco rotatório (RDE) e espectroscopia eletroquímica de massa diferencial (DEMS). Os resultados obtidos mostraram que o PtBi exibe um aumento no desempenho eletrocatalítico em relação a densidade de corrente e ao potencial de início de oxidação quando comparado à Pt pura, e, possui menor susceptibilidade ao bloqueio superficial por adsorção irreversível de CO, que é usualmente identificado como intermediário das reações de oxidação de orgânicos. O desempenho superior do PtBi em relação a Pt foi atribuído a efeitos eletrônicos e geométricos da superfície do intermetálico.

CASADO-RIVERA e colaboradores (CASADO-RIVERA et al., 2004) avaliaram a atividade eletrocatalítica de várias fases intermetálicas ordenadas com diferentes estequiometrias: PtBi, PtBi₂, PtPb, PtIn, PtIn₂, Pt₃In₇, PtSn₂, PtSn₄, PtMn, PtSb, PdBi e PdSb; para a oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol, ácido fórmico e ácido acético em eletrólito ácido. A partir da técnica de voltametria cíclica, observou-se que a grande maioria das fases intermetálicas ordenadas exibiu um aumento na

atividade eletrocatalítica quando comparada a Pt pura, em termos de potencial de início de oxidação e densidade de corrente. As fases intermetálicas ordenadas PtBi, PtIn, e PtPb mostraram ser os eletrocatalisadores mais promissores para aplicações em células a combustível. Através do uso das fases intermetálicas ordenadas é possível obter o controle da estrutura geométrica e eletrônica do material eletrocatalítico, o que faz com que os intermetálicos sejam uma opção promissora na busca por novos eletrocatalisadores visando à aplicação em células e combustível.

ROYCHOWDHURY e colaboradores (ROYCHOWDHURY et al., 2005) avaliaram a atividade eletrocatalítica de nanopartículas da fase intermetálica PtBi, através da técnica de voltametria cíclica, frente a oxidação do ácido fórmico em eletrólito de ácido sulfúrico. O PtBi foi obtido pelo método poliol e caracterizado fisicamente através das técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que atestaram a presença da fase intermetálica com tamanho médio de partícula de aproximadamente 19 nm e forneceram dados a respeito da morfologia do material. Os ensaios voltamétricos mostraram que o intermetálico PtBi apresentou excelente desempenho quando comparado com materiais nanoparticulados de Pt e ligas nanoestruturadas de PtRu, em relação aos parâmetros de densidade de corrente e potencial de início de oxidação.

ZHANG e XIA (ZANG e XIA, 2006) estudaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico PtSb para a oxidação do metanol em meio ácido, através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Difração de raios-X (XRD) e Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) também foram usadas para

investigar a estrutura cristalina e o efeito eletrônico deste material. Os resultados obtidos mostraram que, em relação a Pt, o intermetálico PtSb apresentou maior atividade catalítica em termos de potencial de início de oxidação e densidade de corrente. Segundo os autores, o aumento do desempenho catalítico do intermetálico para a oxidação do metanol se deve a efeitos eletrônicos (aumento das vacâncias da banda d da Pt) combinado a efeitos geométricos (expansão das distâncias interatômicas entre os átomos de Pt).

INNOCENTE e ÂNGELO (INNOCENTE E ÂNGELO, 2006) fizeram um estudo cinético e mecanístico da reação de oxidação do hidrogênio sobre as fases intermetálicas ordenadas PtMn, PtPb, PtSb e PtSn em solução de ácido perclórico, empregando as técnicas de voltametria com eletrodo de disco rotatório (RDE) e cronoamperometria. Os resultados obtidos a partir da análise da densidade de corrente de troca e dos coeficientes de Tafel, mostraram que os materiais PtSb e PtSn apresentaram valores de corrente de troca e corrente cinética superiores ao da Pt policristalina usada como parâmetro de comparação nas mesmas condições experimentais. O melhor desempenho destes intermetálicos é atribuído a uma alteração na densidade eletrônica dos sítios de adsorção do material, que por sua vez, favorece a adsorção das moléculas de hidrogênio sobre a superfície deste. Como consequência deste efeito, o mecanismo proposto para a reação de oxidação do hidrogênio sobre estes intermetálicos envolve as etapas Tafel/Heyrovsky-Volmer, com Volmer sendo a etapa determinante.

A reação de oxidação de hidrogênio sobre Pt policristalina e fases intermetálicas ordenadas PtSb e PtSn, recobertos superficialmente com CO, foi

estudada por INNOCENTE e ÂNGELO (INNOCENTE E ÂNGELO, 2008). A atividade eletroquímica dos materiais foi avaliada por técnicas voltamétricas, curvas de polarização e cronoamperometria em solução de ácido perclórico. Os resultados obtidos apontaram que os intermetálicos recobertos superficialmente com CO apresentaram maiores valores de densidade de corrente em relação à platina policristalina nas mesmas condições experimentais. O aumento da atividade dos intermetálicos foi atribuído a fraca interação da molécula de CO com a superfície destes materiais, o que minimiza o grau de recobrimento da superfície por CO, e favorece a remoção de parte do CO que foi adsorvido. Este fato se deve provavelmente a densidade eletrônica dos sítios superficiais das fases intermetálicas.

DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ e colaboradores, (DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ et al., 2009) estudaram a adsorção de CO sobre as fases intermetálicas ordenadas PtBi, PtPb, Pt₃Ti, Pt₃Zr, Pt₃Ta e Pt₂Ta em meio ácido, através das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As fases intermetálicas foram avaliadas em termos do potencial de pico e carga coulométrica, e todos os resultados foram comparados a Pt policristalina. Além disso, a técnica de FTIR também foi empregada para caracterizar a interação do CO com o intermetálico PtPb. Os resultados mostraram que as fases intermetálicas PtBi, PtPb e Pt₂Ta exibiram uma maior tolerância ao envenenamento por CO. Segundo os autores, este fato se deve a uma menor porcentagem de Pt na composição destes materiais em relação aos intermetálicos Pt₃Ti, Pt₃Zr e Pt₃Ta, que significa uma menor quantidade de sítios ativos para a adsorção de CO, refletindo logicamente em uma maior tolerância a esta espécie.

Mediante os trabalhos apresentados a necessidade de uma investigação mais detalhada sobre o mecanismo da reação de oxidação do glicerol, bem como o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores eficientes para a dada reação é evidente. Nesta perspectiva os intermetálicos surgem como uma promissora ferramenta de estudo.

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo estudar a reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas ordenadas, previamente obtidas e caracterizadas, de PtSn e AuSn, a fim de avaliar o desempenho eletrocatalítico destes materiais como ânodos frente à reação de oxidação do glicerol, em eletrólito alcalino (NaOH) e ácido (H_2SO_4), bem como identificar os intermediários e produtos oriundos desta reação, para que seja proposto um possível mecanismo reacional.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS

O estanho participante da fase intermetálica com a platina e o ouro foi selecionado devido sua característica em formar fases intermetálicas estáveis com ambos os metais (MASSALSKI, 1990), por ser um elemento metálico oxofílico (promove a geração de espécies oxigenadas sobre a superfície eletródica em potenciais menos anódicos que a platina e ouro puros) e, por apresentar um excelente desempenho eletrocatalítico para a oxidação de diversos alcoóis, tanto em meio ácido quanto alcalino, quando adicionado à superfície de metais puros, tais como a platina (KIM et al., 2008; GUPTA et al., 2009; SWITZER et al., 2009). A Pt (Alfa Aesar, 99,9%) em placa, o Au em placa (Umicore, 99,9%) e o Sn granulado (Berzog, 99,9%), foram pesados em uma balança Gehaka BG 440 analítica, de modo a atingirem a estequiometria necessária em proporção atômica de (1:1). Posteriormente os intermetálicos foram fundidos num Forno a Arco Voltaico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza, e, cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Foram refundidos em Forno de Indução (InductoHeat) em cadinho de Alumina de alta pureza para adquirirem a forma desejada (cilindro ≈ 7 mm diâmetro por ≈ 10 mm de comprimento). Posteriormente, os intermetálicos sofreram tratamento térmico por 24h em forno resistivo, na temperatura de estabilização da fase para cada intermetálico de acordo com o respectivo diagrama de fase (MASSALSKI, 1990). Para obter-se a fase desejada dos materiais, foi feito um rápido resfriamento em água deionizada para manutenção da fase almejada,

processo de têmpera. Todas as etapas foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio (PINTO et al., 2008).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de Raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Desta forma, foi a primeira técnica utilizada para a caracterização física das fases intermetálicas obtidas. As medidas de DRX foram realizadas através do método do pó, utilizando o equipamento Rigaku, RINT Ultima, X-Ray Diffractometer com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas apresentados na Figura 12 foram o resultado da média de três varreduras consecutivas a velocidade de $1^\circ/\text{min}$. entre os ângulos de 20 a 80° .

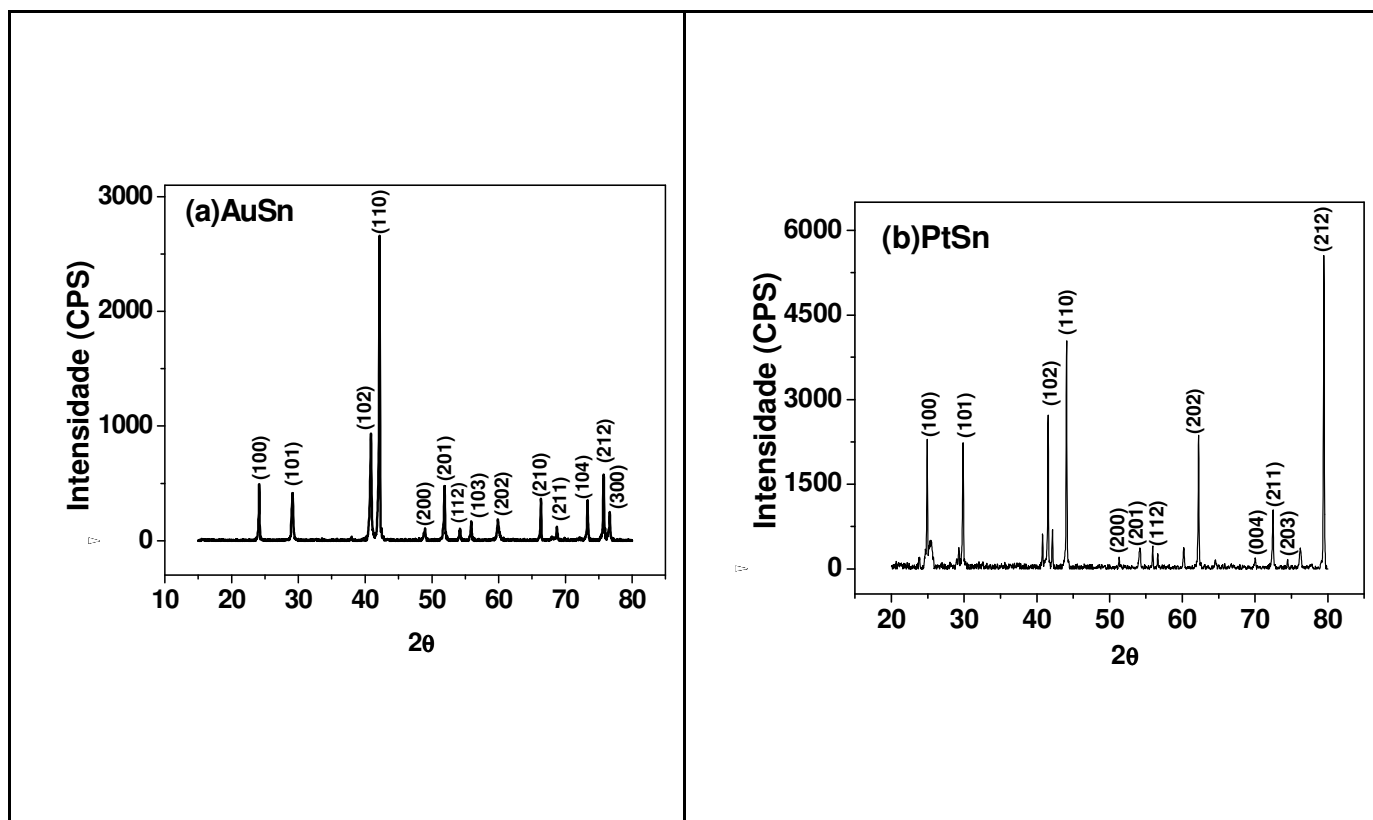


Figura 12: Difratomogramas dos intermetálicos (a) AuSn e (b) PtSn, obtidos a partir do método do pó. Registro da média de três varreduras sucessivas.

Os materiais analisados apresentaram excelente perfil de difração, de acordo com a literatura (CHOU e SCHAACK, 2008) e o banco de dados consultado, atestando a característica cristalina dos mesmos. Os dados obtidos nos difratogramas foram comparados a base de dados através do software PCPDFWin 2.4 - JCPDS-ICDD, comprovando a natureza dos materiais analisados como sendo os intermetálicos desejados, sem presença de fases secundárias que pudessem ser detectadas através da técnica de DRX. A Tabela 3 reúne os parâmetros cristalográficos referentes a cada material analisado, a partir do qual pode ser verificado que a almejada variação estrutural dos materiais em relação à Pt e o Au policristalinos foram alcançadas.

Tabela 3: Parâmetros cristalográficos, referentes a cada material, obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos intermetálicos com os dados da literatura.

Materiais	Sistema Cristalino	Grupo	Parâmetros de rede (Å)	
			a	c
Au	Cúbico	Fm3m (225)	4,07	4,07
AuSn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4,32	5,51
Pt	Cúbico	Fm3m (225)	3,92	3,92
PtSn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4,10	5,44

Posteriormente, os dados obtidos por DRX foram comparados com a base de dados Crystmet (WHITE et al., 2002), ferramenta que possibilitou a partir da utilização do software Carine Crystallography 3.1, a obtenção e visualização das estruturas cristalinas das fases intermetálicas PtSn e AuSn, bem como suas respectivas distâncias interatômicas, como pode ser observado na Figura 13.

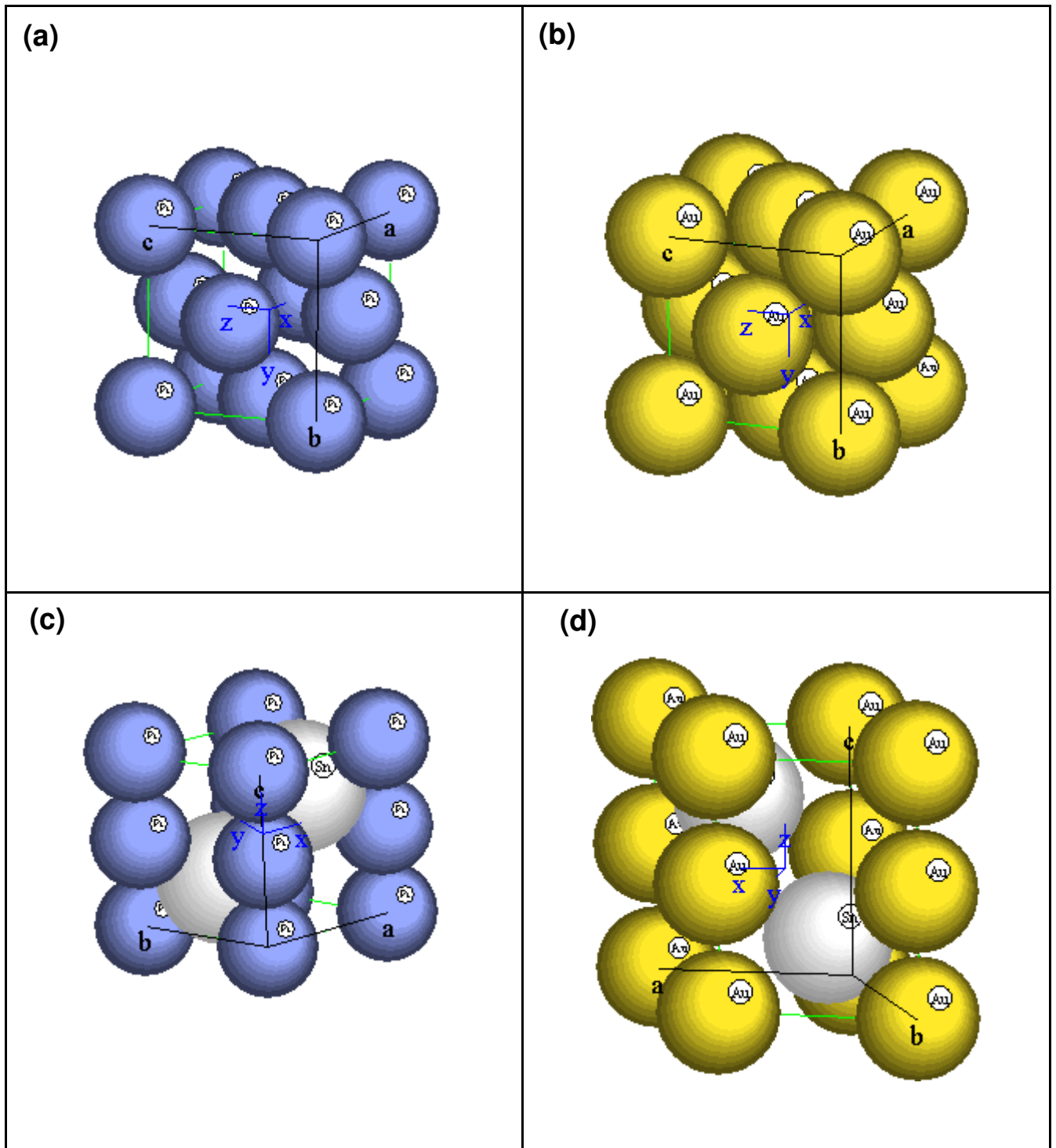


Figura 13: Estruturas cristalinas da (a) Pt e (b) Au e das fases intermetálicas (c) PtSn e (d) AuSn.

4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de se obter características da morfologia da superfície dos materiais. As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram feitas com análise de superfície por EDX, a fim de determinar a composição química local do material. Foi utilizando o equipamento LEO 440, que tem como acessório um detector EDX da marca OXFORD, modelo 7060, com resolução de 113 eV. Durante a realização da análise, a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, e, conseqüentemente, elétrons são ejetados de camadas exteriores dos átomos da amostra. Com a vacância gerada os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante e para isso liberam energia na forma de raios-X (EDX analysis, 2007). Foram realizadas análises por EDX em diversos pontos, escolhidos aleatoriamente na superfície do material, a partir das quais se pode calcular a composição média atômica de cada elemento presente na fase intermetálica analisada. Na Figura 14 são apresentadas a imagens obtidas a partir da análise dos intermetálicos AuSn e PtSn por MEV-EDX.

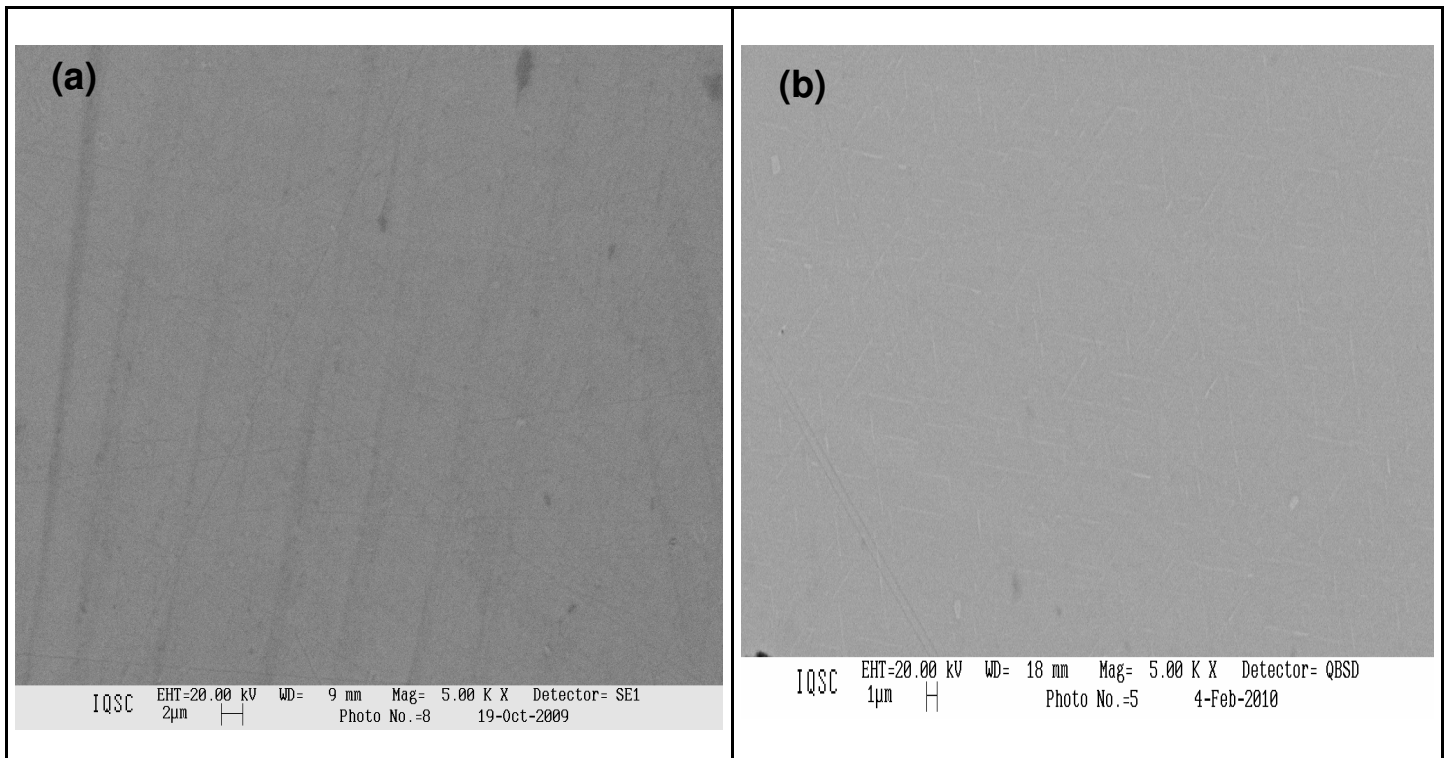


Figura 14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os intermetálicos (a)AuSn e (b)PtSn.

A partir das micrografias da Figura 14, observa-se que a superfície de ambas as fases intermetálicas apresentaram homogeneidade por todo corpo do material sem a presença indesejada de fases distintas.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos por EDX, estes dados mostram que foi obtido êxito na metodologia empregada para a obtenção dos intermetálicos ordenados, já que os materiais praticamente se encontram na proporção estequiométrica almejada de 1:1.

Tabela 4: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos intermetálicos.

Intermetálicos	Porcentagens atômicas médias \pm desvio padrão		
	Pt	Au	Sn
PtSn	45,7 \pm 1,0	---	54,2 \pm 1,0
AuSn	---	50,9 \pm 0,2	49,1 \pm 0,2

4.3 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS INTERMETÁLICOS

As pastilhas intermetálicas foram cortadas, na forma de cilindros, de aproximadamente 2,0 mm de espessura por 7,0 mm de diâmetro em uma máquina de corte (Isomet 2000, Buehler, USA) com disco diamantado, embutidas em Teflon, lixadas e polidas em politriz motorizada. A superfície metálica do eletrodo foi polida com lixa 600 mesh e pasta de diamante (Aratec), sendo que após o polimento, as amostras foram limpas em ultra-som por 15 minutos até obtenção de um acabamento especular. Esta configuração de eletrodo, mostrada na Figura 15, é adequada à obtenção dos estudos eletroquímicos através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

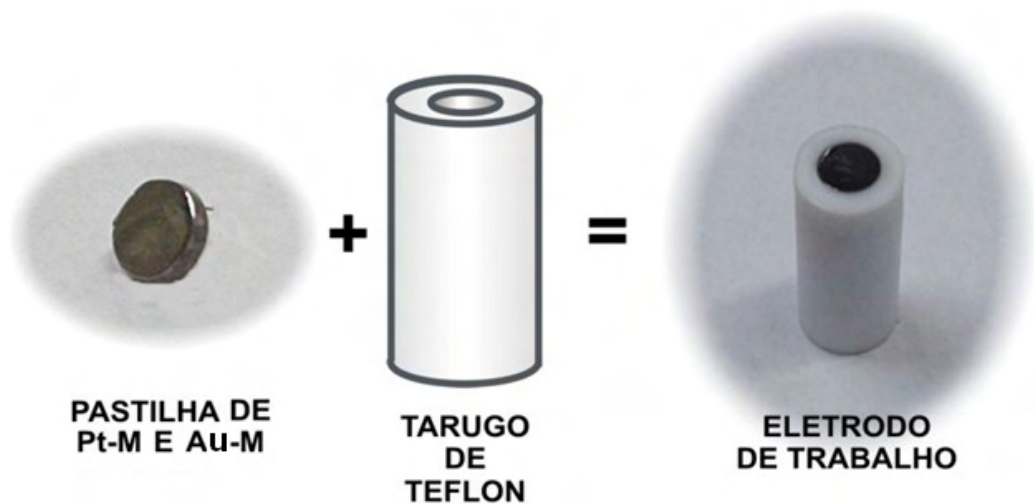


Figura 15: Representação da confecção dos eletrodos das fases intermetálicas.

4.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de dois compartimentos confeccionada em vidro pyrex, mostrada na Figura 16, previamente lavada com solução de sulfonítrica e com água deionizada (Ultra Pure Water System, Barnstead, $18\text{M}\Omega\text{cm}$). Nesta célula em um dos compartimentos foi colocado o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e no outro compartimento o eletrodo de referência. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o contra eletrodo um fio de platina e os eletrodos de trabalho foram a Pt e o Au policristalinos e as fases intermetálicas de PtSn e AuSn. Todos os experimentos foram feitos com os três eletrodos da célula eletroquímica devidamente conectados a um Potenciostato/Galvanostato (EGG & PAR), modelo 283, interfaceado a um PC com o software M270 (EGG & PAR).

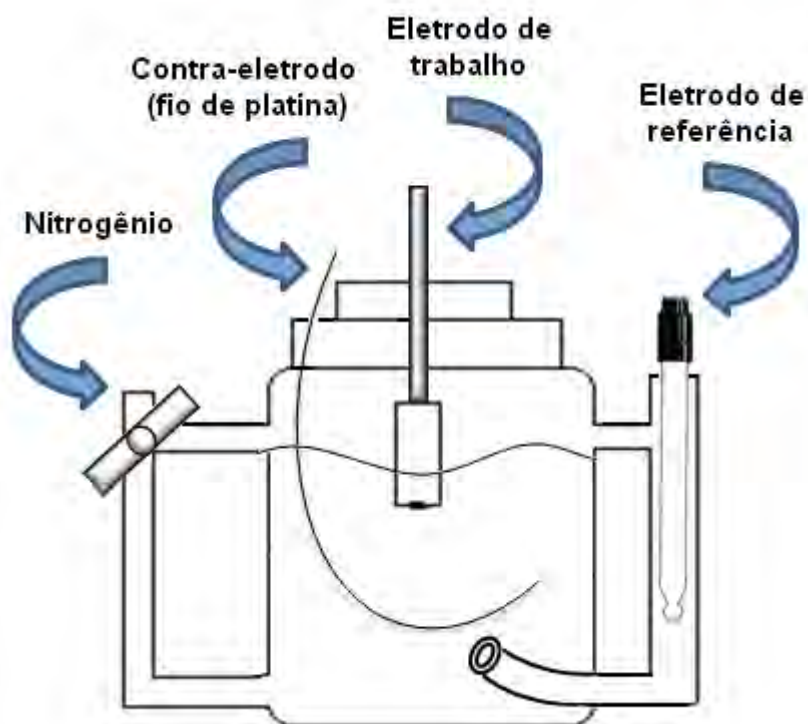


Figura 16: Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

4.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS

4.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A polarização potenciodinâmica cíclica mais conhecida como voltametria cíclica é uma técnica experimental fundamental em eletroquímica, sendo uma das principais ferramentas para o estudo de processos eletródicos. Esta técnica se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. A instrumentação necessária para a realização de medidas voltamétricas é um potenciostato com gerador de programa de potencial, uma célula eletroquímica com três eletrodos,

sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, e uma solução contendo o analito e eletrólito suporte. Esta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho variando continuamente com o tempo, e em um potencial predeterminado o sentido da varredura é invertido dando origem a uma curva corrente versus potencial denominado voltamograma cíclico (BRETT e OLIVEIRA BRETT, 1993). A voltametria cíclica é frequentemente a primeira técnica utilizada em um estudo eletroanalítico, sendo largamente empregada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que ocorrem na interface. Utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção e determinar se eles acontecem em apenas uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998). Assim, utilizando voltamogramas cíclicos com faixas de potencial e velocidade de varredura adequados, é possível obter condições reprodutíveis da superfície de uma infinidade de materiais metálicos e ligas (VIELSTICH, 2003).

Os testes de voltametria cíclica foram utilizados neste trabalho com a finalidade de analisar a reatividade do glicerol em eletrólito ácido e alcalino, como também avaliar o desempenho eletrocatalítico dos intermetálicos PtSn e AuSn frente a oxidação deste álcool, em relação a Pt e Au policristalinos, a partir das informações obtidas através dos voltamogramas cíclicos gerados, tais como o potencial de pico anódico (E_p), densidade de corrente de pico anódico (j_p) e potencial de início de oxidação (*onset potential*, OP). Além disso, a partir desta técnica também foi possível a análise preliminar dos fenômenos superficiais que estavam ocorrendo durante a reação.

Para todos os ensaios voltamétricos foi feita uma série de 20 ciclos a uma velocidade de 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente (25°C), num intervalo de potencial de 0,1 a 1,2 V. Foram utilizadas soluções de glicerol (Merck 87%) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico (Merck 96% suprapur) ou hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich 99,9%) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada (Ultra Pure Water System, Barnstead, $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) e deareadas por borbulhamento durante 30 minutos, por gás nitrogênio (White Martins, 5.0), sendo que a passagem do gás N_2 foi mantida constante durante o decorrer do experimento.

4.5.2 CRONOAMPEROMETRIA

A cronoamperometria consiste na aplicação de corrente elétrica a um sistema mantendo-se um potencial fixo controlado, e a resposta da corrente e sua variação durante um intervalo de tempo suficiente para que haja completa redução ou oxidação do composto estudado pode ser registrada (BRETT e OLIVEIRA BRETT, 1993).

Os ensaios cronoamperométricos foram realizados a partir de potenciais fixos, através dos quais foi observado o decaimento da corrente em função do tempo. Foi utilizado um intervalo de tempo de 600 s, para completa estabilização da corrente. Os valores de corrente obtidos em 600 s foram então utilizados para a construção de curvas $j \times E$. As medidas de cronoamperometria foram realizadas apenas para os materiais que demonstraram atividade catalítica frente à oxidação do glicerol, ou seja, somente em soluções alcalinas de $0,15 \text{ mol/L}$ de NaOH na presença de $0,15 \text{ mol/L}$ de glicerol, para os eletrodos de Pt, Au, PtSn e AuSn.

4.5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria e compreende a região do infravermelho do espectro eletromagnético. A região de maior utilidade para análises orgânicas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} , porém as regiões do infravermelho próximo (14290-4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700-200 cm^{-1}) também têm atraído atenção. A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica instrumental que nos permite caracterizar grupamentos funcionais e elucidar estruturas moleculares, sendo assim uma ferramenta analítica com extensa aplicação na identificação de compostos orgânicos (COSTA NETO, 2004). O método se baseia no fato de que a radiação infravermelha aumenta a velocidade e amplitude de vibração das ligações entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Assim, como os grupos funcionais destas moléculas incluem átomos ligados por arranjos específicos, a absorção da energia infravermelha por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de ligações e de átomos presentes nos grupos funcionais específicos daquela molécula. Como essas vibrações são quantizadas, enquanto elas ocorrem, os compostos absorvem a energia infravermelha em regiões particulares do espectro. O espectrômetro de infravermelho, opera passando o feixe de radiação infravermelha através da amostra e comparando a radiação que é transmitida pela amostra com um feixe de referência, assim qualquer frequência absorvida será evidenciada pela diferença entre os feixes. O espectrofotômetro então registra os resultados na forma de um gráfico, mostrando a absorbância versus a frequência ou comprimento de onda (SOLOMONS, 2000).

Nos últimos anos, a espectroscopia de infravermelho teve grandes avanços em sua tecnologia devido aos instrumentos interferométricos utilizando transformadas de Fourier ao invés dos princípios dispersivos utilizados anteriormente. Um espectrofotômetro com transformadas de Fourier, que pode ser visualizado na Figura 17, separa a radiação com os comprimentos de onda de interesse em dois feixes, um deles percorre uma distância fixa, e o outro, uma variável (espelho móvel). Variando-se as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtêm-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas, e conseqüentemente, variações da intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Posteriormente uma transformada de Fourier converte o interferograma obtido, que está no domínio do tempo para o domínio de frequências que é a forma mais familiar. Como não há o uso de monocromadores, como nas técnicas dispersivas, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo, e, além disso, como os dados sofrem conversão analógico digital, os resultados gerados são manipulados facilmente (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

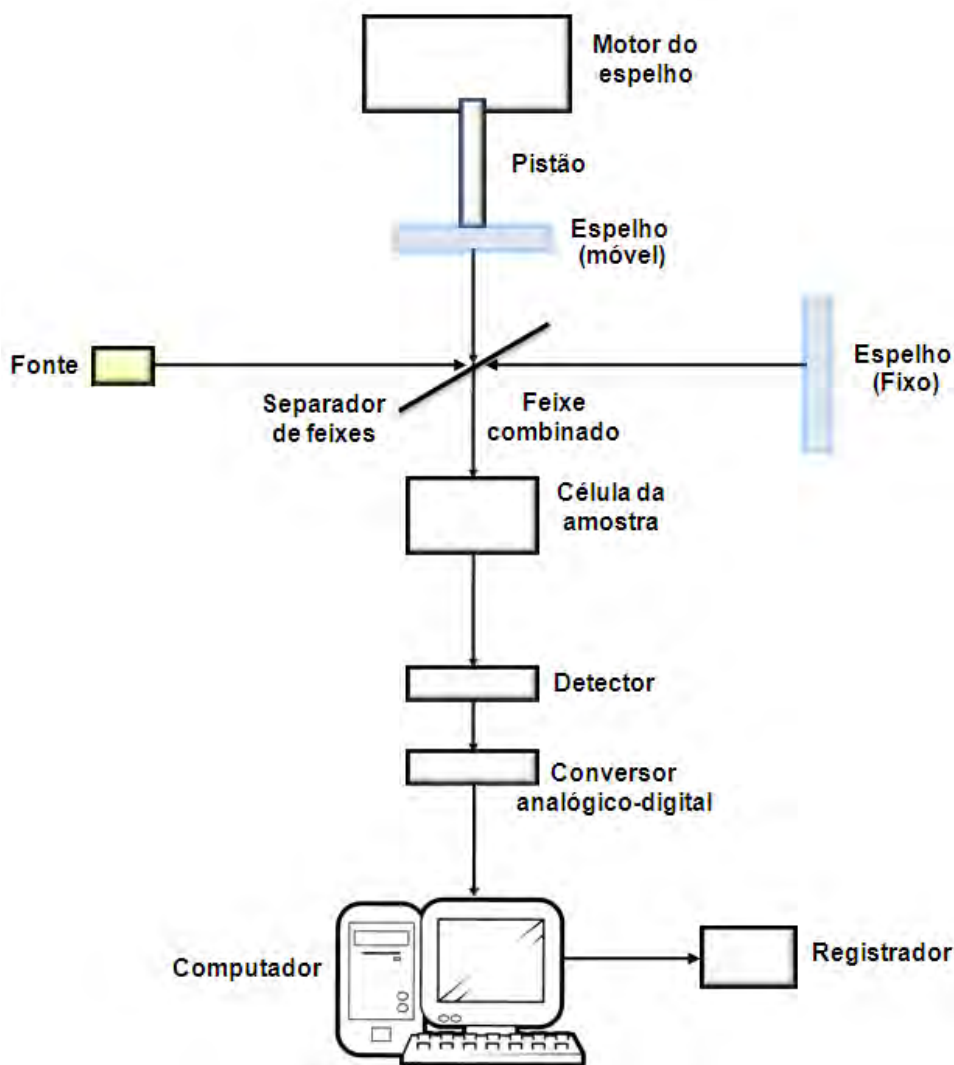


Figura 17: Esquema de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

A técnica de FTIR tornou possível o estudo de reações com cinética rápida ou a caracterização de compostos extremamente instáveis, ou seja, que possuem um tempo de vida curto (SALA, 1996), como é o caso dos intermediários reacionais gerados a partir da oxidação de combustíveis orgânicos. Dentro deste contexto, a espectroscopia de FTIR *in situ* tem desempenhado papel fundamental na elucidação de mecanismos eletroquímicos complexos, como os que ocorrem durante a oxidação de moléculas orgânicas (IWASITA, 2002), sendo desta forma o método mais efetivo para o estudo das reações que ocorrem no eletrodo (CHRISTENSEN e

HAMNETT, 1994). Nesse sentido, a espectroscopia de FTIR *in situ* foi utilizada para que seja possível estabelecer os intermediários e principais produtos oriundos da eletrooxidação do glicerol, a fim de que seja possível propor um mecanismo para a dada reação.

Os ensaios de FTIR foram realizados durante a oxidação do glicerol, em eletrólito de NaOH, sobre os eletrodos de Au e Pt policristalinos e os intermetálicos AuSn e PtSn. Todos os espectros foram obtidos em modo de reflectância externa e em configuração de camada fina, utilizando-se uma célula espectroeletroquímica, acoplada a uma janela óptica de CaF₂, que pode ser visualizada na Figura 18, adaptada do trabalho de IWASITA E NART (IWASITA E NART, 1997).

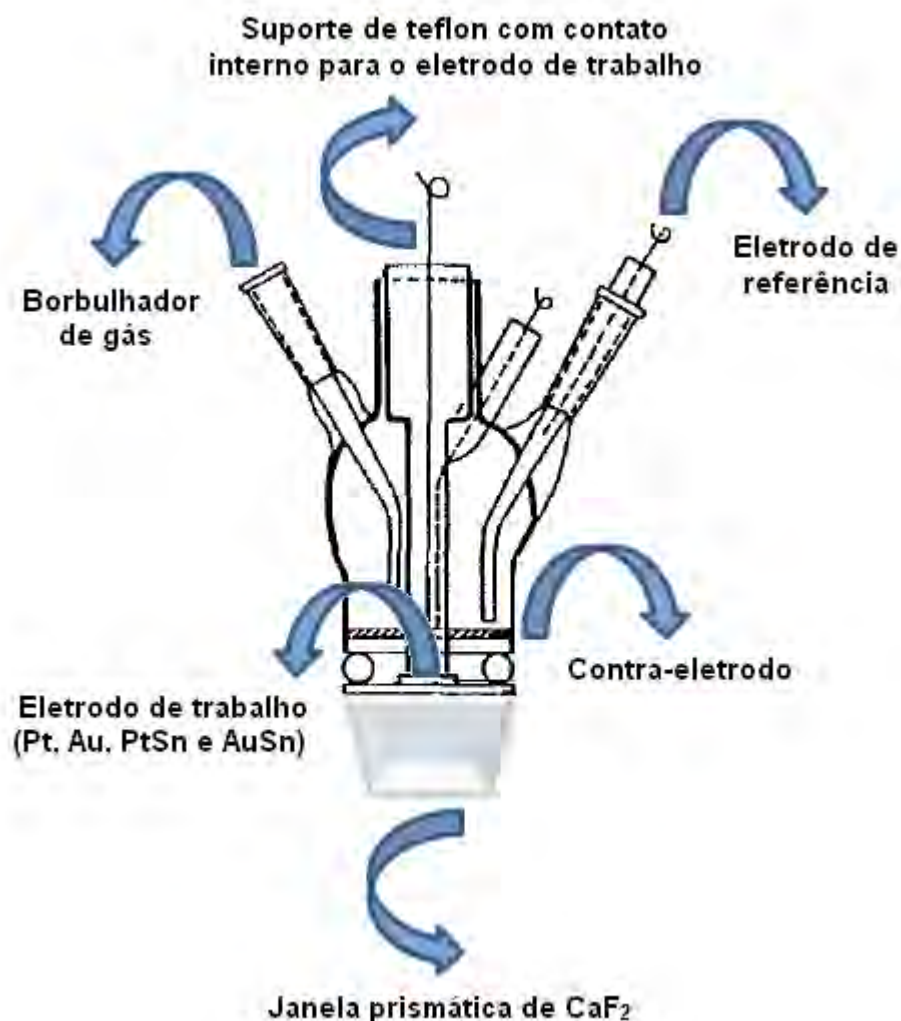


Figura 18: Célula espectroeletródica utilizada para os ensaios de FTIR *in situ*. (IWASITA e NART, 1997).

Para a realização das medidas foram utilizadas soluções de glicerol (Merck 87%) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich 99,9%) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, previamente preparadas com água destilada e deionizada (Barnstead, $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$). Posteriormente, os eletrodos de Pt, Au, PtSn e AuSn, já polidos com pasta de diamante (Arotec, $1/4 \mu$), foram inseridos na célula espectroeletródica em contato com a solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, daerada durante 30 minutos por gás nitrogênio (Aga, 5.0). Primeiramente um espectro referência (R_0) foi coletado a $0,05 \text{ V}$, e em seguida os espectros foram sendo obtidos em série entre

os potenciais de 0,1 a 1,2 V para a Pt e PtSn e 0,1 a 1,6 V para o Au e AuSn, com saltos de potencial de 0,1 V. Cada espectro no referente potencial aplicado foi registrado com uma resolução de aproximadamente 8 cm^{-1} , com razão de reflectância (R/R_0) entre um dado potencial R e o potencial de referência R_0 obtido em 0,05 V. Todas as análises de FTIR *in situ* foram feitas utilizando-se um espectrômetro Nicolet, modelo 670, com um detector MCT, interligado a um potenciostato Solartron 1285, conectados a um PC com o software OMNIC E.S.P.

5.2. É importante ressaltar que as medidas de FTIR foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQSC) em São Carlos.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica dos intermetálicos PtSn e AuSn foi realizada através de experimentos de voltametria cíclica em solução de $0,15\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (Sigma-Aldrich 99,9%) e H_2SO_4 (Merck 96% Suprapur), daeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins 5.0). Foram feitas séries de vinte ciclos a uma velocidade de 50 mV s^{-1} , num intervalo de potenciais de 0,05 a 1,2 V para Pt e PtSn, e de 0,1 a 1,8 para Au e AuSn, em eletrólito alcalino e ácido. Os dados obtidos a partir dos voltamogramas foram comparados a platina e o ouro policristalinos, nas mesmas condições experimentais.

4.6.1 MEIO ALCALINO

A Figura 19, logo abaixo, apresenta os perfis voltamétricos (20º ciclo) obtidos para a superfície da Pt e Au policristalinos e os intermetálicos PtSn e AuSn em

solução de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. A partir dos voltamogramas cíclicos presentes na Figura 21, foi constatado que todos os materiais eletródicos preparados não apresentaram nenhuma deterioração da superfície ou aumento significativo de densidade de corrente, mesmo após serem realizados 20 ciclos nos intervalos de potenciais indicados. Além disso, todos os eletrodos apresentaram comportamento voltamétrico reprodutível, demonstrando assim uma excelente estabilidade físico-química em eletrólito alcalino.

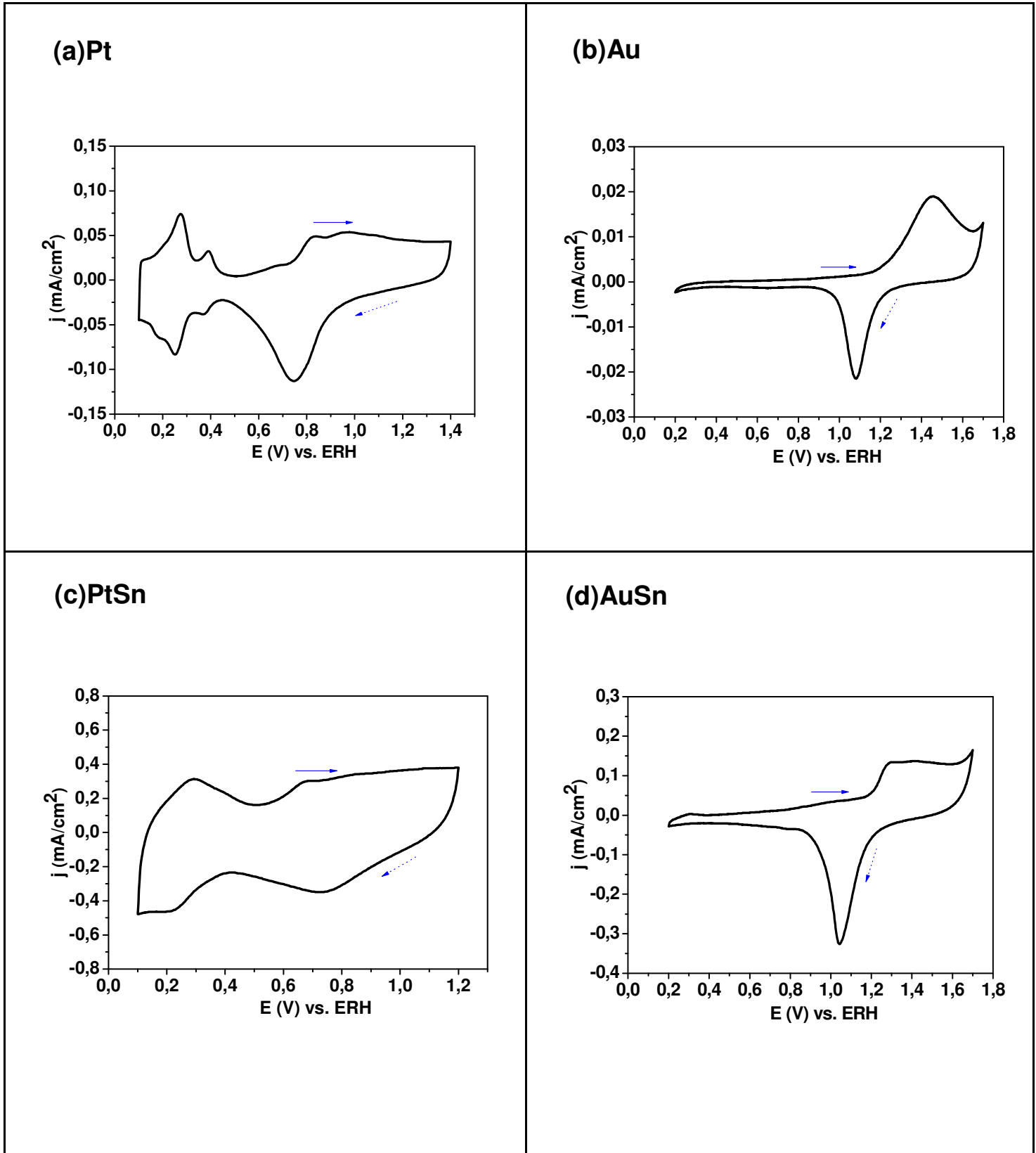


Figura 19: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Varredura anódica (—→), varredura catódica (.....→).

Através da Figura 19a, pode-se observar as características voltamétricas da Pt policristalina em meio alcalino, onde verifica-se a existência de picos bem definidos, tanto na varredura anódica como na catódica, na região de potenciais entre 0,10 e 0,40 V, provenientes do processo de adsorção/dessorção de hidrogênio. Posteriormente, também encontra-se entre a faixa de potencial de 0,40 a 0,75 V a região correspondente à dupla camada elétrica, e logo adiante observa-se a formação de dois picos anódicos, no intervalo de potenciais de 0,75 a 1,00 V, que correspondem a processos de oxidação da superfície da Pt, com consequente formação de óxidos. Na varredura catódica, o pico presente entre 0,50 e 0,90 V está associado com a redução de óxido de Pt (YU et al., 2003).

Na Figura 19c, onde o voltamograma do PtSn está representado, a região de hidrogênio é pouco definida, tanto na varredura anódica quanto na catódica, sendo este comportamento típico de ligas metálicas a base de platina e Pt/C (PEREZ, et al., 1998). A formação de espécies oxigenadas se encontra bem definida, como pode ser observado pelos patamares de oxidação e redução, entre os potenciais de 0,6 e 0,9 V, sobre a respectiva superfície eletródica.

Os resultados voltamétricos para o Au, conforme apresentado na Figura 19b, mostraram a presença de um pico de corrente anódica obtido em valores de potencial próximos a 1,40 V, este pico pode ser atribuído à conversão do composto ($\text{Au-OH}_{\text{quim}}$), proveniente do eletrólito alcalino e formado em potenciais mais negativos, a óxido áurico (Au_2O_3) ou ainda a hidróxido áurico [$\text{Au}(\text{OH})_3$]. Na varredura reversa, um pico de corrente catódica foi obtido em potenciais próximo a 1,00 V, correspondente à redução destes hidróxidos ou óxidos previamente formados (BURKE e McRANN, 1981).

O AuSn, que pode ser visualizado na Figura 19d, apresenta uma tênue “onda anódica” que tem início em 0,90 V, sugere-se que este processo esteja ocorrendo devido a quimissorção dos ânions OH^- provenientes do eletrólito alcalino (STRBAC e ADZIC, 1996). Os demais processos que podem ser observados para o AuSn são similares aos que ocorrem no Au policristalino, com a formação de um pico anódico pouco intenso em 1,30 V, provavelmente devido a formação de óxidos de ouro, e um pico catódico, em aproximadamente 1,00 V, proveniente do processo de redução destes óxidos.

4.6.2 MEIO ÁCIDO

A Figura 20, a seguir, apresenta os perfis voltamétricos (20ºciclo) obtidos para a superfície da Pt e Au policristalinos e para os intermetálicos PtSn e AuSn em solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} . Os voltamogramas da Figura 20, também atestaram uma ótima estabilidade físico-química empregando-se eletrólito ácido, já que todos os materiais eletródicos apresentaram reprodutibilidade voltamétrica e não apresentaram deterioração da superfície ou aumento significativo de densidade de corrente, após a realização dos 20 ciclos.

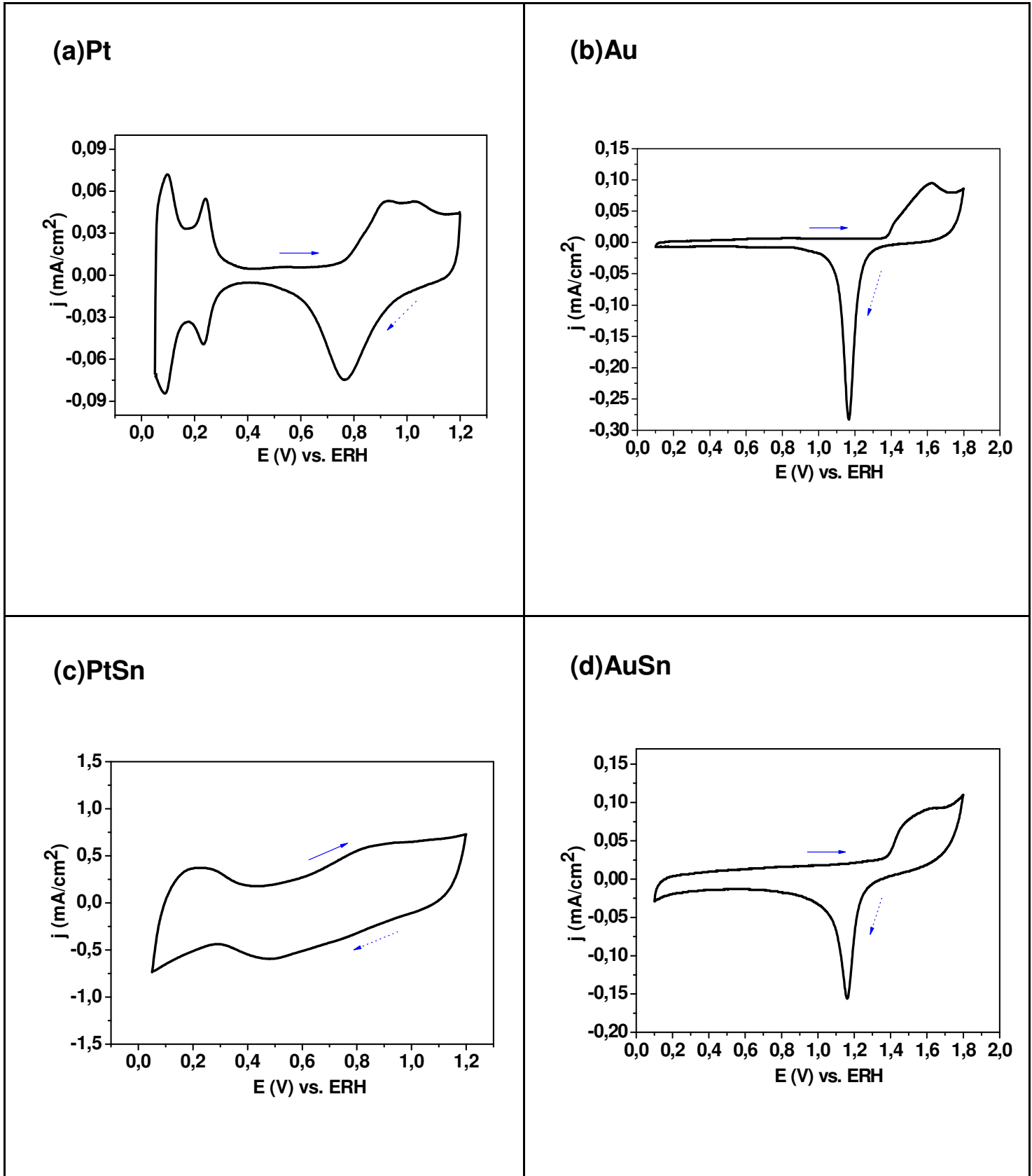
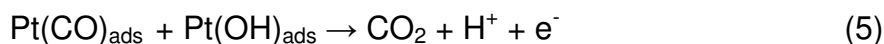


Figura 20: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Varredura anódica (—→), varredura catódica (·····→).

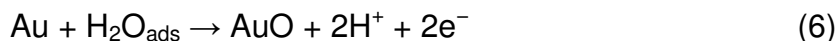
A partir da Figura 20a, observa-se o voltamograma cíclico típico da platina policristalina em eletrólito ácido, no qual podemos destacar três regiões bem definidas dentro de determinados intervalos de potencial. A primeira região, entre os potenciais de 0,05 e 0,40 V (vs. ERH) é denominada região do hidrogênio, onde ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica). Este processo é reversível, pois as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas. Ainda nesta região podemos observar a formação de dois picos reversíveis, uma vez que o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, pois faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio. Na segunda região entre 0,40 e 0,80 V (varredura anódica), o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é uma corrente constante em função do potencial. Uma terceira região de destaque ocorre entre os potenciais de 0,80 e 1,20 V corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Posteriormente, estas espécies oxigenadas se reduzem totalmente, formando um acentuado pico catódico, como pode ser visualizado em aproximadamente 0,75 V (SANTOS e TREMILIOSI-FILHO, 2001).

Na Figura 20c, podemos verificar que a fase intermetálica PtSn, em eletrólito ácido, apresentou comportamento eletroquímico muito semelhante ao descrito previamente na literatura (OLIVEIRA NETO et al., 2006). Porém, tal comportamento

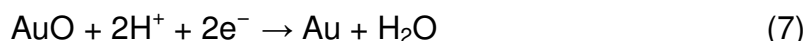
difere muito do encontrado para a Pt policristalina nas mesmas condições experimentais. A partir da análise do voltamograma do PtSn é possível constatar a existência de um amplo patamar, entre os potenciais de 0,10 a 0,40 V, com picos de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definidos. Este fato pode ser atribuído a modificações estruturais e eletrônicas da Pt devido à interação Pt–Sn (KIM et al., 2008). Além disso, este intermetálico apresentou um patamar de oxidação no intervalo de potenciais de 0,60 a 1,00 V, o qual tem sido atribuído a formação de óxidos superficiais (CASADO-RIVERA et al., 2004). Ao comparar o potencial inicial de formação destes óxidos superficiais pode-se verificar que estes se formam em potenciais cerca de 0,170 V mais negativos para o PtSn em relação a Pt, fato que indica a capacidade deste material em produzir espécies oxigenadas a baixos potenciais. Esta característica permite ao PtSn promover a oxidação de combustíveis orgânicos, e produtos de oxidação incompleta como o CO_{ads} , em potenciais menos positivos com conseqüente redução energética. Segundo a literatura, o mecanismo da oxidação do CO_{ads} a CO_2 é estabelecido como sendo do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) (BLIZANAC et al., 2004; MAILLARD et al., 2005).



Através da Figura 20b, podemos observar o perfil voltamétrico do ouro policristalino em meio ácido, onde é possível visualizar durante a varredura anódica o início da formação de uma monocamada de óxido de Au em aproximadamente 1,35 V, conforme a reação:



Posteriormente, estes óxidos são reduzidos, durante a varredura catódica, dando origem a um pico intenso em 1,15 V, de acordo com a reação reversa:



Estas características voltamétricas apresentadas estão de acordo com dados previamente publicados na literatura sob condições ácidas (SCHMIDT e PASTOR, 1996; MÖLLER e PISTORIUS, 2004).

A partir da Figura 20d, nota-se que os processos eletródicos que ocorrem no AuSn são muito similares aos verificados no Au policristalino, porém a formação de óxidos sobre o intermetálico ocorre em valores ligeiramente mais positivos, com a formação de um pico anódico por volta de 1,56 V, devido a formação de óxidos de ouro, e um pico catódico, em aproximadamente 1,16 V, proveniente do processo de redução destes óxidos.

4.7 ABSORÇÃO ATÔMICA

Ensaio de espectrofotometria de absorção atômica foram feitos para determinar a possível presença e quantidade de Sn em uma solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} . Através da técnica de voltametria cíclica o eletrodo intermetálico de PtSn foi submetido a varreduras de potenciais, no intervalo de 0,0 a 1,20 V, a uma velocidade 100 mV s^{-1} , durante 100 ciclos. As soluções eletrolíticas de H_2SO_4 do

respectivo intermetálico foi armazenada em um recipiente limpo para posterior análise. Na Figura 21, segue a curva analítica (curva de calibração) obtida dentro dos limites de detecção da técnica empregada. Na Tabela 5 verifica-se o resultado quantitativo desta análise.

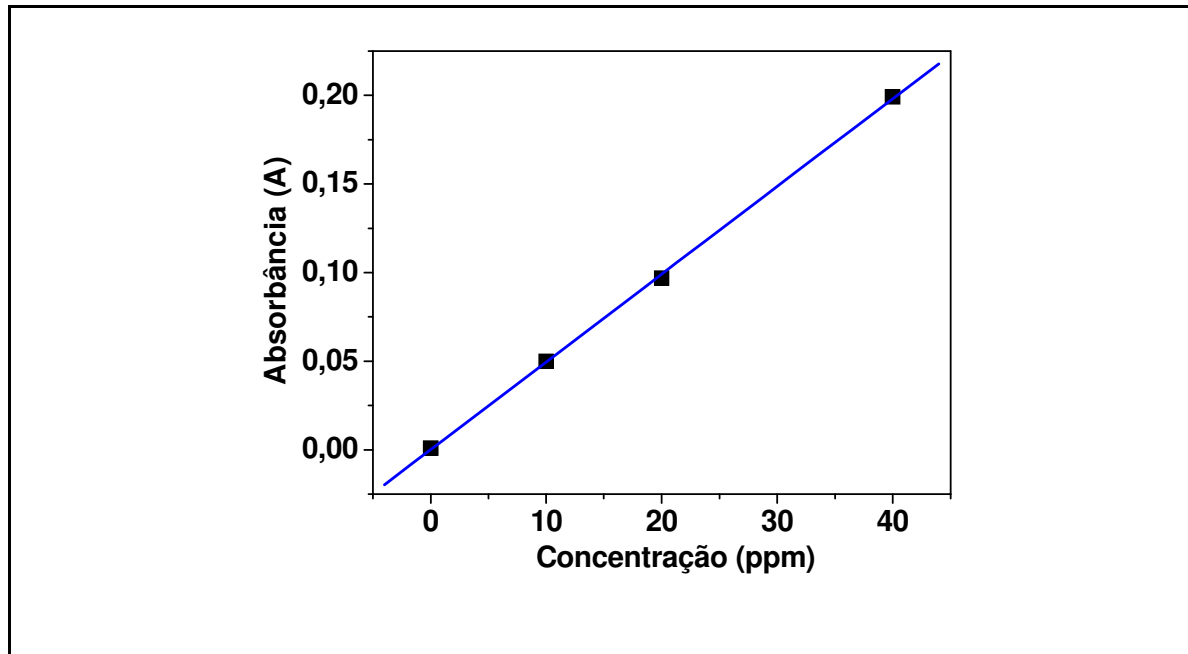


Figura 21: Curva de calibração obtida a partir dos ensaios de espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 5: Resultado da análise quantitativa de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Metal	Quantidade do metal em 600 mL de solução (ppm)
Sn	Não detectado

De acordo com os resultados apresentados acima, observa-se a presença praticamente nula de estanho, participante da fase intermetálica com a Pt, na solução eletrolítica, depois de realizados 100 ciclos. Constatando-se assim, que esta fase intermetálica estudada possui excelente estabilidade físico-química frente ao número de ciclos realizados.

4.8 CÁLCULO DA ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA

Um dos parâmetros mais importantes em eletrocatalise é a área real, também chamada de área ativa, do eletrodo ou catalisador, a qual determinará a atividade eletrocatalítica deste. O mecanismo eletrocatalítico é baseado na transferência de carga que ocorre entre a superfície eletródica e as espécies que se encontram quimissorvidas sobre ela. Assim a taxa de reação, e conseqüentemente a corrente elétrica é proporcional a área superficial em que estas transferências eletrônicas ocorrem, ou seja, a área superficial real ou eletroquimicamente ativa do eletrodo (RODRÍGUEZ et al., 2000). A determinação da superfície real dos eletrodos é muito importante para a quantificação, por unidade de área, de vários parâmetros experimentais que caracterizam os processos eletroquímicos (JARZQBEK e BORKOWSKA, 1997). Desta forma, o conhecimento da área real do eletrodo é, portanto, estritamente necessário.

4.8.1 PLATINA POLICRISTALINA

A área superficial real do eletrodo de platina policristalina foi determinada através da carga de adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução de

H^+ , entre o intervalo de potenciais de 0,0 a 0,40 V (vs. ERH), obtida a partir de seu voltamograma cíclico em solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} . No caso da Pt policristalina admite-se que a formação da monocamada de hidrogênio adsorvido, no referido intervalo de potenciais citado acima, corresponde a uma carga total de 210 $\mu C/cm^2$ (TRASATTI e PETRII, 1991). Assim, dividindo-se a carga Q_H , obtida através da integração da área abaixo da região de oxidação do hidrogênio na varredura anódica, como assinalado na Figura 22, pela carga de 210 $\mu C/cm^2$, encontrou-se uma área ativa para a Pt de aproximadamente 0,33 cm^2 .

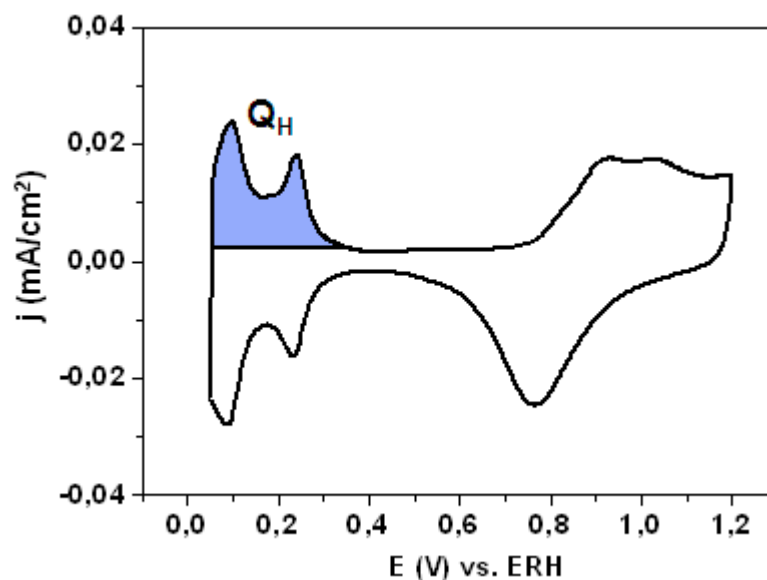


Figura 22: Voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} a 100 mV/s, com a região da carga de oxidação de hidrogênio (Q_H), utilizada para os cálculos, em destaque.

4.8.2 FASE INTERMETÁLICA PtSn

A área real da fase intermetálica PtSn foi determinada com base no valor encontrado para o intermetálico PtSb, desta forma, o método utilizado para o cálculo da área do PtSb será descrito primeiramente.

Medidas de FTIR foram realizadas utilizando a fase intermetálica PtSb com a finalidade de verificar se o monóxido de carbono se adsorve de forma linear ou em ponte sobre sua superfície. Os ensaios de FTIR foram realizados por outro membro do grupo (NICOLAI, 2006), e a partir dos resultados apresentados na Figura 23, foi constatado que a molécula de monóxido de carbono se adsorve linearmente sobre a superfície do eletrodo de PtSb.

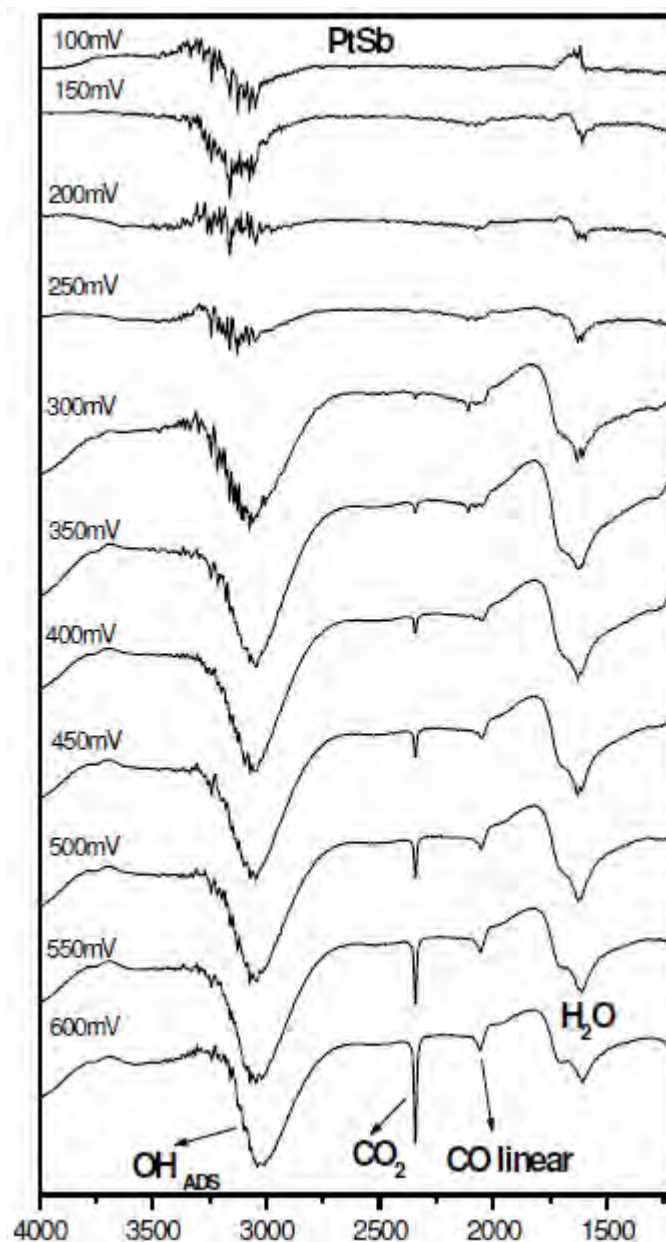


Figura 23: Espectros de FTIR do intermetálico PtSb medido em H_2SO_4 0,15M, com monóxido de carbono adsorvido, em vários potenciais (NICOLAI, 2006).

Desta forma, pode-se dizer que o CO se adsorve sobre a superfície de PtSb ocupando apenas um sítio de Pt, sendo possível o cálculo da área ativa deste eletrodo através da carga de oxidação do CO obtida. Assim, a partir da carga total obtida pela integração da área abaixo da região de oxidação do CO, na varredura anódica, e assumindo-se que a oxidação de uma monocamada de CO gera uma carga de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ (CAMARA et al., 2004), a área real do PtSb foi calculada da mesma maneira que foi feita para a Pt, sendo obtida uma área de $0,43 \text{ cm}^2$.

Posteriormente, a rugosidade dos intermetálicos PtSb e PtSn foram obtidas a partir de ensaios de microscopia de tunelamento (STM), como segue na Tabela 6:

Tabela 6: Rugosidade obtida para a superfície dos intermetálicos a partir da técnica de STM (NICOLAI, 2006).

Intermetálico	Rugosidade (nm)
PtSb	2,81
PtSn	2,66

Assim, a área superficial real do intermetálico PtSn foi estimada pela comparação da rugosidade do mesmo em relação ao PtSb, obtendo-se o valor de $0,41 \text{ cm}^2$.

4.8.3 OURO POLICRISTALINO

A área superficial real do ouro policristalino foi determinada utilizando-se o método desenvolvido por Burshtein (MICHRI et al., 1972). Segundo este método a

área correspondente ao início da formação de óxidos de ouro até o mínimo de Burshtein, como pode ser observado a partir do voltamograma cíclico da Figura 24, corresponde à formação de uma monocamada de óxido de ouro sobre a superfície deste. Assim, calculando-se a densidade de carga (Q_o) através da integração da área logo abaixo do pico anódico até o potencial de 1,7 V, e admitindo que a carga envolvida na adsorção de uma monocamada de oxigênio sobre o ouro policristalino é de aproximadamente $390 \mu\text{C cm}^{-2}$ (TRASATTI e PETRI, 1991; DALL'ANTONIA, 1995; JARZQBK e BORKOWSKA, 1997), obteve-se a partir da relação destas cargas o quociente de $0,49 \text{ cm}^2$, correspondente a área superficial real do Au policristalino.

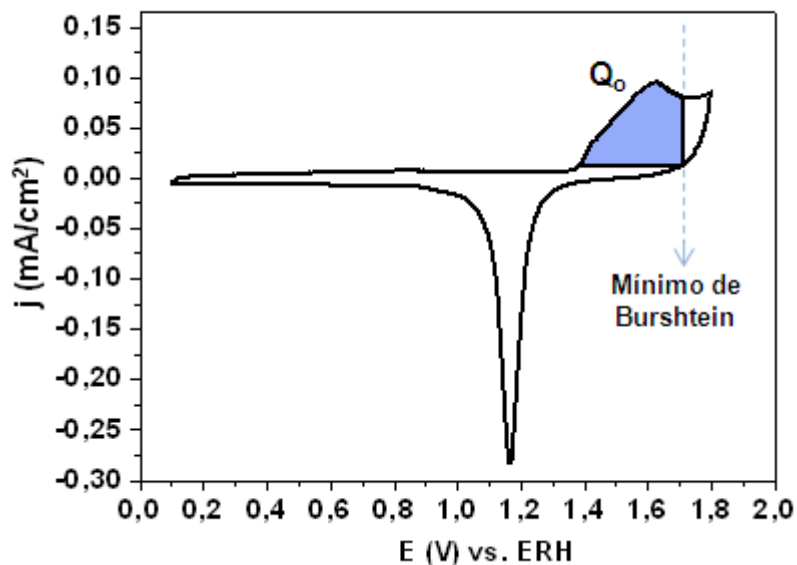


Figura 24: Voltamograma cíclico do Au policristalino em solução de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV/s , com a região da carga de oxidação de óxidos (Q_o), utilizada para os cálculos, em destaque.

4.8.4 FASE INTERMETÁLICA AuSn

A densidade de corrente da dupla camada elétrica, denominada corrente capacitiva, é diretamente proporcional a área eletroquimicamente ativa de um

eletrodo (GILEADI, 1993). Desta forma, relacionando as correntes capacitivas medidas em um mesmo potencial com a área superficial real do eletrodo de ouro, é possível estimar a área ativa do intermetálico AuSn, a partir da relação de proporcionalidade:

$$\frac{j \text{ (capacitiva) }_{\text{Au}}}{j \text{ (capacitiva) }_{\text{AuSn}}} = \frac{\text{Área real Au}}{\text{Área real AuSn}}$$

Resolvendo a dada relação, foi obtido o valor de 0,79 cm² correspondente a área superficial real do eletrodo de AuSn.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de Pt e Au e dos intermetálicos PtSn e AuSn foi avaliada através da técnica de voltametria cíclica. A partir da análise dos voltamogramas cíclicos gerados para cada material, foi possível obter dados sobre a natureza, atividade e características superficiais dos mesmos.

5.1.1 MEIO ALCALINO

A Figura 25 apresenta os perfis voltamétricos dos eletrodos de Pt e Au policristalinos e dos intermetálicos PtSn e AuSn em solução de C₃H₅(OH)₃ + NaOH

0,15 mol L⁻¹. Os ensaios com os eletrodos policristalinos de Pt e Au foram realizados para serem utilizados como parâmetro de comparação com os intermetálicos.

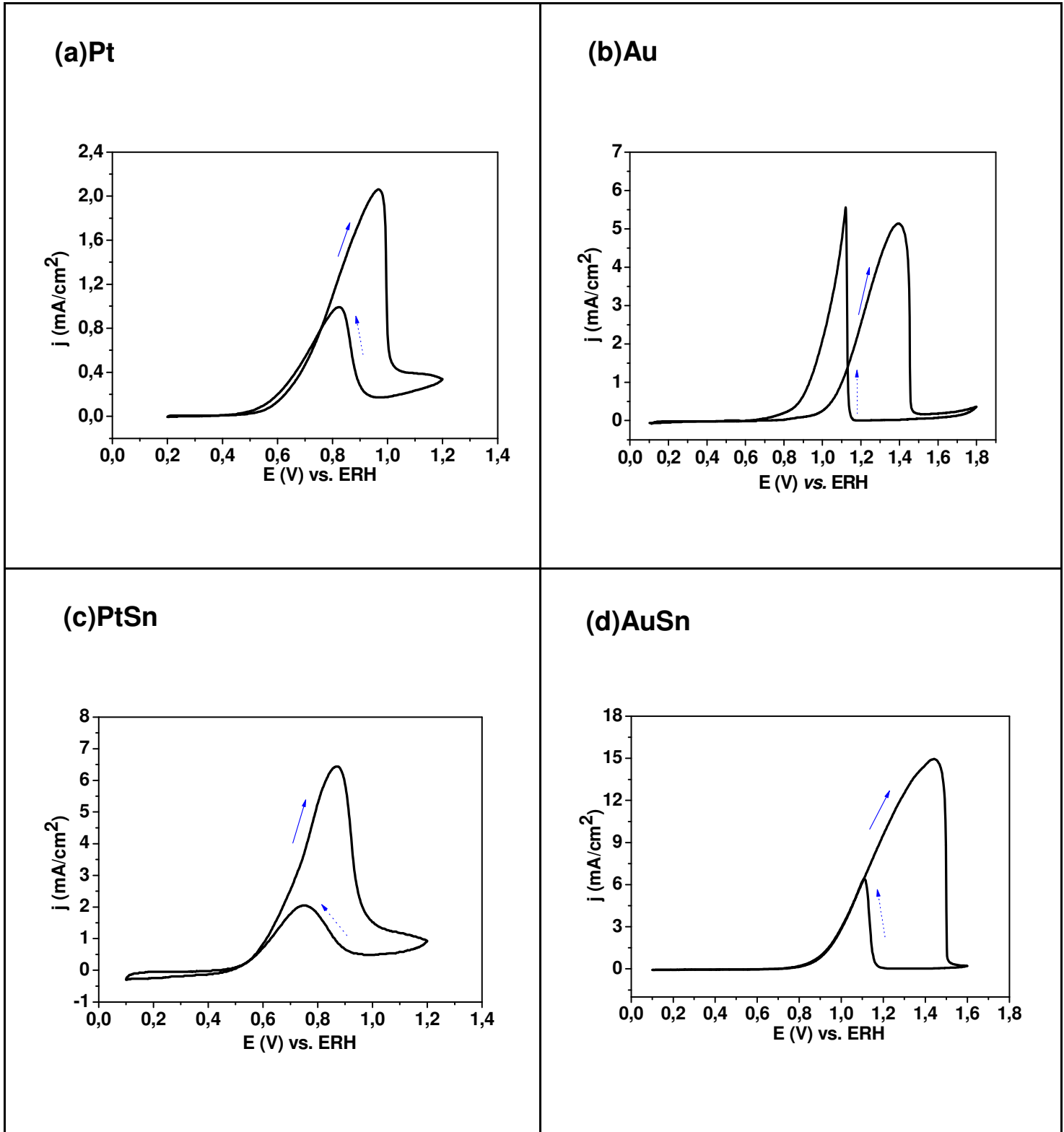


Figura 25: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20^o ciclo, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Varredura anódica (—→), varredura catódica (.....→).

A partir da Figura 25 pode-se verificar que os voltamogramas cíclicos de todos os materiais eletródicos apresentaram picos bem definidos tanto na varredura anódica como na catódica, demonstrando a unânime atividade superficial dos mesmos para a oxidação do glicerol, em condições alcalinas.

A Figura 25a apresenta o voltamograma cíclico da Pt policristalina, onde é possível observar a ausência da adsorção de hidrogênio nos potenciais entre 0,0 e 0,4 V. Provavelmente a adsorção de hidrogênio tenha sido inibida pela adsorção de glicerol, já que poliálcoois podem começar a se adsorver a baixos potenciais sobre eletrodos de Pt (CHETTY e SCOTT, 2007). Evidências experimentais mostram que a adsorção do glicerol sobre eletrodos de Pt é um processo rápido que se dá com a desidrogenação da molécula, seguido da ionização do hidrogênio adsorvido (GONÇALVES et al., 1985; GONÇALVES e RABOCKAI, 1989). Durante a varredura positiva, a oxidação do glicerol começa em aproximadamente 0,56 V, alcançando uma densidade máxima de corrente em 0,96 V, na forma de um pico anódico bem definido. É importante ressaltar que o *onset potential*¹ da oxidação do glicerol sobre o eletrodo de Pt coincide com o início de formação das espécies PtOH sobre a superfície desta, e o pico anódico de corrente é registrado na região de potencial em torno de 0,9 V, ou seja, exatamente onde há uma maior concentração de espécies OH adsorvidas, como pode ser verificado na Figura 19a. Desta forma, de acordo com trabalhos previamente publicados (AVRAMOV-IVIC et al., 1992; ROQUET et al, 1994), o processo de oxidação do glicerol não ocorre sobre regiões da superfície da Pt que estejam livre de óxidos, atestando que espécies hidroxila são importantes para que a reação seja otimizada.

¹ O parâmetro "onset potential" refere-se ao potencial onde a oxidação do combustível tem início. É importante que o combustível apresente baixos valores deste parâmetro, o que corresponde a uma menor energia para que o processo de oxidação comece.

A superfície da fase intermetálica PtSn (Figura 25c) apresentou um perfil voltamétrico muito semelhante ao obtido para o eletrodo de Pt policristalina, sugerindo que a oxidação do glicerol sobre esta fase intermetálica esteja ocorrendo via um mecanismo reacional muito similar ao verificado para a Pt. A eletrooxidação do glicerol sobre o intermetálico PtSn teve início em 0,48 V e alcançou uma densidade de corrente máxima superior a Pt pura. Na varredura reversa observou-se um pico anódico, maior do que o observado para a Pt, que pode ser atribuído a oxidação de intermediários reacionais oriundos da oxidação incompleta de glicerol formados durante a varredura anódica (ZHANG e XIA, 2006). Além disso, é possível verificar que as curvas da varredura anódica e catódica do PtSn estão quase superpostas, sugerindo que um pequeno efeito de envenenamento esteja ocorrendo sobre a superfície deste intermetálico (ROQUET et al., 1994).

O ouro policristalino (Figura 25b) mostrou elevada atividade eletrocatalítica para a oxidação do glicerol em meio alcalino. Durante a varredura positiva, observa-se a formação de um amplo pico anódico, correspondente à oxidação do álcool, com densidade de corrente superior a obtida para a platina, nas mesmas condições experimentais. Após a densidade de corrente atingir seu valor máximo, em aproximadamente 1,39 V, esta sofre uma queda abrupta, que pode ser atribuída principalmente à formação de óxidos de ouro sobre a superfície do material (KAHYAOGLU et al., 1984; AVRAMOV-IVIC et al., 1991).

Porém, a oxidação do glicerol sobre o Au policristalino ocorre em valores de potencial acentuadamente mais positivos em relação a Pt. Este comportamento divergente frente à oxidação do glicerol, pode ser explicado pelas diferentes formas de adsorção das moléculas deste triálcool sobre a superfície da Pt e do Au. A Pt possui vacâncias em suas bandas d o que promove uma forte interação de seus

sítios ativos com moléculas orgânicas, e, desta forma as moléculas de glicerol podem sofrer uma adsorção dissociativa a baixas regiões de potencial. No entanto, tal adsorção dissociativa não ocorre sobre a superfície do Au, pois o Au não possui vacâncias em suas bandas d, sendo, portanto, caracterizado como um material com propriedades adsorptivas relativamente fracas, quando comparado à Pt. Em contrapartida, regiões de potenciais mais positivos permitem uma forte adsorção de grupos OH sobre a superfície do Au, fazendo com que o Au promova uma eficiente desidrogenação de compostos orgânicos, o que o credencia como excelente catalisador em eletrólito alcalino (ENEA e ANGO, 1988; BORKOWSKA et al., 2004; LUCZAK, 2007). Diversos estudos (AVRAMOV-IVIC et al., 1991; CARRETTIN et al., 2003; CARRETTIN et al., 2004; WANG et al., 2006; DEMIREL et al., 2007) sugerem que o mecanismo de oxidação do glicerol, sobre eletrodos de Au, ocorra via uma etapa inicial de desidrogenação, como já foi proposto anteriormente para a Pt. Segundo AVRAMOV-IVIC et al. (AVRAMOV-IVIC et al., 1991), a forma mais provável para que esta etapa de desidrogenação ocorra seria a interação entre o hidrogênio do segundo carbono da molécula de glicerol e espécies OH^- adsorvidas sobre a superfície do ouro, onde um forte efeito indutivo negativo é gerado a partir da interação do grupo hidroxila e o segundo átomo de carbono, fazendo com que haja o enfraquecimento da ligação C–H e ocorra a primeira desprotonação, como segue na Figura 26.

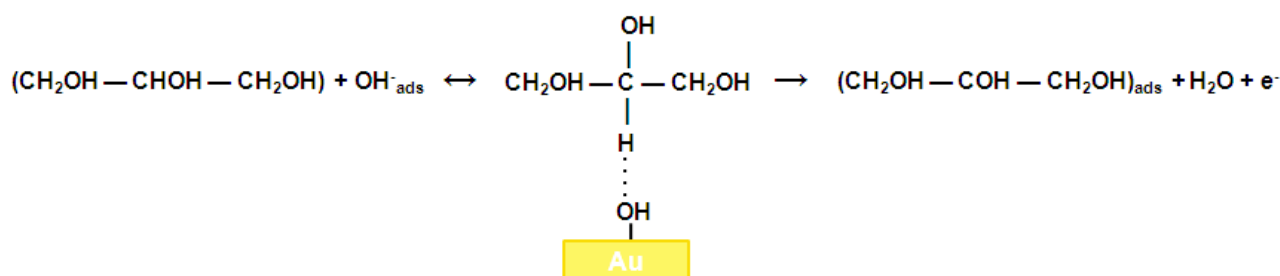


Figura 26: Etapa da desidrogenação do glicerol sobre eletrodo de Au (Adaptado de AVRAMOV-IVIC et al., 1991).

Desta forma, sugere-se que o mecanismo descrito acima deva estar ocorrendo durante a oxidação do glicerol sobre o eletrodo de Au policristalino utilizado, pois a partir da comparação dos voltamogramas das Figuras 19b e 25b, podemos verificar que a oxidação do combustível coincide exatamente com o aumento da adsorção das espécies OH^- sobre a superfície do Au.

Durante a varredura negativa, há formação de um pico anódico intenso e agudo em aproximadamente 1,10 V. Este pico anódico pode corresponder a reoxidação do glicerol após o processo de redução dos óxidos quimissorvidos formados durante a varredura positiva (KAHYAUGLU et al., 1984; MÖLLER e PISTORIUS, 2004).

Assim como a fase intermetálica PtSn, o eletrodo de AuSn (Figura 25d) também demonstrou um comportamento voltamétrico análogo ao do Au policristalino, sugerindo que processos reacionais semelhantes possam estar ocorrendo sobre a superfície do intermetálico. Durante a varredura positiva, o intermetálico AuSn apresentou uma densidade de corrente de oxidação para o glicerol muito superior a do Au puro, e na varredura negativa houve a formação de um pico agudo proveniente da reoxidação do glicerol, similar ao verificado para o Au policristalino, porém muito menos pronunciado.

A partir da prévia análise voltamétrica das fases intermetálicas PtSn e AuSn foi possível observar que estes materiais se mostraram mais eletroativos frente a reação de oxidação do glicerol em relação a Pt e ao Au puros. A Tabela 7 reúne os valores dos parâmetros eletroquímicos discutidos anteriormente, obtidos a partir da voltametria cíclica. Estes parâmetros eletroquímicos são de fundamental importância para a avaliação da atividade eletrocatalítica de um material.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do glicerol obtidos por voltametria cíclica (20° ciclo da varredura anódica), sobre a superfície da Pt e Au policristalinos e dos intermetálicos PtSn e AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ 0,15 mol L⁻¹.

Materiais	OP (V) vs. ERH	j_p (mA cm⁻²)	E_p (V) vs. ERH
Pt	0,56	2,05	0,96
Au	0,98	5,10	1,39
PtSn	0,49	6,45	0,86
AuSn	0,82	15,03	1,42

A partir da análise dos parâmetros eletroquímicos listados na Tabela 7, pode-se verificar que os intermetálicos PtSn e AuSn, apresentaram um deslocamento do *onset potential* para valores menos positivos da ordem de 0,07 V para o PtSn e 0,16 V para o AuSn, quando comparados à Pt e ao Au policristalinos,

respectivamente. Desta forma, sugere-se que espécies oxigenadas OH^- estejam se formando ou se adsorvendo a potenciais mais negativos sobre ambas as fases intermetálicas, o que significa uma menor energia necessária para que o processo de oxidação do glicerol tenha início, reduzindo a sobrevoltagem e favorecendo a dada reação.

Em relação à densidade de corrente de pico², as fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn também apresentaram uma atividade catalítica superior aos metais Pt e Au puros. O intermetálico PtSn alcançou uma densidade máxima de corrente da ordem de $6,45 \text{ mA/cm}^2$, ou seja, um valor três vezes maior do que o observado para a Pt. Este efeito sinérgico apresentado pelo intermetálico PtSn para a eletrooxidação do glicerol, pode ser atribuído a uma combinação de efeitos geométricos e eletrônicos.

De acordo com trabalhos previamente publicados que abordam a oxidação de alcoóis sobre eletrodos de PtSn (MUKERJEE e McBRENN, 1999; VIGIER et al., 2004; NETO et al., 2005; KIM et al., 2008), a introdução do Sn na estrutura cristalina da Pt provoca alterações geométricas devido a um aumento da distância entre as ligações Pt–Pt, que no caso do intermetálico PtSn utilizado é de cerca de $1,29 \text{ \AA}$ em relação a Pt policristalina (PINTO et al., 2008), e modificações eletrônicas provenientes das interações Pt–Sn, ocasionando mudanças de ordem energética nos orbitais d dos átomos de Pt. Estes fatores associados favorecem a quebra das ligações C–C, aumentando a atividade catalítica para a eletrooxidação do álcool, enquanto que o CO que vai sendo formado como produto reacional intermediário durante a clivagem das ligações C–C se adsorvem mais fracamente e

² Todos os valores de densidade de corrente foram devidamente normalizados pela área real dos eletrodos (vide tópico 4.8)

preferencialmente de forma linear sobre os sítios superficiais de Pt, e, posteriormente, vão sendo oxidados a CO₂ a partir da doação espécies oxigenadas provenientes do Sn através de um mecanismo bifuncional (WATANABE e MOTOO, 1975), Equação 8, diminuindo significativamente o envenenamento superficial e liberando os sítios ativos de Pt para a oxidação do glicerol.



Quando utilizadas as mesmas condições experimentais, esta resistência ao envenenamento superficial por espécies carbonáceas pode ser estimada através da diferença entre as densidades de corrente de pico anódica (j_a) e catódica (j_c), onde baixos valores de ($j_a - j_c$) indicam uma pobre eficiência eletródica para a oxidação completa do álcool a CO₂ (ZHANG e XIA, 2006; COLMATI et al., 2009). Desta forma, a fim de comparar a tolerância ao envenenamento superficial entre os eletrodos de Pt e PtSn efetuou-se a diferença entre suas densidades máxima de oxidação anódica e catódica, onde foram obtidos os valores de 1,062 para a Pt e 4,450 para o intermetálico PtSn, sugerindo que uma maior quantidade de intermediários carbonáceos possam ter sido oxidados a CO₂ durante a varredura anódica sobre a superfície do eletrodo de PtSn em relação a Pt policristalina.

O intermetálico AuSn também apresentou uma elevada densidade de corrente de pico, atingindo 15,03 mA/cm², valor quase três vezes superior a corrente obtida para o Au policristalino. A origem deste melhor desempenho eletrocatalítico do intermetálico AuSn ainda é uma incógnita, pois a eletrooxidação de compostos orgânicos sobre eletrodos a base de Au ainda não esta bem estabelecida e trabalhos envolvendo a eletrocatalise de combustíveis orgânicos sobre

intermetálicos de Au inexistem. Porém, trabalhos reportados na literatura que abordam a oxidação seletiva de glicerol sobre eletrodos bimetálicos de AuPd e AuPt (BIANCHI et al., 2005; WANG et al., 2006; DEMIREL et al., 2007) mostram que tais catalisadores apresentam maior atividade catalítica para a oxidação do glicerol quando comparados ao ouro policristalino, e atribuem este comportamento catalítico a efeitos geométricos e eletrônicos. Desta forma, sugere-se que estes efeitos associados tenham proporcionado ao intermetálico AuSn uma ótima capacidade catalítica para promover concomitantemente uma elevada taxa de desidrogenação e uma maior resistência ao envenenamento superficial, aumentando assim seu desempenho eletrocatalítico em relação ao Au puro.

5.1.2 MEIO ÁCIDO

A Figura 27 apresenta os perfis voltamétricos dos eletrodos de Pt e Au policristalinos e dos intermetálicos PtSn e AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Os ensaios com os eletrodos policristalinos de Pt e Au foram realizados a fim de utilizá-los como parâmetro de comparação com os intermetálicos.

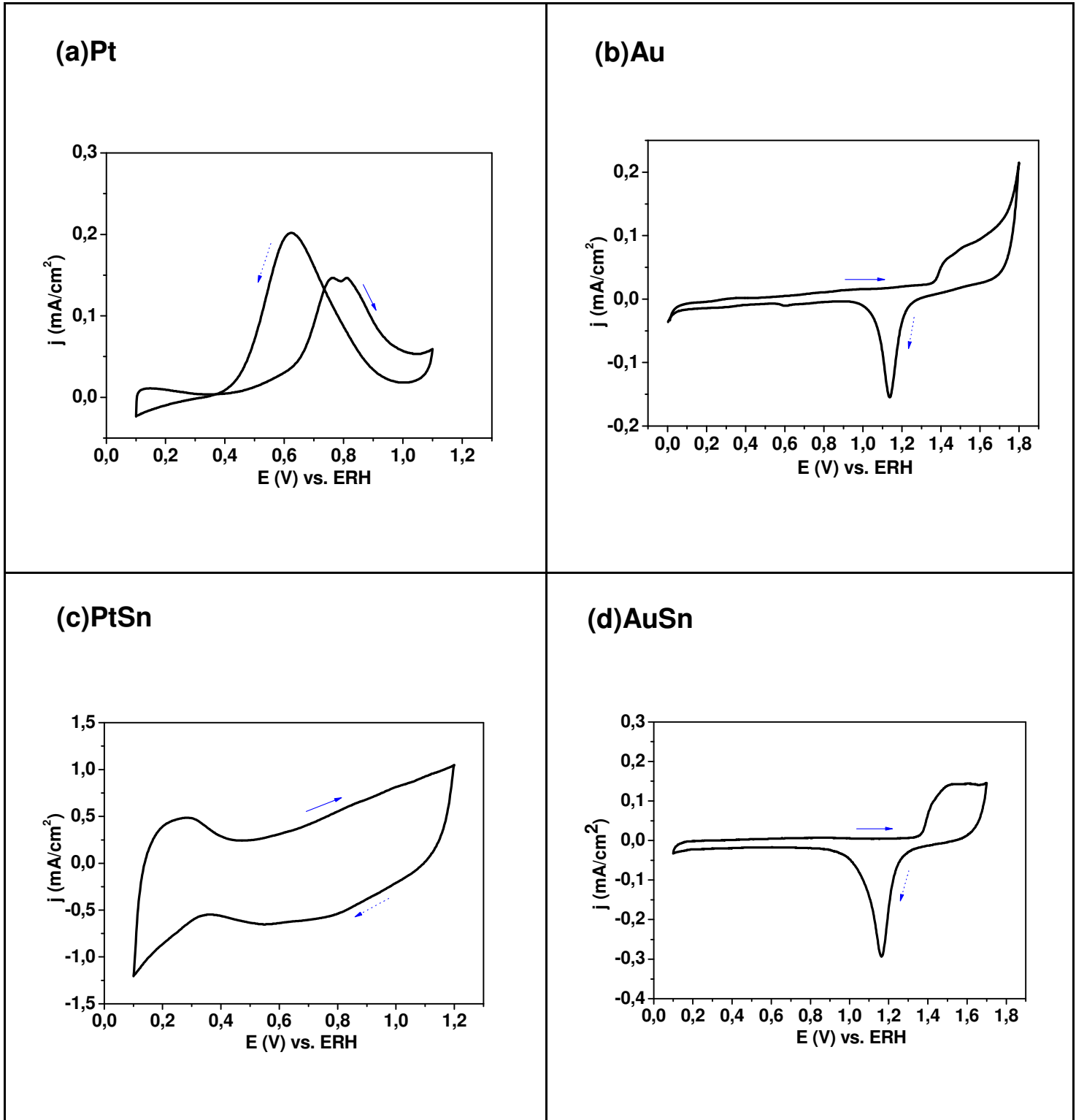


Figura 27: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina (b) Au policristalino e dos intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + H_2SO_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20º ciclo, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Varredura anódica (—→), varredura catódica (.....→).

A eletrooxidação do glicerol, sobre a superfície de Pt policristalina (Figura 27a), teve início em aproximadamente 0,50 V, onde é possível observar nitidamente a formação de dois picos durante a varredura direta, o primeiro pico em 0,75 V e o segundo em 0,80 V. Durante a varredura reversa, após a redução superficial, verifica-se um pico anódico em 0,62 V. O perfil voltamétrico descrito se assemelha ao de outros combustíveis orgânicos encontrados na literatura, sob condições ácidas, em eletrodos de Pt. De acordo com OKAMOTO et al. (OKAMOTO et al., 2005), dois picos anódicos, em potenciais próximos ao dos encontrados durante a oxidação do glicerol, foram verificados durante a varredura direta do ácido fórmico. Segundo os autores, com o aumento do potencial, o primeiro pico se forma devido à reação de oxidação do orgânico via caminho direto. Posteriormente, ocorre um aumento de espécies intermediárias e CO adsorvido, o que provoca um decréscimo da corrente. O segundo pico aparece devido à oxidação via caminho indireto do CO adsorvido, produzindo CO_2 e conseqüentemente desocupando um sítio ativo de Pt, onde o ácido fórmico será oxidado via caminho direto. Com o decréscimo do potencial, durante a varredura reversa, ocorre o surgimento de um pico anódico devido a ativação dos sítios superficiais de Pt através da redução de óxidos e/ou hidróxidos adsorvidos. Desta forma, sugere-se que eventos reacionais semelhantes possam estar ocorrendo durante a oxidação do glicerol sobre a Pt.

O eletrodo de Au policristalino (Figura 27b) e os intermetálicos PtSn (Figura 27c) e AuSn (Figura 27d), se mostraram inativos para a oxidação do glicerol, nas condições experimentais adotadas, já que apresentaram curvas voltamétricas praticamente superpostas às respectivas curvas obtidas na ausência do combustível em meio de H_2SO_4 (Figuras 20b, 20c e 20d). Sugere-se que a inatividade eletroquímica destes materiais possa estar relacionada à adsorção específica dos

ânions sulfato (SO_4^{2-}) e bissulfato (HSO_4^-) provenientes do eletrólito, como também a carência de espécies oxigenadas sobre a superfície destes. Estudos mostram que a adsorção dos ânions sulfato e bissulfato podem inibir acentuadamente a eletrooxidação do glicerol (HAMELIN, 1992), já que estes ânions podem se adsorver fortemente sobre a superfície eletródica a potenciais relativamente baixos, provocando uma considerável diminuição dos sítios ativos que poderiam ser utilizados para promover a oxidação do álcool (FERREIRA Jr. et al., 2008). Outro fator que pode estar relacionado com a inatividade dos materiais eletródicos citados, frente a eletrooxidação do glicerol em meio ácido, seria uma possível protonação dos grupos funcionais do glicerol pelo eletrólito de ácido sulfúrico utilizado, que pode estar dificultando a etapa de desidrogenação, que por sua vez é fundamental para que eletrooxidação do glicerol tenha início.

No entanto, não é possível assegurar que os efeitos descritos realmente possam estar inibindo a eletrooxidação do glicerol em meio ácido. Nesse sentido, estudos complementares se fazem necessários, como por exemplo, a diminuição da concentração do eletrólito e a utilização de outros ácidos, tais como o ácido perclórico (HClO_4), bem como a utilização de outras técnicas, a fim de melhorar a compreensão da inatividade destes materiais.

Sugere-se que somente a Pt apresentou atividade catalítica, para a oxidação do glicerol em eletrólito de H_2SO_4 , devido sua alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas ocasionada pelas vacâncias presentes em sua banda d como já discutido anteriormente.

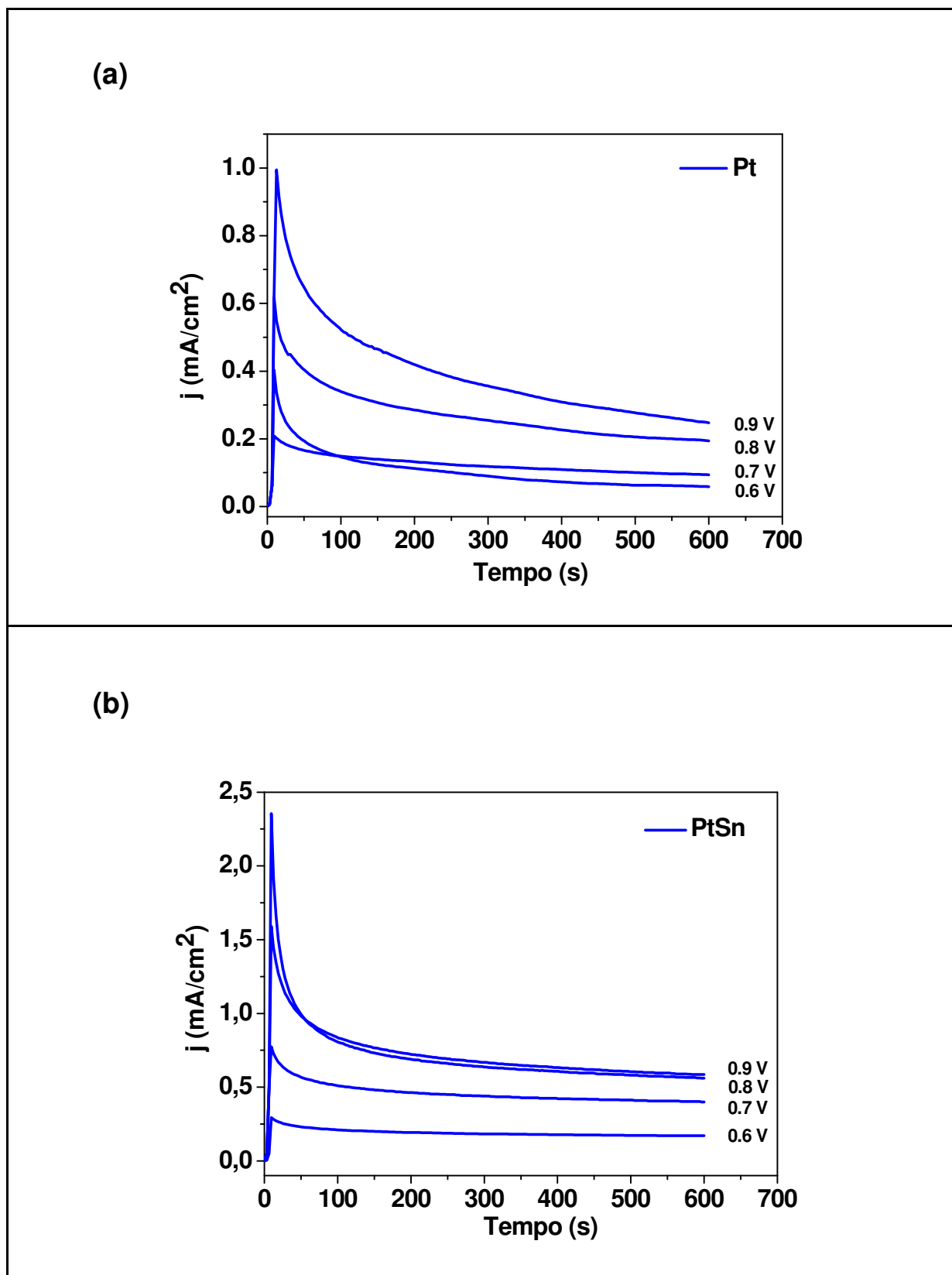
Diante dos resultados voltamétricos apresentados utilizando-se eletrólito alcalino e ácido respectivamente, podemos verificar que a oxidação do glicerol sobre os eletrodos de Pt, Au, PtSn e AuSn é fortemente influenciada pelo pH da solução.

Os melhores resultados foram obtidos em meio alcalino, tal fato pode ser atribuído em parte ao alto recobrimento de espécies OH_{ads} sobre a superfície eletródica a baixos potenciais, favorecendo a eletrooxidação do combustível. Além disso, propõe-se que em meio alcalino, como há um excesso de espécies OH^- em solução, possa ocorrer uma reação entre o CO adsorvido sobre a superfície e estas espécies OH^- via um mecanismo do tipo Eley-Rideal (FARIAS et al., 2009), diminuindo desta forma o efeito de envenenamento superficial por monóxido de carbono. Já em eletrólito ácido, como não existe espécies OH^- livres, os materiais eletródicos precisam oxidar a molécula de água, para que posteriormente possa ocorrer a quimissorção destas espécies sobre a superfície do material eletródico, exigindo certo gasto energético.

5.2 CRONOAMPEROMETRIA

Os ensaios de cronoamperometria foram realizados com o intuito de verificar a estabilidade e o desempenho catalítico das fases intermetálicas PtSn e AuSn, frente à reação de oxidação do glicerol, em estado estacionário. Os experimentos cronoamperométricos foram feitos apenas em eletrólito alcalino, já que os intermetálicos não apresentaram atividade catalítica em eletrólito ácido. Neste estudo foi observado o decaimento de corrente anódica em função do tempo durante a oxidação do glicerol. Após a realização de alguns experimentos, chegou-se a um intervalo de tempo de 600 s para que houvesse uma estabilização no valor da corrente. A partir das medidas cronoamperométricas, também foi possível efetuar uma comparação com os resultados obtidos anteriormente através da técnica de voltametria cíclica.

A Figura 28 apresenta os cronoamperogramas obtidos em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para a Pt e o intermetálico PtSn, utilizando-se os potenciais de 0,60 V, 0,70 V, 0,80 V e 0,90 V. E os cronoamperogramas obtidos em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para o Au e o intermetálico AuSn nos potenciais de 0,90 V, 1,00 V, 1,10 V e 1,20 V, estão ilustrados na Figura 29.



A partir da análise das curvas cronoamperométricas da Figura 28, verifica-se que o intermetálico PtSn apresentou um decaimento de corrente em aproximadamente 50 s, alcançando um aparente estado estacionário em aproximadamente 200 s e demonstrando estabilidade praticamente durante toda a escala de tempo estipulada. Ademais, é possível observar claramente que a fase intermetálica PtSn apresentou um desempenho catalítico superior a Pt policristalina, já que os valores de densidade de corrente obtidos para o intermetálico no decorrer do tempo sempre se mostraram maiores do que os observados para a Pt, em todos os potenciais estipulados. Além disso, nota-se que o decaimento de corrente da Pt é acentuado e tende para valores próximos de zero, fato que é atribuído ao acúmulo de CO e intermediários reacionais sobre sua superfície eletródica (PROFETI et al., 2005). Este envenenamento superficial é provavelmente o principal responsável pela atividade catalítica inferior apresentada pela Pt em relação ao intermetálico PtSn, que por sua vez, reduz significativamente os sítios ativos de Pt disponíveis para promover a oxidação do glicerol.

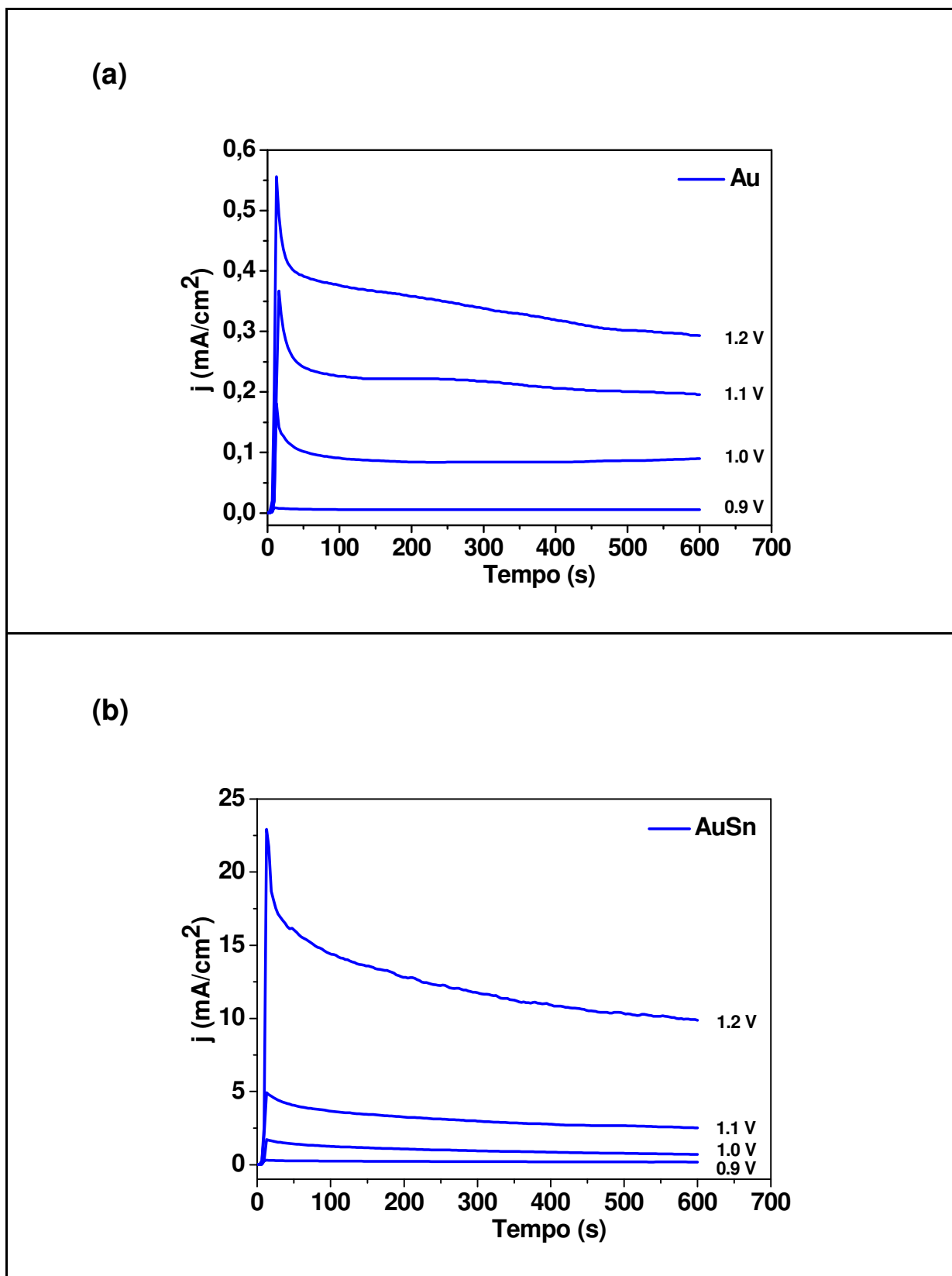


Figura 29: Cronoamperogramas do (a) Au policristalino e (b) do intermetálico AuSn nos potenciais de 0,90 V, 1,00 V, 1,10 V e 1,20 V, em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ 0,15 mol L⁻¹.

Através dos cronoamperogramas da Figura 29, observa-se um decaimento de corrente mais acentuado para o intermetálico AuSn em relação ao Au policristalino, no entanto, o AuSn apresenta valores de densidade de corrente muito superiores ao longo do tempo, em todos os potenciais verificados, alcançando $9,90 \text{ mA/cm}^2$ no potencial de $1,20 \text{ V}$, em 600 s , enquanto que o Au, no mesmo potencial e tempo estipulados, atingiu uma densidade de corrente de $0,30 \text{ mA/cm}^2$, valor mais de 30 vezes inferior ao obtido para o intermetálico, evidenciando a superior atividade catalítica da fase intermetálica AuSn.

Desta forma, os resultados obtidos através da cronoamperometria para as fases intermetálicas PtSn e AuSn são satisfatórios e são condizentes com os resultados obtidos por voltametria cíclica (Figura 25).

A análise das curvas cronoamperométricas também nos permite fazer deduções sobre o mecanismo das reações eletródicas e suas respectivas cinéticas reacionais (WANG, 2006). Porém, devido à elevada complexidade decorrente do processo de oxidação do glicerol sobre os materiais avaliados, uma abordagem mecanística e cinética a partir dos dados gerados pelos ensaios cronoamperométricos não faz parte do objetivo deste trabalho.

Com a finalidade de quantificar os resultados obtidos neste estudo, foram construídos gráficos de corrente *versus* potencial a partir dos valores de densidade de corrente obtidos através das curvas cronoamperométricas, lidos em 600 s . A Figura 32, a seguir, apresenta uma comparação destes gráficos com as curvas já obtidas na varredura anódica da voltametria cíclica.

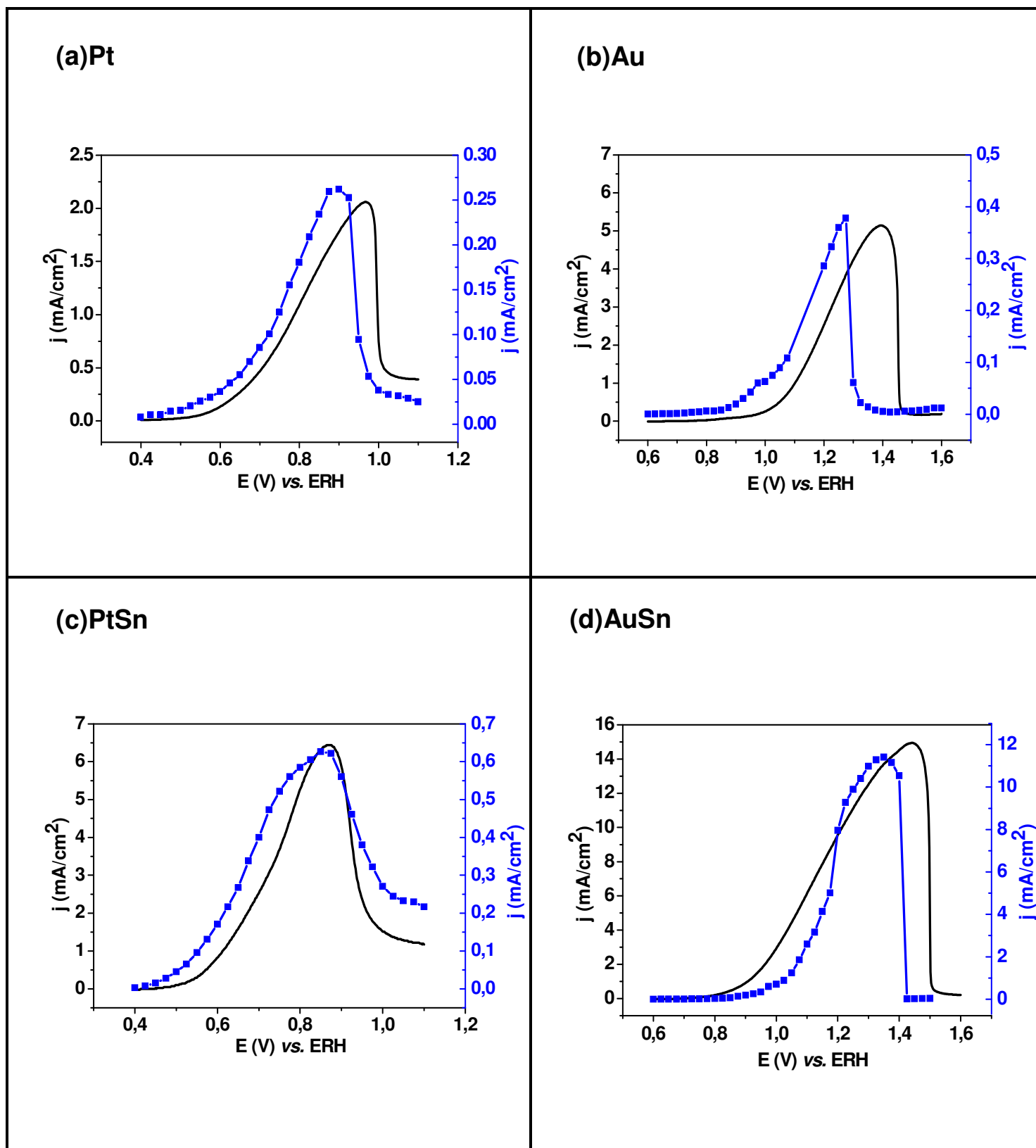


Figura 30: Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (—), $v=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e a densidade de corrente, medida em 600 s, a partir dos cronoamperogramas (—■—) para (a) Pt (b) Au policristalinos e os intermetálicos (c) PtSn e (d) AuSn em solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir dos gráficos ilustrados na Figura 30, verifica-se que as curvas obtidas em estado estacionário reproduzem de forma satisfatória os perfis das curvas construídas a partir da varredura anódica da voltametria cíclica, já que pequenas diferenças nos parâmetros eletroquímicos de *onset potential* (OP) e potencial de pico de oxidação (E_p) são observadas. A análise quantitativa destes parâmetros eletroquímicos segue listada na Tabela 8, a seguir.

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da oxidação do glicerol através da técnica de cronoamperometria sobre a superfície da Pt e Au policristalinos e dos intermetálicos PtSn e AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH 0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Materiais	OP (V) vs. ERH	j_p (mA cm⁻²)	E_p (V) vs. ERH
Pt	0,54	0,26	0,89
Au	0,90	0,38	1,27
PtSn	0,48	0,63	0,84
AuSn	0,95	11,5	1,34

A partir dos dados da Tabela 8, observa-se que o intermetálico PtSn apresentou um deslocamento do *onset potential* (OP) para valores mais negativos da ordem de 0,06 V em relação a Pt policristalina, evidenciando que o início da reação de oxidação do glicerol sobre o eletrodo intermetálico é favorecida, como já

discutido anteriormente na técnica de voltametria cíclica, tal fato se deve principalmente a característica oxofílica do Sn, que por sua vez promove a adsorção de espécies oxigenadas a baixos potenciais. Além disso, o intermetálico PtSn apresentou uma densidade de corrente de pico superior e em potencial menos anódico que a Pt. Já a fase intermetálica AuSn apresentou um *onset potential* (OP) ligeiramente mais positivo do que o apresentado pelo Au policristalino, porém gerou uma densidade de corrente de pico exorbitantemente maior do que a obtida para o Au, alcançando um valor de $11,5 \text{ mA/cm}^2$, ou seja, cerca de 30 vezes superior a densidade de corrente observada para o Au.

Assim, os estudos em estado estacionário atestaram que as fases intermetálicas PtSn e AuSn apresentaram um melhor desempenho catalítico para a oxidação do glicerol em eletrólito alcalino, em relação aos seus metais puros de partida Pt e Au respectivamente, sendo desta forma promissores candidatos a eletrocatalisadores frente a eletrooxidação do glicerol, visando aplicações em sistemas reais.

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para obter mais informações sobre os produtos e intermediários formados durante a reação de oxidação do glicerol em eletrólito alcalino sobre os eletrodos de Pt, PtSn, Au e AuSn. Os ensaios de FTIR foram realizados somente em eletrólito alcalino, já que a atividade do combustível em eletrólito ácido nos materiais verificados, com exceção da Pt, é praticamente nula.

A partir da Figura 31 pode-se observar os espectros de FTIR obtidos durante a oxidação do glicerol para a Pt policristalina e o intermetálico PtSn no intervalo de potencial de 0,10 a 1,20 V, em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ 0,15 mol L⁻¹.

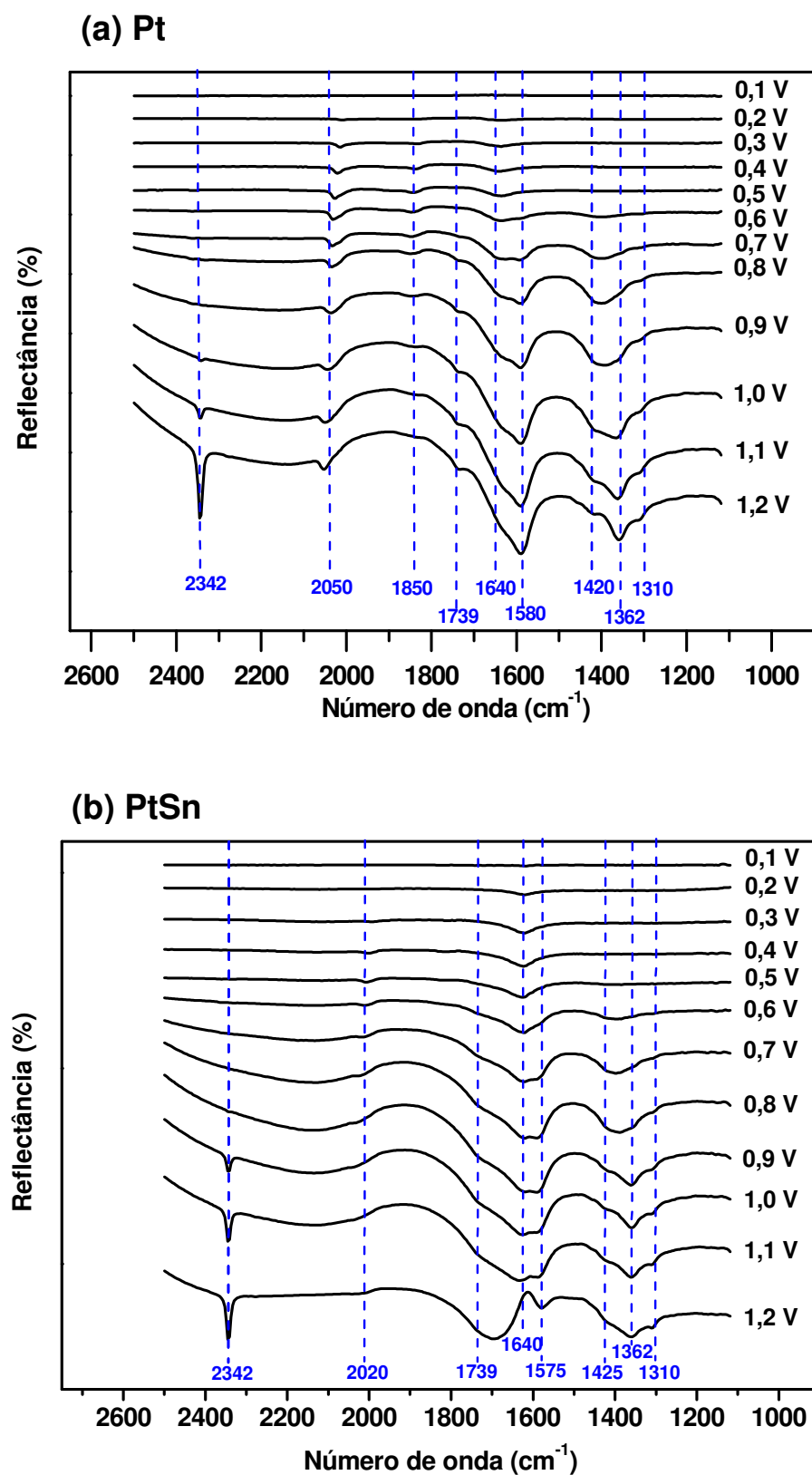


Figura 31: Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a oxidação do glicerol sobre (a) Pt policristalina e o intermetálico (b) PtSn, obtidos em uma série de saltos de potenciais, em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Resolução 8 cm^{-1} , 64 varreduras e espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$.

A partir dos experimentos de FTIR realizados, foi possível observar vibrações tanto de espécies em solução como adsorvidas sobre a superfície dos eletrodos, já que durante os ensaios foi utilizada radiação polarizada-p (paralela ao plano de reflexão), que por sua vez é ativa para ambas as formas de espécies citadas (IWASITA e NART, 1997). Para a interpretação dos resultados, é importante ressaltar também que bandas negativas correspondem a espécies formadas ou cuja concentração aumentou em um dado potencial, enquanto que bandas positivas estão associadas à diminuição da concentração de espécies (CAMARA et al., 2005; FANG et al., 2010).

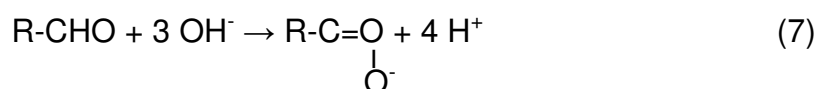
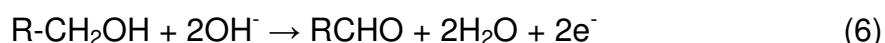
Na Figura 31, pode-se verificar a presença de diversas bandas tanto no espectro da Pt policristalina como da fase intermetálica PtSn, evidenciando que várias etapas de reação estão presentes durante a eletrooxidação do glicerol em meio alcalino, como já foi reportado em trabalhos utilizando métodos espectroscópicos publicados anteriormente (AVRAMOV-IVIC et al., 1993; SIMÕES et al., 2010).

Através da análise dos espectros da Pt e do intermetálico PtSn observa-se que a maioria das bandas determinadas estão concentradas em valores de número de onda entre 1740 e 1310 cm^{-1} e são comuns a ambos os eletrodos.

Assim, a pequena banda de absorção negativa localizada em 1310 cm^{-1} , que se forma em ambos os materiais em torno de $0,60\text{ V}$, pode ser atribuída ao estiramento C–O do gliceraldeído ou de um íon glicerato (SIMÕES et al., 2010).

A banda observada em 1640 cm^{-1} tem início em $0,20\text{ V}$ e está associada à deformação angular H–O–H das moléculas de água (MELENDRES et al., 1993), evidenciando a presença de água interfacial. A partir de $0,60\text{ V}$ verifica-se outras duas bandas negativas localizadas em 1420 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} no espectro da Pt, e

em 1425 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} no espectro da fase intermetálica PtSn, as quais podem ser atribuídas respectivamente a um estiramento simétrico e assimétrico de grupos carboxilato (CABANISS et al., 1998; NAKAMOTO, 1997). A formação de ânions carboxilato implica a presença do corresponde aldeído como intermediário ou produto reacional conforme as reações que seguem:



Porém, apesar das evidências teóricas da existência de espécies aldeído como intermediários reacionais, sua presença não pode ser confirmada, pois suas principais bandas de absorção no infravermelho estão sobrepostas às bandas dos ânions carboxilato. Todavia, apesar das dificuldades para a identificação, segundo SIMÕES et al., as bandas referentes ao grupo carboxilato verificadas podem estar associadas ao estiramento COO^- de um íon glicerato (SIMÕES et al., 2010).

A banda em 1739 cm^{-1} se inicia em 0,70 V e pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de um grupo carbonil proveniente de um aldeído ($-\text{CHO}$) e/ou de um ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) (BRON e HOLZE, 2000; LIMA et al., 2003; VIGIER et al., 2004), já que é muito difícil especificar a procedência deste grupo, uma vez que a banda C=O para um grupo ácido e para um aldeído estão separadas por cerca de 5 cm^{-1} , ou seja, um valor muito próximo da resolução de 8 cm^{-1} utilizada durante a realização dos experimentos de infravermelho. No entanto, de acordo com resultados da literatura, obtidos a partir de estudos utilizando-se eletrólise de solução de glicerol em eletrólito alcalino a potencial controlado, com posterior

análise química da solução através da técnica cromatográfica de HPLC, diversos intermediários reacionais foram identificados, dentre os quais o gliceraldeído, ácido glicérico e ácido tartrônico foram obtidos em maior quantidade (ROQUET et al., 1994). Desta forma, sugere-se que tais produtos também possam estar sendo formados durante a eletrooxidação do glicerol e sejam responsáveis pelo surgimento da banda de absorção referente ao grupo carbonil. Estas bandas originadas a partir dos grupamentos carbonil e carboxilato, descritas acima, mostram que produtos de oxidação incompleta do glicerol estão presentes nos eletrodos de Pt e PtSn.

Já a banda negativa observada em 1362 cm^{-1} surge em aproximadamente 0,90 V e corresponde a formação de carbonatos (CO_3^{2-}), que se originam através da hidrólise de CO_2 ou pela oxidação de CO em solução alcalina (CHANG et al., 1991; MORALLÓN et al., 1995).

Outras bandas negativas importantes também podem ser observadas nos espectros da Pt e do intermetálico PtSn, como é o caso da banda em 2342 cm^{-1} , que pode ser visualizada em potenciais maiores que 1,00 V na Pt e 0,90 V no PtSn, e está associada a deformação assimétrica O–C–O da molécula de CO_2 (CHANG et al., 1990; LI et al., 1997; SOUZA et al., 2002; LIMA et al., 2003). Por volta de 2050 cm^{-1} e 2020 cm^{-1} nos espectros da Pt e do PtSn respectivamente, é possível observar uma pequena banda referente ao CO adsorvido com geometria do tipo linear, ocupando apenas um átomo superficial de Pt (XIA et al., 1997; IWASITA, 2002; HANAWA et al., 2009). A presença de CO_{ads} linearmente é detectado a partir de 0,2 V na Pt e 0,3 V no intermetálico PtSn. De acordo com trabalhos previamente publicados na literatura, que abordam o estudo da eletrooxidação de glicerol (SUN et al., 1992; SIMÕES et al., 2010) e outros alcoóis com cadeia com dois ou mais carbonos, através da técnica de FTIR, tais como o etanol (VIGIER et al., 2004; DOS

ANJOS et al., 2008; COLMATI et al., 2009), etilenoglicol (LIMA, 2006) e propanodiol (CHBIHI et al., 1999) sobre eletrodos de Pt e/ou a base de Pt, indicam que a presença de CO_{ads} provém da adsorção dissociativa destes alcoóis a baixos potenciais. Assim, sugere-se que a etapa inicial de adsorção do glicerol sobre os eletrodos de Pt e PtSn ocorre a baixos potenciais e é dissociativa, ou seja, ocorre através da clivagem das ligações C–C das moléculas de glicerol, resultando na formação e acúmulo de CO_{ads} . Além de CO_{ads} na forma linear, no espectro da Pt também foi identificado CO_{ads} na configuração em ponte (*bridge*) através de sua banda característica em 1850 cm^{-1} (IWASITA, 2002; HANAWA et al., 2009) que se forma a partir de 0,40 V. Este tipo de adsorção do CO em ponte, como já discutido, ocupada dois sítios superficiais vizinhos de Pt e é mais estável do que a configuração linear, fazendo com que haja um conseqüente envenenamento superficial. Esta banda não foi observada no espectro do PtSn, evidenciando a resistência do intermetálico frente ao envenenamento por CO_{ads} em ponte. Tal fato se deve principalmente ao efeito geométrico de “terceiro corpo” (KELAIDOPOULOU et al., 1999; SMITH et al., 1999; XIA, 1999), uma vez que os átomos de Sn promovem um aumento na distância entre os sítios ativos de Pt, dificultando assim a adsorção de CO na configuração em ponte.

A Tabela 9 reúne os modos de vibração e as respectivas freqüências dos grupos moleculares detectados nos espectros da Figura 31.

Tabela 9: Principais bandas observadas nos espectros obtidos por FTIR, para a oxidação do glicerol sobre a superfície da Pt policristalina e do intermetálico PtSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ 0,15 mol L⁻¹.

Pt			PtSn		
Frequência (cm ⁻¹)	Espécies	Deformação	Frequência (cm ⁻¹)	Espécies	Deformação
1310	Gliceraldeído ou íon glicerato	C–O estiramento	1310	Gliceraldeído ou íon glicerato	C–O estiramento
1362	Carbonato	C–O estiramento	1362	Carbonato	C–O estiramento
1420	Carboxilato (íon glicerato)	–COO ⁻ estiramento simétrico	1425	Carboxilato (íon glicerato)	–COO ⁻ estiramento simétrico
1580	Carboxilato (íon glicerato)	–COO ⁻ estiramento assimétrico	1575	Carboxilato (íon glicerato)	–COO ⁻ estiramento assimétrico
1640	H ₂ O	H–O–H deformação angular	1640	H ₂ O	H–O–H deformação angular
1739	Carbonil	C=O estiramento	1739	Carbonil	–C=O estiramento
1850	CO _P	C–O estiramento	–	–	–
2050	CO _L	C–O estiramento	2020	CO _L	C–O estiramento
2342	CO ₂	O–C–O estiramento assimétrico	2342	CO ₂	O–C–O estiramento assimétrico

A fim de elucidar a interrelação existente entre as duas formas de CO_{ads} verificadas e o CO_2 foram construídos gráficos de intensidade da banda versus potencial aplicado a partir dos espectros da Pt e PtSn, como pode-se observar na figura 32.

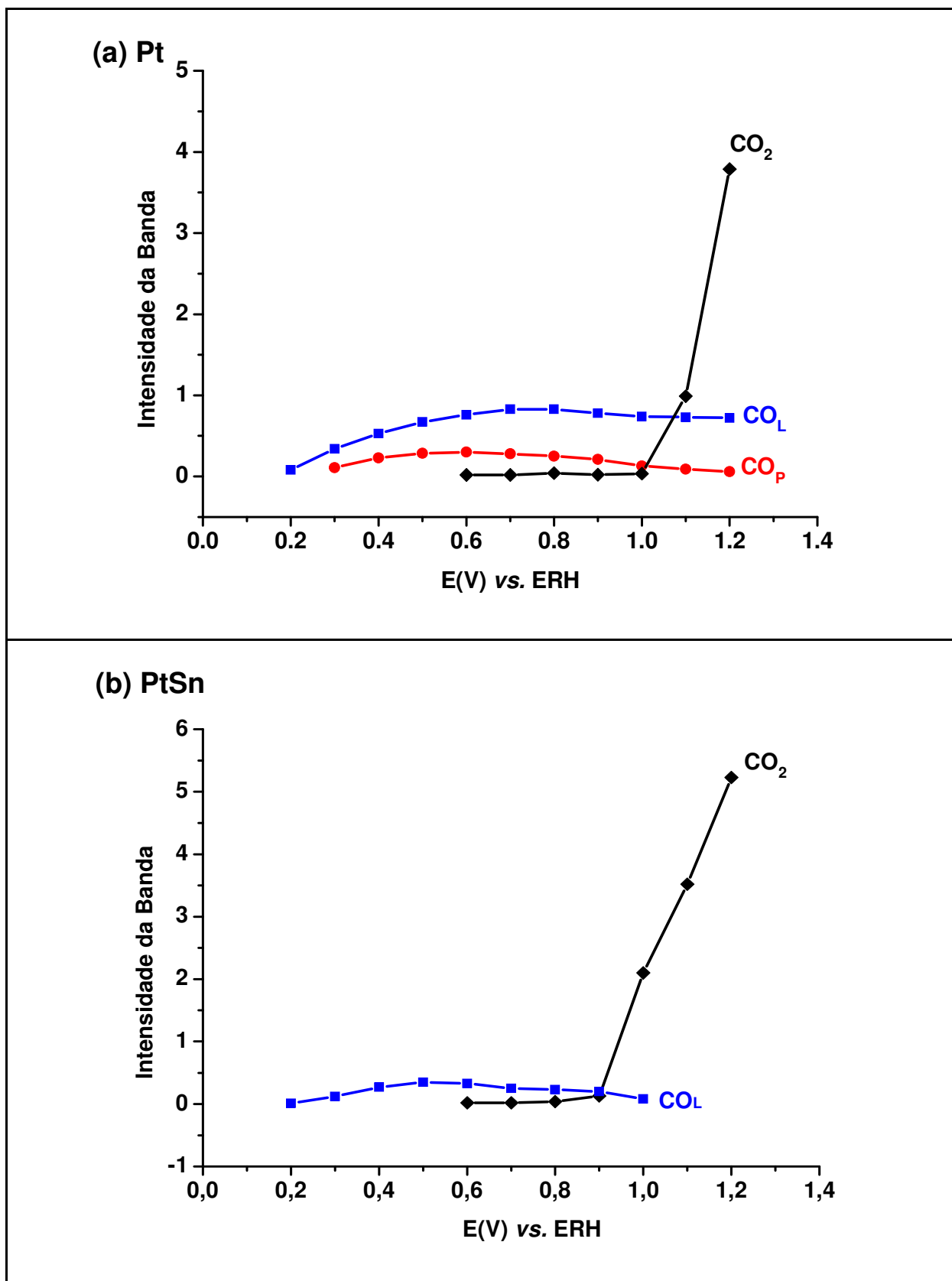


Figura 32: Gráficos da dependência do potencial vs. intensidade das bandas de CO_{ads} (linear e ponte) e CO₂ obtidas a partir dos espectros de FTIR *in situ*, durante a oxidação do glicerol em NaOH, sobre (a) Pt policristalina e o intermetálico (b) PtSn.

Primeiramente, é importante salientar que geralmente as intensidades de banda são afetadas não apenas pela cobertura total de espécies adsorvidas. Outros fatores também podem alterar a intensidade de banda, tais como mudanças na geometria de ligação do adsorbato e modificações na orientação do dipolo molecular (LIN et al., 1999).

A partir da Figura 32a verifica-se que a banda correspondente ao CO_{ads} linearmente aumenta com o potencial a partir de 0,20 V até atingir um máximo de intensidade a 0,80 V. A partir deste potencial, a intensidade da banda de CO_{ads} na forma linear começa a sofrer um pequeno declínio, uma vez que o CO_{ads} começa a ser oxidado a CO_2 através das espécies oxigenadas que se formam em aproximadamente 0,80 V sobre a superfície da Pt platina policristalina, através do mecanismo bifuncional (WATANABE e MOTOO, 1975). Já a banda de CO_{ads} em ponte tem início em 0,30 V e atinge uma intensidade máxima em aproximadamente 0,60 V. Posteriormente, a intensidade da banda começa a diminuir e em 1,20 V praticamente não se observa mais a existência de CO_{ads} na configuração em ponte. Além disso, é possível observar que na medida em que a intensidade da banda do CO_{ads} em ponte diminui a intensidade da banda de CO_{ads} linearmente apresenta um ligeiro aumento. Segundo PASTOR, este fato pode ser atribuído a uma interconversão de parte do CO_{ads} em ponte em CO_{ads} na forma linear, que pode ocorrer naturalmente em valores mais positivos de potencial (PASTOR et al., 2002). Na figura 32b, relativa ao intermetálico PtSn, observa-se que, ao contrario da Pt, apenas CO_{ads} linearmente é verificado. A formação desta espécie começa a baixos potenciais, através da adsorção dissociativa da molécula do glicerol, que como pode ser observado no gráfico tem início em 0,20 V, praticamente no mesmo potencial verificado para a Pt. A intensidade máxima desta banda ocorre em torno de 0,60 V,

e, posteriormente a intensidade começa a diminuir até atingir uma intensidade mínima em 0,90 V, exatamente no potencial em que a espécie CO_2 começa a ser formada, evidenciando a existência da etapa da oxidação de CO_{ads} linearmente a CO_2 . A partir da comparação dos gráficos da Pt e PtSn, também pode-se observar que a oxidação de CO_{ads} linearmente sobre a superfície do intermetálico PtSn tem início cerca de 0,20 V para valores menos positivos em relação a Pt policristalina, atestando a formação de espécies oxigenadas a menores potenciais, devido as características oxofílicas do Sn. Além disso, verifica-se que a intensidade da banda de CO_2 do PtSn é superior ao da Pt policristalina, indicando que a formação desta espécie é favorecida sobre a superfície do intermetálico.

A partir de aproximadamente 1,00 V para a Pt e 0,90 V para o PtSn observa-se que a intensidade da banda de CO_2 sofre um grande aumento, porém a intensidade da banda de CO_{ads} não decresce com a mesma proporção. Desta forma, sugere-se que a produção de CO_2 não se deve apenas a oxidação de CO_{ads} , podendo ocorrer também a partir da oxidação sucessiva dos intermediários reacionais oriundos da eletrooxidação do glicerol.

Através da Figura 33 pode-se observar os espectros de FTIR obtidos durante a oxidação do glicerol para o Au policristalina e o intermetálico AuSn no intervalo de potencial de 0,10 a 1,70 V, em solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ 0,15 mol L^{-1} .

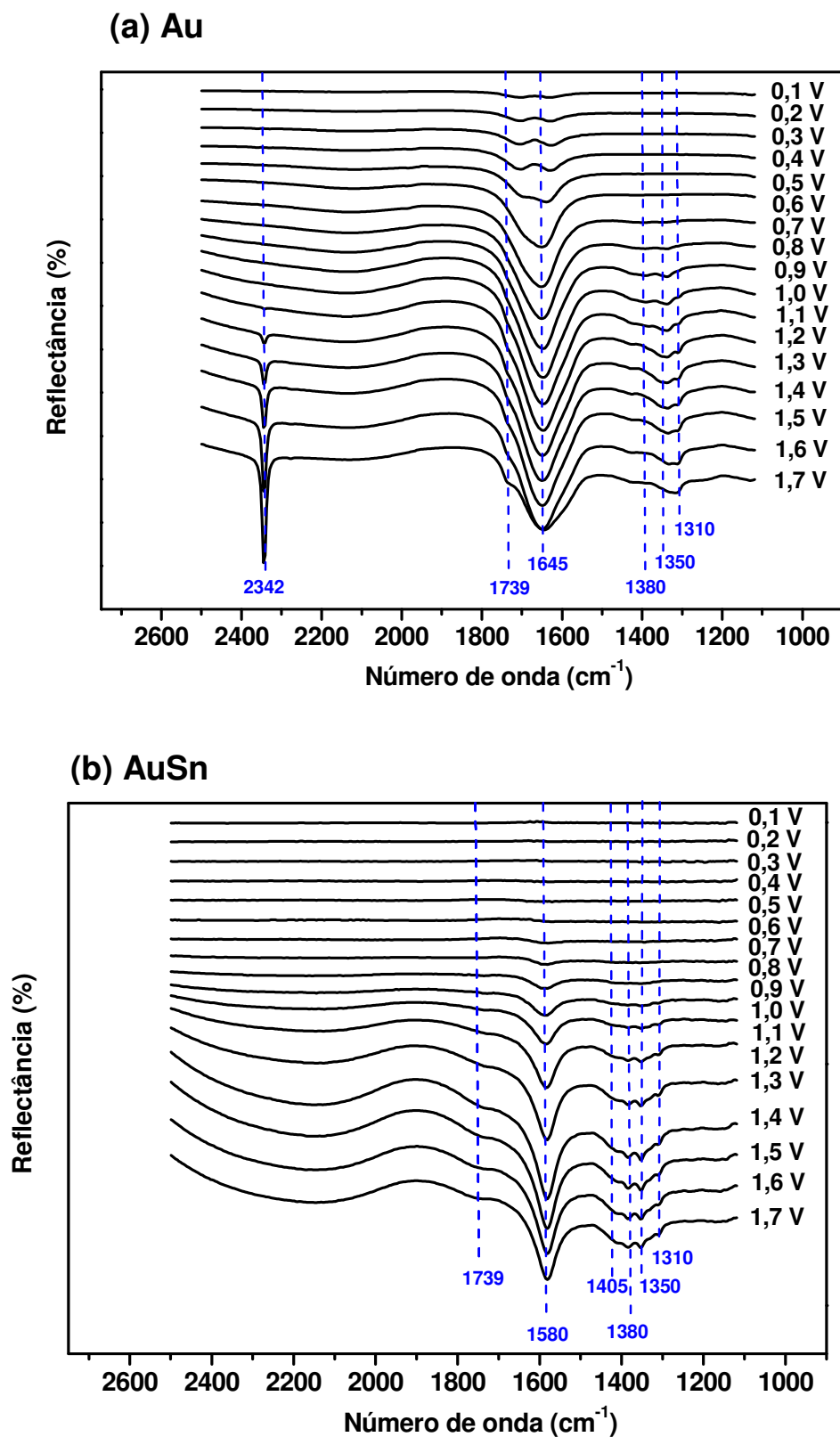


Figura 33: Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a oxidação do glicerol sobre (a) Au policristalino e o intermetálico (b) AuSn, obtidos em uma série de saltos de potenciais, em solução de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Resolução 8 cm^{-1} , 64 varreduras e espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$.

A partir dos espectros da Figura 33, relativos ao Au policristalino e o intermetálico AuSn, observa-se que não há nenhuma banda de absorção no intervalo de número de onda de 1850 a 2100 cm^{-1} , indicando que não há qualquer forma de CO adsorvido sobre a superfície destes materiais em nenhuma faixa de potencial. Desta forma, devido a ausência desta espécie, sugere-se que a adsorção do glicerol sobre o Au e o intermetálico AuSn não ocorre a baixos potenciais ou o mecanismo de adsorção não é dissociativo, ou seja, não promove a quebra das ligações C-C das moléculas de glicerol, ao contrário do que foi observado para os eletrodos a base de platina.

No espectro do Au, Figura 33a, verifica-se uma banda negativa em 2342 cm^{-1} , esta banda é detectável em torno de 1,20 V e corresponde a deformação assimétrica da molécula de CO_2 (CHANG et al., 1990; LI et al., 1997; SOUZA et al., 2002; LIMA et al., 2003). Em 1645 cm^{-1} observa-se uma banda intensa referente à deformação H–O–H das moléculas de água presentes na camada fina (MELENDRES et al., 1993).

Já no espectro do intermetálico AuSn, Figura 33b, a expressiva banda negativa que se forma a partir de 0,70 V localizada em 1580 cm^{-1} pode ser atribuída a um grupamento carboxilato, mais especificamente ao estiramento COO^- de um íon glicerato (SIMÕES et al., 2010). Outra pequena banda de absorção de caráter negativo situada em 1405 cm^{-1} pode ser observada. Esta banda tem início em aproximadamente 0,80 V, e corresponde ao estiramento simétrico de espécies carbonato sobre a superfície de eletrodos a base de Au (CHBIHI et al., 1999).

As bandas de absorção negativas situadas em 1739 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} estão presentes tanto no espectro do Au como no espectro do AuSn. Desta forma, a banda em 1739 cm^{-1} , que se forma a partir de 0,90 V no Au e

1,00 V no AuSn, indica a formação espécies intermediárias contendo grupamentos carbonil (C=O), provavelmente proveniente de aldeídos e/ou ácidos carboxílicos (BRON e HOLZE, 2000; LIMA et al., 2003; VIGIER et al., 2004). Análises cromatográficas feitas por KETCHIE et al. (KETCHIE et al., 2007), durante a oxidação do glicerol sobre eletrodos de Au em meio alcalino, mostrou que os principais produtos observados a partir desta reação foram ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartrônico e ácido oxálico. Assim, sugere-se que tais produtos possam estar contribuindo para a formação da banda de absorção em 1739 cm^{-1} , já que todos são compostos carbonílicos. A banda em 1350 cm^{-1} , por sua vez, pode ser verificada a partir de 0,80 V tanto no espectro do Au como no espectro do AuSn, e corresponde a formação de íons hidroxipiruvato. De acordo com SIMÕES et al., esta banda é bem característica da oxidação de glicerol sobre materiais de Au (SIMÕES et al., 2010). Já as bandas de absorção localizadas em 1380 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} , são detectadas a partir de 0,80 V em ambos os materiais, e correspondem respectivamente ao estiramento COO^- de um íon glicerato e ao estiramento C–O proveniente de um íon glicerato ou do gliceraldeído (SIMÕES et al., 2010).

A Tabela 10 agrupa os modos de vibração e as respectivas frequências dos grupos moleculares detectados nos espectros da Figura 33.

Tabela 10: Principais bandas observadas nos espectros obtidos por FTIR, para a oxidação do glicerol sobre a superfície do Au policristalino e do intermetálico AuSn em solução de $C_3H_5(OH)_3 + NaOH$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

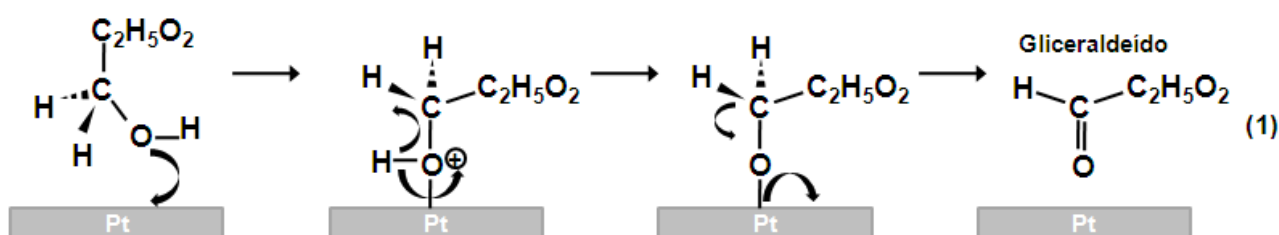
Au			AuSn		
Frequência (cm^{-1})	Espécies	Deformação	Frequência (cm^{-1})	Espécies	Deformação
1310	Gliceraldeído ou íon glicerato	C–O estiramento	1310	Gliceraldeído ou íon glicerato	C–O estiramento
1350	Íon hidroxipiruvato	COO ⁻ estiramento	1350	Íon Hidroxipiruvato	COO ⁻ estiramento
1380	Íon glicerato	COO ⁻ estiramento	1380	Íon glicerato	COO ⁻ estiramento
1645	H ₂ O	H–O–H deformação angular	1405	Carbonato	C–O estiramento
1739	Carbonil	C=O estiramento	1580	Carboxilato (íon glicerato)	–COO ⁻ estiramento assimétrico
2342	CO ₂	O–C–O estiramento assimétrico	1739	Carbonil	C=O estiramento

Os ensaios de FTIR *in situ* possibilitaram a identificação dos principais produtos intermediários provenientes da eletrooxidação do glicerol sobre os eletrodos de Pt e Au policristalinos e os intermetálicos PtSn e AuSn, tornando possível, a partir da natureza destes intermediários, a elucidação em parte do complexo mecanismo que envolve a dada reação.

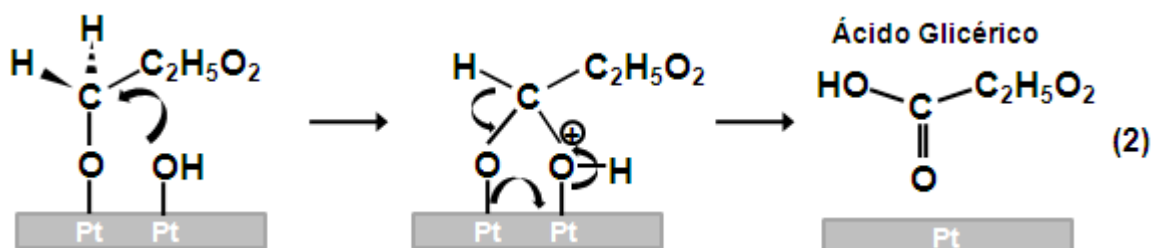
Nesse sentido, de acordo com análise dos espectros da Pt e da fase intermetálica PtSn, foi possível detectar a presença de gliceraldeído, íons glicerato, compostos carbonílicos, CO₂ e CO_{ads} linearmente em ambos os eletrodos, sugerindo

que o mesmo mecanismo reacional possa estar ocorrendo sobre estes dois materiais.

Assim, baseando-se nas espécies identificadas, bem como em estudos cromatográficos prévios realizados por ROQUET et al. (ROQUET et al., 1994), propõe-se que a oxidação do glicerol sobre os eletrodos de Pt e PtSn esteja ocorrendo via dois principais caminhos de reação. Sugere-se que um destes caminhos envolva a adsorção dissociativa de parte das moléculas de glicerol, a partir da clivagem entre as ligações C–C destas moléculas, fato evidenciado pela presença de CO_{ads} sobre a superfície destes eletrodos. Segundo SCHELL et al., a quebra das ligações C–C das moléculas de glicerol, sobre eletrodos de Pt em meio alcalino, são relativamente rápidas e a sequência mais provável é aquela em que três complexos Pt–CO, ocupando três sítios vacantes vizinhos de Pt, sejam produzidos para cada molécula de glicerol (SCHELL et al., 1996). Porém, apesar da menor probabilidade, reações que levam a formação de um ou dois complexos Pt–CO também podem ocorrer. A outra parte do glicerol adsorvido pode sofrer oxidação e dar origem ao gliceraldeído. O gliceraldeído foi o primeiro intermediário a ser formado, de acordo com as análises dos espectros da Pt e PtSn. Este aldeído pode ser produzido a partir da oxidação dos grupos hidroxila primários do glicerol (MOTA et al., 2009), e um possível mecanismo para a dada reação segue no esquema 1, logo abaixo. É importante ressaltar que para todas as reações propostas para o glicerol, bem como seus produtos de oxidação parcial, se adsorvem somente sobre os sítios de Pt.



Parte deste gliceraldeído formado pode permanecer adsorvido sobre a superfície eletródica, parte pode se desorver e migrar para a solução eletrolítica e outra parcela pode reagir com espécies oxigenadas adsorvidas sobre os eletrodos de Pt e PtSn e subsequencialmente dar origem ao ácido glicérico, uma vez que aldeídos podem ser facilmente oxidados a ácidos carboxílicos (ALLINGER, 1976). Estudos feitos por HITMI et al. (HITMI et al., 1994), mostraram que alcoóis de cadeia hidrocarbônica mais longa, tais como o glicerol, sobre eletrodos de Pt, são oxidados a aldeídos, em potenciais em torno de 0,60 V, e a ácidos carboxílicos, para valores de potencial próximos a 0,80 V *versus* ERH. Estes valores de potencial reportados corroboram os dados obtidos no presente trabalho através da espectroscopia no infravermelho. O esquema 2 ilustra a possibilidade descrita acima para a formação de ácido glicérico, através da interação entre o gliceraldeído e espécies OH⁻ adsorvidas sobre a superfície eletródica.



O ácido glicérico, por sua vez, de acordo com o mecanismo proposto por CARRETTIN et al., pode reagir com espécies oxigenadas adsorvidas e dar origem a outros ácidos carboxílicos, que por sua vez, podem ser sucessivamente oxidados e levar a formação de CO_2 (CARRETTIN et al., 2003).

Assim, mediante aos prováveis processos reacionais descritos, sugere-se que a oxidação do glicerol sobre os eletrodos de Pt e do intermetálico PtSn, possa estar ocorrendo de acordo com o mecanismo proposto na Figura 34.

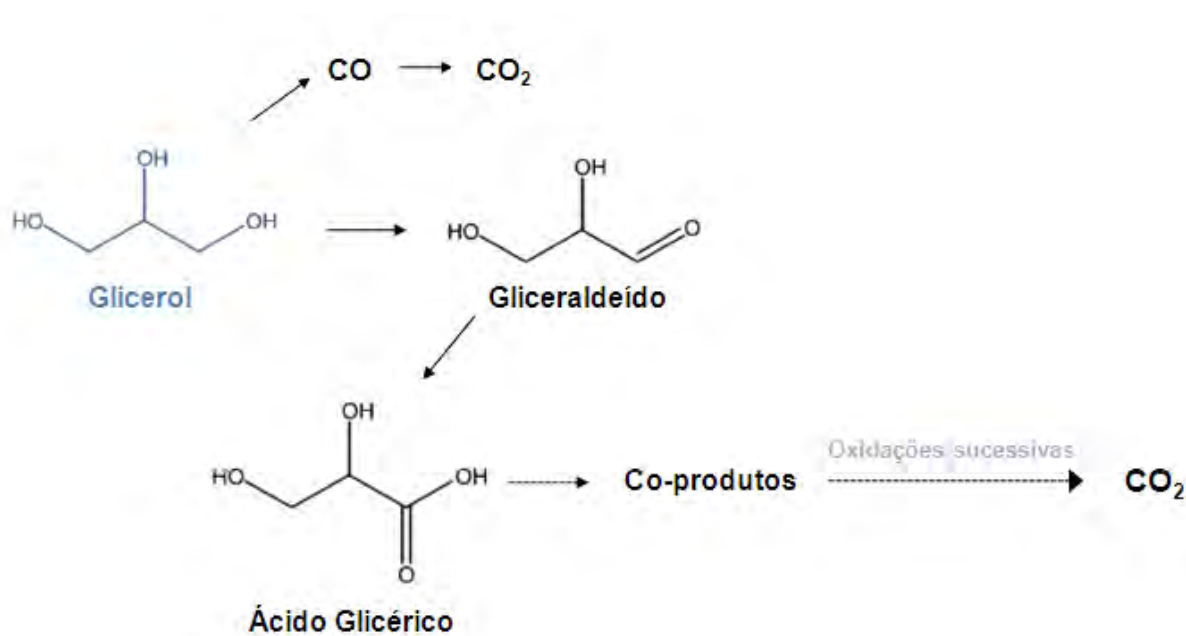


Figura 34: Esquema do possível mecanismo reacional para a reação de oxidação do glicerol sobre a Pt policristalina e o intermetálico PtSn, onde setas (\longrightarrow) representam intermediários identificados através da técnica de FTIR, e setas pontilhadas ($\cdots\longrightarrow$) correspondem a possíveis progressos da reação.

Os espectros do Au e do AuSn também apresentaram praticamente as mesmas bandas de absorção, ou seja, bandas referentes a compostos carbonílicos, ácido hidroxipirúvico e gliceraldeído. Nesse sentido, de acordo com os intermediários detectados a partir dos estudos de FTIR e análises cromatográficas realizadas durante a oxidação do glicerol sobre eletrodos de Au (KETCHIE et al.,

2007) e bimetálicos a base de Au (BIANCHI et al., 2005) foi possível propor um mecanismo reacional para o Au e seu respectivo intermetálico AuSn. Dentro deste contexto, a partir das evidências experimentais e teóricas, sugere-se que as primeiras etapas que envolvem a oxidação do glicerol sobre ambos os eletrodos sejam praticamente as mesmas. Assim, primeiramente, parte do glicerol adsorvido sobre a superfície do Au e AuSn sofre uma inicial desprotonação a partir de seus grupos hidroxila primários, e, conseqüentemente é rapidamente convertido a gliceraldeído (KETCHIE et al., 2007). Posteriormente, como já descrito anteriormente, o gliceraldeído formado pode reagir com espécies oxigenadas adsorvidas sobre a superfície eletródica e dar origem ao ácido glicérico. O ácido glicérico, por sua vez, pode sofrer outra oxidação e gerar ácido hidroxipirúvico (DICKENS e WILLIAMSON, 1958), intermediário comumente formado a partir da oxidação do glicerol sobre eletrodos a base de Au. O ácido hidroxipirúvico produzido pode sofrer outro processo de oxidação, gerando outros ácidos carboxílicos, estes co-produtos podem ser novamente oxidados e levar a formação de CO₂ (CARRETTIN et al., 2003). Além disso, o ácido hidroxipirúvico, também pode sofrer clivagem das ligações C–C de sua molécula e formar um ácido carboxílico com dois carbonos denominado ácido glicólico. Posteriormente, o ácido glicólico formado pode ser novamente oxidado e levar a formação de ácido oxálico, que por sua vez, pode acarretar na formação de CO₂ (BIANCHI et al., 2005). Porém, o CO₂, que foi observado a partir de 1,20 V no espectro do Au, não foi detectado em nenhuma faixa de potencial no intermetálico AuSn. Todavia, apesar do CO₂ não ter sido diretamente identificado no espectro do AuSn, foram identificadas espécies carbonato sobre a superfície deste intermetálico. Como já explanado anteriormente, espécies carbonato podem se originar através da hidrólise de CO₂ em solução alcalina

(MORALLÓN et al., 1995). Desta forma, sugere-se que o CO_2 possa estar sendo formado sobre a superfície da fase intermetálica AuSn, porém deva estar sendo rapidamente convertido em ânions carbonato, tornando assim praticamente nula sua detecção.

De acordo com as etapas reacionais propostas, foi possível sugerir um mecanismo para a oxidação do glicerol sobre a superfície do Au e AuSn. O mecanismo proposto para o Au segue no esquisso da Figura 35.

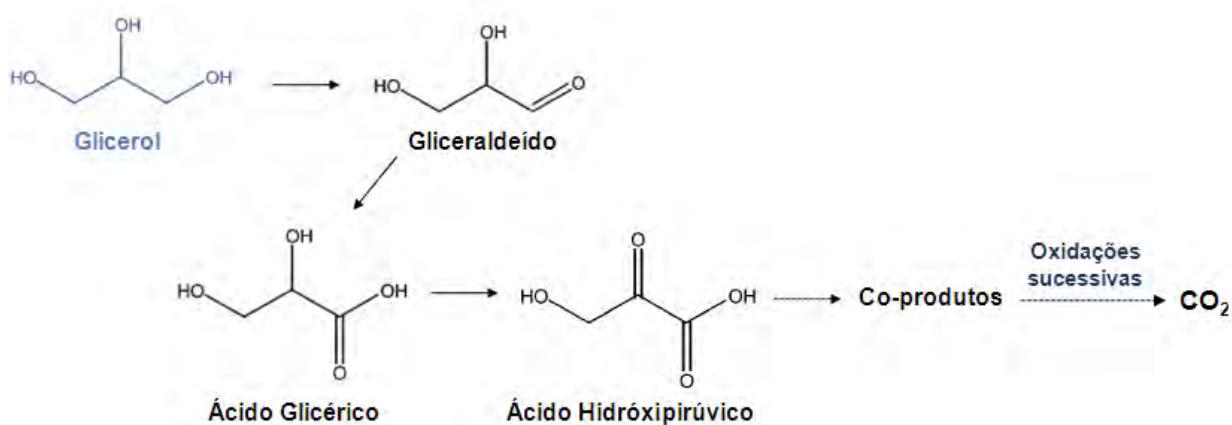


Figura 35: Esquema do possível mecanismo reacional para a reação de oxidação do glicerol sobre o Au policristalino, onde setas (\longrightarrow) representam intermediários identificados através da técnica de FTIR, e setas pontilhadas ($\cdots\longrightarrow$) correspondem a possíveis progressos da reação.

O mecanismo sugerido para o AuSn segue praticamente as mesmas etapas reacionais, porém o CO_2 que possivelmente pode estar sendo produzido está sendo diretamente convertido em carbonato, como pode ser observado na Figura 36.

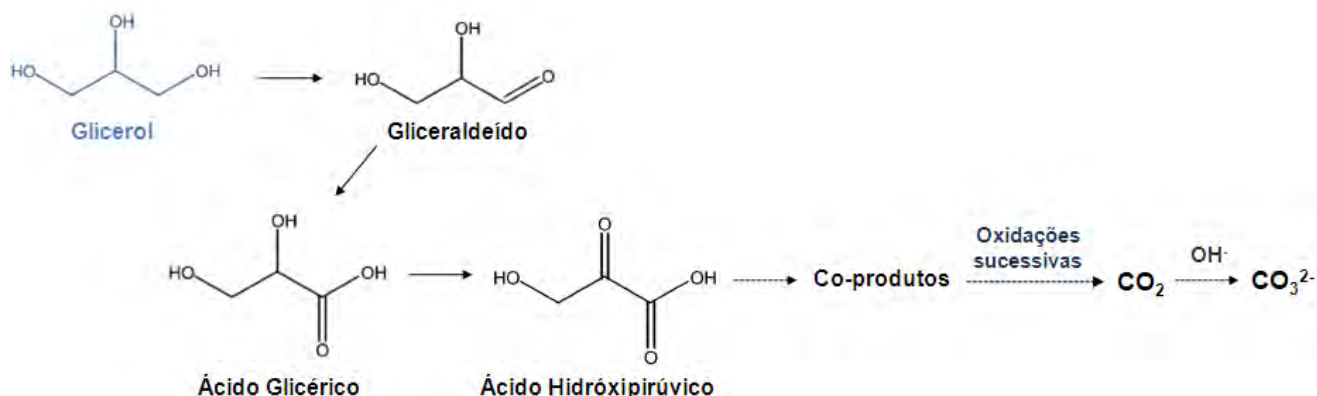


Figura 36: Esquema do possível mecanismo reacional para a reação de oxidação do glicerol sobre o intermetálico AuSn, onde setas (—▶) representam intermediários identificados através da técnica de FTIR, e setas pontilhadas (.....▶) correspondem a possíveis progressos da reação.

Os mecanismos reacionais propostos sugerem possíveis vias para a reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn, porém a complexidade e escassez de trabalhos que abordam a dada reação faz com que estudos adicionais sejam necessários, a fim de elucidar de forma mais eficaz os processos eletródicos, bem como os caminhos reacionais decorrentes da oxidação deste triálcool.

Além da parcial elucidação do mecanismo reacional envolvido durante a reação de oxidação do glicerol sobre os materiais estudados, outro ponto importante a ressaltar são os principais intermediários reacionais produzidos durante esta reação, uma vez que tais subprodutos podem ter uma extensa gama de aplicações industriais. Segundo CIRIMINNA (CIRIMINNA et al., 2006), praticamente todos os produtos oxigenados obtidos a partir da oxidação seletiva do glicerol são comercialmente relevantes. Além disso, tais produtos podem obtidos a um custo relativamente baixo, já que os preços do glicerol sofreram uma queda brusca de R\$ 4 para cerca de R\$ 0,80 por kg no período de 2007 a 2009 (FAIRBANKS, 2009). Dentro deste contexto, os principais subprodutos obtidos durante a eletrooxidação

do glicerol sobre a Pt e o intermetálico PtSn foram o gliceraldeído e o ácido glicérico. Já durante a oxidação do glicerol sobre o Au e AuSn, além dos intermediários reacionais já mencionados, também foi produzido ácido hidroxipirúvico. Dentre estes subprodutos, o ácido glicérico e o ácido hidroxipirúvico têm elevado valor de mercado e são largamente empregados em vários ramos industriais (JOHNSON e TACONI, 2007). O ácido glicérico é frequentemente utilizado na fabricação de polímeros e emulsificantes biodegradáveis (BEHR, et al., 2008). Atualmente, o ácido glicérico vem sendo muito utilizado também na indústria cosmética, já que este subproduto é um alfa-hidroxiácido (AHA), ou seja, uma substância que tem a capacidade de esfoliar e lubrificar a pele com elevada eficácia, agindo no tratamento de diversas dermatoses, tais como acne, queratoses seborréica e actínica, verrugas, prevenção do envelhecimento intrínseco e extrínseco da pele, dentre outras (NARDIN e GUTERRES, 1999). Já o ácido hidroxipirúvico é empregado principalmente na indústria bioquímica, sendo amplamente utilizado como substrato para cultura de fungos e leveduras (DICKENS e WILLIAMSON, 1958) e na produção de aminoácidos (JOHNSON e TACONI, 2007).

Assim, além da elevada atividade catalítica apresentada para a oxidação do glicerol em meio alcalino, as fases intermetálicas PtSn e AuSn também se mostraram eficientes para a obtenção seletiva de subprodutos que agregam grande interesse comercial.

6 CONCLUSÃO

As fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn foram sintetizadas de forma eficiente, como foi comprovado a partir das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), onde os materiais apresentaram difratogramas característicos das fases intermetálicas analisadas de acordo com suas respectivas fichas cristalográficas, e Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX), que atestou que os intermetálicos analisados apresentaram homogeneidade por todo o corpo do material, não apresentando segregação de fases. Os estudos eletroquímicos realizados feitos através da utilização das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria mostraram que tanto o PtSn como o AuSn apresentaram atividade catalítica para a reação de oxidação do glicerol em meio alcalino. Todos os resultados experimentais feitos com as fases intermetálicas foram comparados a Pt e ao Au policristalinos, a fim de verificar o desempenho catalítico dos mesmos em relação aos seus metais nobres de partida. Assim, através dos resultados obtidos, verificou-se que as fases intermetálicas apresentaram um aumento do efeito catalítico para a reação de oxidação do glicerol em eletrólito alcalino, já que apresentaram um deslocamento do *onset potential* para valores menos positivos, e, uma densidade de corrente de pico superior em relação à Pt e Au policristalinos, evidenciando a necessidade de uma menor demanda energética para que o processo de oxidação do glicerol ocorra. Porém, em eletrólito ácido este efeito sinérgico alcançado pelos intermetálicos não foi observado, tendo somente a Pt apresentado atividade para a dada reação, fato que mostra que a oxidação do glicerol é completamente dependente do pH do eletrólito. A partir da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, foi possível identificar

alguns dos produtos/intermediários oriundos da reação de oxidação do glicerol, sobre as fases intermetálicas PtSn e AuSn, e elucidar parcialmente o complexo mecanismo que envolve esta reação. Desta forma, conclui-se que a estratégia metodológica utilizada neste trabalho permitiu obter informações significativas para a compreensão da eletrocatalise da eletrooxidação do glicerol. Além disso, os resultados satisfatórios obtidos com ambas as fases intermetálicas, indicaram que independentemente do material nobre de partida, as excelentes características eletrocatalíticas inerentes das fases intermetálicas ordenadas foram alcançadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTEN, W.M.J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y.J.; MATHIJS, E.; SINGH, V.P.; AERTS, R.; MUYS, B., *Jatropha bio-diesel production and use*. **Biomass and Bioenergy**. v.32 p.1063–1084. 2008.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: abril de 2009.

Álcool etanol brasileiro. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>>. Acesso em: agosto de 2009.

ALDABÓ, R. **Célula a combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Editora Artliber, 2004.

ALLINGER, N.L. **Química orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro : LTC, 1976.

ANTONIASSI, B. S. **Dissertação de Mestrado: Estudo da eletrocatalise das reações de oxidação de ácido fórmico e metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)**, Bauru, Universidade Estadual Paulista, 2006.

ARECHEDERRA R. L.; TREU B. L.; MINTEER S. D. **Development** of Glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v.173, p.156-161. 2007.

AVRAMOV-IVIC, M.L.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; JOVIC, V.D.; PETROVIC, S.D. The electro-oxidation of glycerol on the gold (100) oriented single-crystal surface and polycrystalline surface in 0.1 M NaOH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.308, p.309-317. 1991.

AVRAMOV-IVIC, M.; LÉGER, J.M.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LAMY, C. Adsorption of glycerol on platinum in alkaline medium: effect of the electrode structure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.351, p.285-297. 1993.

BHATTI, H.N.; HANIF, M.A.; QASIM, M.; REHMAN, A. Biodiesel production from waste tallow, **Fuel**. v.87, p.2961-2966. 2008.

BARBIR, F., **PEM Fuel Cells-Theory and Practice**. Elsevier Academic Press, 2005.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions, and performance. **Renewable and sustainable energy reviews**. v.13, p.1628-1634. 2009.

BEDEN, B., LÉGER, J. M., C.LAMY. **In Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Pres. v.22, p.97. 1992.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of Glycerol. **Green Chemistry**. v.10, p.13-30. 2008.

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.204, p.102-103. 2005.

BLIZANAC, B.B.; LUCAS, C.A.; GALLAGHER, M.E., ARENZ, M.; ROSS, P.N.; MARKOVIC, N.M. Anion adsorption, CO oxidation, and oxygen reduction on a Au(100) surface: The pH effect. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 108, p. 625-634. 2004.

BORKOWSKA, Z.; TYMOSIAK-ZIELINSKA, A.; SHUL, G. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes. **Electrochimica Acta**. v.49, p.1209-1220. 2004.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

BRON, M.; HOLZE, R. Spectroelectrochemical investigation of the adsorption and oxidation of unsaturated C4-alcohols. **Surface Science**. v.457, p.178-184. 2000.

BROWN, A.; WESTBROOK, J.H., **Intermetallic Compounds**. Nova York: John Wiley & Sons, 1967.

BURKE, L.D.; MCRANN, M. Thick oxide growth on gold in base. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v.125, p.387-399. 1981.

CABANISS, S.E.; LEENHEER, J.A.; MCVEY, I.F. Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic di-acids. **Spectrochimica Acta Part A**. v.54, p.449-458. 1998.

CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**. v.06, p.812-815. 2004.

CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. v.585, p.128-131, 2005.

CAMPBELL, C. J.; LAHERRÉRE, J. H. Preventing the next oil crunch - The end of cheap oil. **Scientific American**. v.278, p.78-83.1998.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. **Fuel Cells-Fundamentals and Applications**. v.01, p.5-6. 2001.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.05, p.1329-1336. 2003.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; ATTARD, G.A.; HUTCHINGS, J. Oxidation of glycerol using supported gold catalysis. **Topics in catalysis**. v.27, p.131-136. 2004.

CASADO-RIVERA, E.; GÁL, Z.; ANGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemical Physics and Physical Chemistry**. v.04, p.193-199. 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**. v.126, p.4043-4049. 2004.

CERRATE, S.; YAN, F.; WANG, Z.; COTO, C.; SACAKLI P.; WALDROUP, P.W. Evaluation of Glycerine from Biodiesel Production as a Feed Ingredient for Broilers. **International Journal of Poultry Science**. v.5, p.1001-1007. 2006.

CHANG, S.; LEUNG, L.H.; WEAVER, M. Metal Crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal of Physical Chemistry**. v.94, p.6013-6021. 1990.

CHANG, S.; HO, Y.; WEAVER, M.J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: Electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum and nickel in alkaline solution. **Journal of the American Chemical Society**. v.113, p.9506-9513. 1991.

CHBIHI, M.E.M.; TAKKY, D.; HAHN, F.; HUSER, H.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. In-situ infrared reflectance spectroscopic study of propanediol electrooxidation at platinum and gold. Part 1. 1,3-Propanediol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.463, p.63-71. 1999.

CHETTY, R.; SCOTT, K. Catalysed titanium mesh electrodes for ethylene glycol fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.37, p.1077-1084. 2007.

CHOU, N.H.; SCHAACK, R.E., A Library of Single-Crystal Metal-Tin Nanorods: Using Diffusion as a Tool for Controlling the Morphology of Intermetallic Nanocrystals. **Chemistry of Materials**. v.20, p.2081-2085. 2008.

CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A. **Techniques and Mechanisms in Electrochemistry**. Londres: Editora Blackie, 1994.

CIRIMINNA, R.; PALMISANO, G.; DELLA PINA, C.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. **Tetrahedron Letters**. v.47, p.6693-6995. 2006.

COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. **Physical chemistry chemical physics**, v.11, p. 9114-9123. 2009.

COSTA NETO, C. **Análise orgânica: métodos e procedimentos para a caracterização de organoquímicos**. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2004.
COSTA, R., Glicerina: o tamanho do problema. **Biodieselbr**. v.01, p.16-20. 2008.

DALL'ANTONIA, L.H. **Caracterização eletroquímica e ótica de filmes de óxido espesso crescidos sobre ouro**. 1995. 123f. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

DA SILVA, C. G.; DE MELO, L. C. P. **Ciência, tecnologia e inovação: desafio para a sociedade brasileira - livro verde**, Ministério da Ciência e Tecnologia/ Academia Brasileira de Ciências. Brasília. 2001.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M., Continuous Production of Palm Methyl Esters. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.77, p.1269-1272. 2000.

D'CRUZ, A.; KULKARNI, M.G.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K., Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.84, p.937-943. 2007.

DELLA CASA, G.; BOCHICCHIO, D.; FAETI, V.; MARCHETTO, G.; POLETTI, E.; ROSSI, A.; GARAVALDI, A.; PANCIROLI, A.; BROGNA, N. Use of pure glycerol in fattening heavy pigs. **Meat Science**. v.81, p.238-244. 2009.

DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ, N.; ALDEN, L.R.; RUS, E.; WANG, H.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. CO tolerance of ordered intermetallic phases. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.626, p.14-22. 2009.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v.35, p.4661-4670. 2007.

DEMIRBAS, A., Production of biodiesel from algae oils. **Energy sources part A-recovery utilization and environmental effects**. v.31, p.163-168. 2009.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass and Bioenergy**. v.33, p.113-118. 2009.

DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysis. **Applied catalysis B: Environmental**. v. 70, p.637-643. 2007.

DIAS, J.M.; FERRAZ, C.A.; ALMEIDA, M.F. Using Mixtures of Waste Frying Oil and Pork Lard to produce Biodiesel. **Proceedings of world academy of science, engineering and technology**. v.44, p.258-262. 2008.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**. v.77, p.1297-1302.1998.

DICKENS, F.; WILLIAMSON, D.H. The preparation and properties of lithium hydroxypyruvate and hydroxypyruvic acid. **Biochemical Journal**. v.68, p.74-84. 1958.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 45, p.3009-3014. 2006.

DOS ANJOS, D.M.; HAHN, F.; LÉGER, J.M.; KOKOH, K.B.; TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electrooxidation on PtSn and PtSn-W bulk alloys. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v.19, p.795-802. 2008.

EDX analysis. Disponível em: <<http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>>. Acesso em: maio de 2010.

ENEA, O.; ANGO, J.P. Molecular structure effects in electrocatalysis-I. Oxidation of polyols (C₂-C₆) on Pt and Au electrodes. **Electrochimica Acta**. v.34, p.391-397. 1989.

FAIRBANKS, M. Glicerina: Crescimento do biodiesel provoca inundação do Mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**. v.487, p.1-12. 2009.

FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P.K.; CUI, G.; BIANCHINI, C. An *in situ* transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**. v.195, p.1375-1378. 2010.

FARIAS, M.J.S.; TREMILIOSI FILHO, G.; CAMARA, G.A. Eletrocatalise da oxidação de monóxido de carbono. **Orbital**. v.01, p.75-100. 2009.

FELIU, J.M.; RODES, A.; ORTS, J.M.; CLAVILIER, J. The problem of surface order of Pt single crystals in electrochemistry. **Polish Journal of Chemistry**. v. 68, p.1575-1595. 1994.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v.28, p.19-23. 2005.

FERREIRA Jr., R.S.; OLIVEIRA, V.R.; REIS, R.G.C.S.; MAIA, G.; CAMARA, G.A. Preliminary study of the ethanol electrooxidation in the presence of sulfate on polycrystalline platinum. **Journal of power sources**. v.185, p.853-856. 2008.

GEORGOGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M.G.; POMONIS, P.J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**. v. 89, p.503-509. 2008.

GILEADI, E. **Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists**, Nova York: Wiley-VCH, 1993.

GONÇALVES, B.R.L. **Estudo da Eletrooxidação de etileno glicol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Sb e Sn)**. 2007. 42f. Monografia (Curso de Licenciatura Plena em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.

GONÇALVES, R.S.; TRIACA, W.E.; RABOCKAI, T. The potentiodynamic electrooxidation of glycerol on platinized electrodes. **Analytical letters**. v.18, p.957-973. 1985.

GONÇALVES, R.S.; RABOCKAI, T. Adsorption kinetics of glycerol on platinized platinum electrodes. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.61, p.49-52. 1989.

GOUVEIA, L.; OLIVEIRA, A.C. Microalgae as a raw material for biofuels production. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**. v.36, p.269-274. 2009.

GUPTA, S.S., SINGH, S., DATTA, J., Promoting role of unalloyed Sn in PtSn binary catalysts for ethanol electro-oxidation. **Materials Chemistry and Physics**. v.116, p.223-228. 2009.

HAMELIN, A. Surface crystallographic dependence of voltammetric oxidation of polyhydric alcohols and related systems at monocrystalline gold-acidic aqueous interfaces. **Langmuir**, v.08, p.975-981. 1992.

HANAWA, H.; KUNIMATSU, K.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. In situ ATR-FTIR study of bulk CO oxidation on polycrystalline Pt electrode. **Electrochimica Acta**. v.54, p.6276-6285. 2009.

HITMI, H.; BELGIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LENZA, R.O. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**. v.39, pp.407-415, 1994.

HOU, H.; SUNA, G.; HE, R.; WU, Z.; SUN, B. Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**. v.182, p.95-99. 2008.

INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**. v.162, p.151-159. 2006.

INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO. **Journal of Power Sources**. v.175, p.779-783. 2008.

IWASITA, T.; NART, F.C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**. v.55, p.271-340. 1997.

IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.13, p.401. 2002.

JARZQBK, G.; BORKOWSKA, Z. On the real surface area of smooth solid electrodes. **Electrochimica Acta**, v.42, p.2915-2918. 1997.

JOHNSON, D.T.; TACONI, K.A. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. **Environmental Progress**. v.26, p.338-348. 2007.

JORDANOV, D. I.; DIMITROV, Y. K.; PETKOV, P.S.T.; IVANOV, S. K. Biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Oxidation Communications**. v.30, p. 300-305. 2007.

KAHYAOGLU, A.; BEDEN, B.; LAMY, C. Oxydation electrocatalytique Du glycerol sur electrodes d'or et de platine em milieu aqueux. **Electrochimica Acta**. v.29, p. 1482-1492. 1984.

KELAIIDOPOULOU, A.; ABELIDOU, E.; KOKKINIDIS, G. Electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid on dispersed electrodes: Pt, Pt-Sn and Pt/M (upd) in poly (2-hydroxy-3-aminophenazine). **Journal of Applied Electrochemistry**. v.29, p.1255-1261. 1999.

KARINEN, R.S.; KRAUSE, A.O.I., New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**. v.306, p.128-129. 2006.

KETCHIE, W.C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R.J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. **Journal of Catalysis**. v.250, p.264-273. 2007.

KESKIN, A.; GÜRÜ, M.; ALTIPARMAK, D.; AYDIN, K. Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. **Renewable Energy**. v.33, p. 553-557. 2008.

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.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, SP. 2006.

KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K. Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v.45, p.2901-2913. 2006.

LAMY, C.; LEGÉR, J.M.; CLAVILIER, J.; PARSONS, R. Structural effects in electrocatalysis. A comparative study of the oxidation of CO, HCOOH and CH₃OH on single crystal Pt electrodes. **Journal of Electroanalytical chemical**, v.150, p.71-77. 1983.

LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**. v.31, p.799-809. 2001.

LI, W.F.; WANG, J.T.; SAVINELL, R. F. On-Line FTIR Spectroscopic Investigations of Methanol Oxidation in a Direct Methanol Fuel Cell. **Journal of Electrochemical Society**. v.144, p.1917-1922. 1997.

LIMA, R.B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**. v.49, p.85-91. 2003.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R., Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v.30, p.600-603. 2007.

LIMA, R. B. **Estudo da Reação de Eletrooxidação do etilenoglicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu**. 2006. 99f. Tese (Doutorado em físico-química)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LIN, C.Y.; LI, R.J. Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. **Fuel Processing Technology**. v.90, p.130-136. 2009.

LIN, W.F.; IWASITA, T.; VIELSTICH. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru and PtRu alloy. Na in situ FTIR study. **Journal of Physical Chemistry B**. v.103, p. 3250-3257. 1999.

LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **Journal of Power Sources**. v.161, p.1187-1191. 2006.

LUCENA, A.F.P.; SZKLO, A.S.; SCHAEFFER, R.; SOUZA, R.R.; BORBA, B.S.M.C.; COSTA, I.V.L.; PEREIRA JUNIOR, A.O.; CUNHA, S.H.F. The vulnerability of renewable energy to climate change in Brazil. **Energy Policy**. v.37, p.879-889. 2009.

LUCZAK, T. Electrochemical oxidation of alcoholamines at gold. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p.653-660. 2007.

MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v.37, p.3768-3771. 1998.

MA, F.; HANNA, M.A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, p.01-15. 1999.

MAILLARD, F.; LU, G.Q.; WIECKOWSKI, A.; STIMMING U. Ru decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry B**. v.109, p. 16230-16243. 2005.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.11, p.1300-1311. 2007.

MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. The Materials Information Society. Ohio: ASM International: v.03. 2 ed. 1990.

MATSUOKA, K.; INABA, M.; IRIYAMA, Y.; ABEA, T.; OGUMI, Z.; MATSUOKA, M. Anodic oxidation of polyhydric alcohols on a Pt electrode in alkaline solution. **Fuel Cells**. v.02, p.35-39. 2002.

MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABEA, 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.

MCLEAN, G.F.; NIET, T.; PRINCE-RICHARD, S.; DJILALI, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.27, p.507-526. 2002.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.10, p. 248–268. 2004.

MELENDRES, C.A.; BEDEN, B.; BOWMAKER, G.; LIU, C.; MARONI, V.A. Synchrotron infrared spectroscopy of H₂O adsorbed on polycrystalline Gold. **Langmuir**. v.09, p.1980-1982. 1993.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, S.M.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; SILVA, L.L.; SERRA, T.M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L.V., Biodiesel from castor oil: A comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energy & Fuels**. v.20, p.2262-2265. 2006.

MICHRI, A.A.; PSHENICHNIKOV, A.G.; BURSHEIN, R.K. Determination of the true surface of smooth gold electrodes. **Elektrokhimiya**. v.08, p.364. 1972.

MÖLLER, H.; PISTORIUS, P.C. The electrochemistry of gold-platinum alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.570, p.243-255. 2004.

MORALLÓN, E.; RODES, A.; VÁZQUEZ, J.L.; PÉREZ, J.M. Voltammetric and in-situ FTIR spectroscopic study of the oxidation of methanol on Pt (hkl) in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.391, p.149-157. 1995.

MOTA, C.J.A., Gliceroquímica: A Petroquímica renovável. **Tchê química**. v.03, p.26-31. 2006.

MOTA, C.J.A.; 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, p.639-648. 2009

MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn Additions to carbon-supported Pt electrocatalysis-Part I. **Journal of Electrochemical Society**. v.146, p.600-606. 1999.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 5 ed. Nona York: John Wiley & Sons. 1997.

NARDIN, P.; GUTERRES, S.S. Alfa hidroxiácidos: Aplicações cosméticas e dermatológicas. **Caderno de Farmácia**. v.15, p.7-14. 1999.

NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; DA SILVA, R.W.R.V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.35, p.193-198. 2005.

NICOLAI, A.L. **Estudo da Adsorção e Oxidação do Monóxido de Carbono sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M (M= Mn, Pb, Sb e Sn)**. 2006. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias de Materiais)-Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2006.

NOUREDDINI, H.; BANDLAMUDI, S.R.P.; GUTHRIE, E.A. A Novel Method for the Production of Biodiesel from the Whole Stillage-Extracted Corn Oil. **Journal of the American oil chemists society**. v.86, p.83-91. 2009.

OKAMOTO, H.; W. KON; Y. MUKOUYAMA. Five current peaks in voltammograms for oxidations of formic acid, formaldehyde and methanol on platinum. **Journal of Physical Chemistry B**. v.109, p.15659-15666. 2005.

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

OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts. **Ionics**. v.12, p.309-313. 2006.

PAGLIARO, M., CIRIMINNA, R., KIMURA, H., ROSSI, M., DELLA PINA, C., From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie**. v.46, p.4434-4440. 2007.

PAGLIARO, M., ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material**, Royal Society of Chemistry (Cambridge), 2008.

PASTOR, E.; RODRIGUEZ, J.L.; IWASITA, T. A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt (1 1 0) in acid solution. **Electrochemistry Communications**. v.04, p.959-962. 2002.

PEREIRA Jr. A.O.; SOARES, J.B.; OLIVEIRA, R.G.; QUEIROZ, R.P. Energy in Brazil: Toward sustainable development. **Energy Policy**. v.36, p.73-83. 2008.

PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**. v.44, p.1329. 1998.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM JR., R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANGELO, A.C.D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**. v.16, p.246-254. 2008.

PROFETI, L.P.R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico. **Eclética Química**. v.30, p.75-83. 2005.

RAGSDALE, S.R.; ASHFIELD, C.B. Direct-Glycerin Fuel Cell for Mobile Applications. **ECS Transactions**. v.16, p.184-1854. 2008.

RODRÍGUEZ, J.M.D.; MELIÁN, J.A.H.; PEÑA, J.P. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**. v.77, p.1195-1197. 2000.

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. **Electrochimica Acta**. v.39, p.2387-2394. 1994.

ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; MUTOLO, P.F.; ABRUÑA, H.D.; DISALVO, F.J. Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of PtBi nanoparticles prepared by the polyol process. **Chemistry of Materials**. v.17, p.5871-5876. 2005.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 1 ed. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

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, p.856-863. 2001.

SARON, C. Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.2, p.16-28. 2007.

SAUER, I.L.; QUEIROZ, M.S.; MIRAGAYA, J.C.G.; MASCARENHAS, R.C.; QUINTINO JÚNIOR, A.R., Energias renováveis: ações e perspectivas na Petrobras. **Bahia Análise & Dados**. v.16, p.9-22. 2006.

SCACHETTI, T. P., **Dissertação de Mestrado: Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)**, Bauru, Universidade Estadual Paulista, 2007.

SCHELL, M.; XU, Y.; ZDRAVESKI, Z. Mechanism for the electrocatalyzed oxidation of glycerol deduced from an analysis of chemical instabilities. **Journal of Physical Chemistry**. v.100, p.18962-18969. 1996.

SCHUCHARDT, U. F.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.09, p.199-210. 1998.

SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.S. Future electric technology choices of Brazil: a possible conflict between local pollution and global climate change. **Energy Policy**. v.29, p.355-369. 2001.

SCHMIDT, V.M.; PASTOR, E. Electro-oxidation of propene on gold in acid solution studied by DEMS and FTIRS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.401, p.155-161. 1996.

SCHWAB, A.W.; BAGBY, M.O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**. v.66, p.1372-1378. 1987.

SCHWARTZ, M. M. **Encyclopedia of materials, parts and finishes**. 2 Ed. Florida: CRC Press, 2002.

SCOTT, K.; YU, E.; VLACHOGIANNPOULOS, G.; SHIVARE, M.; DUTEANU, N. Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**. v.175, p.452-457. 2008.

SILVA, M.R., **Dissertação de Mestrado: Caracterização e Avaliação Eletroquímica de Nanopartículas Intermetálicas Ordenadas PtSb e PtSn**. Bauru, Universidade Estadual Paulista, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SMITH, S.P.E; BEN-DOR, K.F.; ABRUÑA, H.D. Structural Effects on the Oxidation of HCOOH by Bismuth-Modified Pt(111) Electrodes with (100) Monatomic Steps. **Langmuir**. v.15, p.7325-7332. 1999.

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

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. **Organic Chemistry**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Eletro-oxidation of ethanol on Pt, Rh and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**. v.106, p.9825-9830. 2002.

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, p.648-654. 2004.

STRBAC, S.; ADZIC, R.R. The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.403, p.169-181. 1996.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**. v.30, p.2068-2071. 2007.

SUN, S.G.; YANG, D.F.; TIAN, Z.W. Adsorption and oxidation of glycerol on platinum electrodes investigated by in situ FTIR spectroscopy. **Acta Chimica Sinica**. v.50, p.533-538. 1992.

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.

TANG, S.; BOEHME, L.; LAM, H.; ZHANG, Z. *Pichia pastoris* fermentation for phytase production using crude glycerol from biodiesel production as the sole carbon source. **Biochemical Engineering Journal**. v.43, p.147. 2009.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 1 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP). 1998.

THOMPSON, D.T. An overview of gold-catalysed oxidation processes. **Topics in Catalysis**. v.38, p.231-240. 2006.

TORRES, E.A.; CHIRINOS, H.D.; ALVES, C.T.; SANTOS, D.C.; CAMELIER, L. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados**. v.16, p.89-95, 2006.

TRASATTI, S.; PETRIL, O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure & Applied Chemistry**. v.63, p.711-734. 1991.

VARCOE, J.R.; SLADE, R.C.T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. **Fuel Cells**. v.05, p.187-200. 2005.

VERMA, A.; BASU, S. Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**. v.145, p.282-285. 2005.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. **Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications**. John Wiley & Sons Ltd, v.02, p.154-155. 2005.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.563, p.81-89. 2004.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**. v.15, p.28-34. 2002.

VOLPE, D.; CASADO-RIVERA, E.; ALDEN, L.; LIND, C.; HAGERDON, K.; DOWNIE, C.; KORZENIEWSKI, C.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Surface treatment effects on the Electrocatalytic activity and characterization of intermetallic phases. **Journal of the Electrochemical Society**. v.151, p.A971-A977. 2004.

WANG, D.; VILLA, A.; PORTA, F.; SU, D.; PRATI, L. Single-phase bimetallic system for the selective oxidation of glycerol to glycerate. **Chemical communications**, v.18, p.1956-1958. 2006.

WANG, J. **Analytical electrochemical**. 3 ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

WANG, K.; HAWLEY, M.C.; DEATHOS, S.J. Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.42, p.2913. 2003.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.252, p.107-112. 2006.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**. v.60, p.275-283. 1975.

WHITE, P.S.; RODGERS, J. R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallographica**. v.58, p.343-348. 2002.

XIA, X.H.; LIESS, H.D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.437, p.233-240. 1997.

XIA, X.H. New insights into the influence of upd Sn on the oxidation of formic acid on platinum in acidic solution. **Electrochimica Acta**. v.45, p.1057-1066. 1999.

YI-HSU, J.; VALI, S.R., Rice bran oil as a potential resource for biodiesel : A review. **Journal of scientific & industrial research**. v.64, p.866-882. 2005.

YILDIZ, G.; KADIRGAN, F. Electrocatalytic oxidation of glycerol: I. Behavior of palladium electrode in alkaline medium. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 141, p.725-730. 1994.

YIN, J.Z.; XIAO, M.; WANGB, A.Q.; XIU, Z.L. Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. **Energy Conversion and Management**. v.49, p.3512-3516. 2008.

YU, E.H.; SCOTT, K.; REEVE, R.W. A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.547, p.19. 2003.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**. v.252, p.2191-2195. 2006.