



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
REDE DE BIODIVERSIDADE E BIOTECNOLOGIA DA
AMAZÔNIA LEGAL - BIONORTE
COORDENAÇÃO ESTADUAL DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



TESE DE DOUTORADO

**ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
HEXACIANOFERRATO DE RUTÊNIO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

DERACILDE SANTANA DA SILVA VIÉGAS

São Luís - MA

2019

DERACILDE SANTANA DA SILVA VIÉGAS

**ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
HEXACIANOFERRATO DE RUTÊNIO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Doutora em Biotecnologia.

Orientadora: Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís - MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

VIÉGAS, Deracilde Santana da Silva.

Atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Hexacianoferrato de Rutênio para eletro-oxidação de glicerol / Deracilde Santana da Silva Viégas.
- 2019.

100 f.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede - Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/ CCBS, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2019.

1. Eletro-oxidação. 2. Glicerol. 3. Hexacianoferrato de Rutênio. 4. Nanopartículas. I. Marques, Aldaléa Lopes Brandes. II. Título.

DERACILDE SANTANA DA SILVA VIÉGAS

**ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
HEXACIANO FERRATO DE RUTÊNIO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Orientadora Profa. Dra. Aldalea Lopes Brandes Marques

Profa. Dra. Natilene Mesquita Brito

Profa. Dra. Isaide de Araújo Rodrigues

Profa. Dra. Rita de Cassia Silva Luz

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Lourival (*in memoriam*) e Maria da Conceição, e as minhas irmãs Deranilde, Deranilce e Deranilva pelo amor, incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu esposo, Gabriel Victor por ser tudo de melhor que aconteceu em minha vida, meu porto seguro, companheiro de todas as horas, amor recíproco.

Aos meus filhos, Lucas Ariel e Benjamim por serem minha vida.

A minha orientadora, Prof^a Dra Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela oportunidade de me orientar, confiança e por todos os valiosos ensinamentos, fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional;

Aos Professores Edmar, Cristina Lacerda, Isaíde Rodrigues, Auro Tanaka pelos ensinamentos, amizade e respeito.

A todos os amigos do LPQA, agradeço de um modo especial, a José de Ribamar que me ajudou na escrita da tese, ao Wendell, pelas dúvidas tiradas e importantes sugestões para a realização deste trabalho e a Leila por sincera admiração e amizade, pela qual tenho muito respeito e carinho.

Ao Instituto de Química de Araraquara/UNESP e ao Instituto de Química de São Carlos/USP pela realização das análises de caracterização das nanopartículas.

À Universidade Federal do Maranhão, em especial ao Laboratório de Eletroquímica – (LELQ), por parte dos experimentos eletroquímicos realizados.

A Central Analítica de Química da UFMA, onde foram realizados os testes de Espectroscopia de Infravermelho.

Ao Prof. Dr. Alan da Silva de Menezes, da Central Analítica de Materiais - UFMA, pelas análises de Difração de Raios X.

A CAPES/FAPEMA por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para realização desta pesquisa.

Muito obrigada!

RESUMO

No presente trabalho, o complexo de hexacianoferrato de rutênio (III) foi testado para oxidação de glicerol empregando-se duas formas distintas de modificação do eletrodo de carbono vítreo. Na primeira, o eletrodo de carbono vítreo foi modificado por eletrodeposição, através de voltametria cíclica em potencial determinado e já descrito na literatura, e na segunda modificou-se o eletrodo de carbono vítreo por nanopartículas suportadas em carbono Vulcan XC-72, que foram sintetizadas pelo método de redução por álcool. Posteriormente, os eletrocatalisadores foram caracterizados por técnicas físico-químicas e testados por técnicas eletroquímicas. A caracterização físico-química de hexacianoferrato de rutênio (III) se deu por Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis (UV-Vis), Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Energia dispersiva de raios-X (EDX) e Difração de Raios-X (DRX). As caracterizações eletroquímicas ocorreram por voltametria cíclica, eletrodo de disco rotatório, cronoamperometria e Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A análise de EDX para as nanopartículas mostrou que a composição teórica de partida é aproximadamente a mesma comprovada experimentalmente. As análises de DRX e MET forneceram o tamanho das partículas sintetizadas na ordem de 3,8 nm, bem como a distribuição e dispersão no suporte de carbono. Os resultados eletroquímicos frente a reação de oxidação de glicerol mostraram que a síntese realizada pelo método de redução por álcool mostrou aumento de corrente eletrocatalítica quando comparado ao eletrodo não modificado. Através de estudo com eletrodo de disco rotatório foi possível verificar o envolvimento de 3,8 elétrons na reação de oxidação de glicerol. A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a resistência de transferência de carga da eletro-oxidação de glicerol diminui à medida que o potencial e a concentração de glicerol aumentam. O eletrodo modificado com nanopartícula de hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono apresentou uma eficiência na reação de oxidação de glicerol sendo uma opção viável para uso como catalisador em células a combustível de álcool direto.

Palavras-Chave: Eletro-oxidação. Glicerol. Hexacianoferrato de Rutênio. Nanopartículas.

ABSTRACT

In the present work, the ruthenium (III) hexacyanoferrate complex was tested for glycerol oxidation using two distinct forms of modification of the vitreous carbon electrode. In the first one, the vitreous carbon electrode was modified by electrodeposition through cyclic voltammetry at determined potential and already described in the literature, and in the second, the carbon glass electrode was modified by nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon, which were synthesized by the alcohol reduction method. Subsequently, the electrocatalysts were characterized by chemical-chemical techniques and tested by electrochemical techniques. The physico-chemical characterization of ruthenium hexacyanoferrate (III) was carried out by Electron Spectrophotometry in the UV-Vis region (UV-Vis), Infrared Vibrational Spectroscopy (FTIR), Electron Transmission Electron Microscopy (TEM), Dispersive Energy X-rays (EDX) and X-ray Diffraction (XRD). Electrochemical characterization occurred by cyclic voltammetry, rotational disk electrode, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). EDX analysis for the nanoparticles showed that the theoretical starting composition is approximately the same experimentally proven. XRD and TEM analyzes provided the size of the synthesized particles on the order of 3.8 nm, as well as the distribution and dispersion in the carbon carrier. The electrochemical results on the glycerol oxidation reaction showed that the synthesis performed by the alcohol reduction method showed an increase in electrocatalytic current when compared to the unmodified electrode. Through a study with a rotating disk electrode it was possible to verify the involvement of 3.8 electrons in the oxidation reaction of glycerol. Electrochemical impedance spectroscopy has shown that the charge transfer resistance of glycerol electro-oxidation decreases as the potential and concentration of glycerol increase. The carbon-supported ruthenium hexacyanoferrate nanoparticle-modified electrode showed an efficiency in the glycerol oxidation reaction being a viable option for use as a catalyst in direct alcohol fuel cells.

Keywords: Electrooxidation. Glycerol. Ruthenium-Hexacyanoferrate. Nanoparticles.

LISTA DE ABREVIATURAS

A - Ampere

EAA - Espectroscopia de absorção atômica

CO_{ads} - Monóxido de Carbono adsorvido

CFC - Cúbica de Face Centrada

CV - Carbono Vítreo

DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell

DRX - Difração de Raios-X

EDX - Energia Dispersiva de Raio-X

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

FTIR - Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho).

FTIRS - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ*

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução “ Field emission electron gun”

PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell

UV-Vis - Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

VC - Voltametria cíclica

V – Volt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Obtenção do glicerol a partir das reações de (A) hidrólise, (B) saponificação e (C) transesterificação de triacilgliceróis.....	18
Figura 2 - Glicerol gerado na produção de biodiesel.....	19
Figura 3 - Ilustração esquemática de uma célula a combustível de glicerol direto.....	21
Figura 4 - Célula utilizada para a realização das medidas eletroquímicas.....	34
Figura 5 - Voltamograma cíclico do carbono Vulcan XC-72R antes e após funcionalização com HNO ₃ (5 mol L ⁻¹) em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 20mV/s.....	36
Figura 6 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.....	38
Figura 7 - Dados extraídos dos Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ ferrocianeto em uma solução 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] / 0,5M de K ₂ SO ₄ , saturada com N ₂ . Inserido: Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto / ferrocianeto. Velocidades: (a) 0,01; (b) 0,025; (c) 0,05; (d) 0,1; (e) 0,2 e (f) 0,3 V s ⁻¹	40
Figura 8 - Espectro na região UV-Visível das soluções: (a) do ligante 1x10 ⁻³ mol ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆]; (b) de 1x10 ⁻³ mol ⁻¹ de RuCl ₃ . 3H ₂ O; (c) e de ambas as soluções anteriormente descritas na proporção 1:1 v/v.....	45
Figura 9 - Espectro de FTIR de (A) ferricianeto de potássio (1x10 ⁻³ mol ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] e (B) complexo de hexacianoferrato de rutênio (III) (1x10 ⁻³ mol ⁻¹ de RuHCF) corridos em patilha de KBr.....	47
Figura 10 - Difratoograma de raio X para o Hexacianoferrato de rutênio (III).....	49
Figura 11 (A) Espectro de superfície por EDX do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono Vulcan XC-72.....	50
Figura 12 - Difratoograma de raio X para hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC-72.....	51
Figura 13 - Imagens por MET (A) e (B) histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas RuHCF/C.....	53
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N ₂ . V= 0,02 V s ⁻¹	55
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de	

Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹56

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III), (c) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹56

Figura 17 - (A) Voltamogramas cíclico representando a ativação do eletrodo modificado com 20µL do complexo metálico de hexacianoferrato de Ru (III) no eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹. 38 ciclos. (a) início dos experimentos e (b) término do experimento; (B) Voltamogramas cíclico da ativação do eletrodo modificado com 20µL de hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹. 38 ciclos. Voltamogramas cíclicos no (a) início dos experimentos e (b) término do experimento58

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão Britton-Robinson em diferentes valores de pH (a) 1,8, (b) 3,0, (c) 4,5, (d) 6,0, (e) 7,0 saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹60

Figura 19 - (A) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru(III) suportado em carbono Vulcan XC-72, a diferentes velocidades de varredura (0.01 a 0.1 V s⁻¹), em solução tampão Britton-Robinson pH 1.8, saturada com N₂. (B) Gráfico de correntes de pico anódica e catódica versus a velocidade de varredura.....61

Figura 20 - Voltamogramas cíclico obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 e (c) na presença de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹63

Figura 21 - (A) Resposta voltamétrica para a oxidação de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol em diferentes velocidades de varreduras de potencial, utilizando a voltametria cíclica e (B) Gráfico da corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200 mV s⁻¹). Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L⁻¹64

Figura 22 - Gráficos da oxidação do glicerol no eletrodo de CV modificado com RuHCF/C em solução aquosa de tampão BR pH 1,8 em diferentes concentrações de glicerol 0,1 mol L⁻¹ ; 0,5 mol L⁻¹ de glicerol e 1,0 mol L⁻¹ de glicerol.....67

Figura 23 - (A) Curvas de polarização com eletrodo rotatório RuHCF/C em tampão BR pH 1,8 saturado de N₂, 5 mV s⁻¹ em diferentes rotações 125 – 550 rpm. (B) gráficos de Koutecky – Levich para RuHCF/C.....68

Figura 24 - (A) Curvas cronoamperométricas do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio(III) suportado em carbono Vulcan XC-72 obtidas a

um potencial fixo de 0,8 V em solução de Tampão BR pH 1,8 na presença de (a) 0; (b) 0.01; (c) 0.02; (d) 0.03; (e) 0.04; (f) 0.05 mol L⁻¹ de glicerol. (B) Gráficos de Cottrell obtidos das curvas cronoamperométricas da oxidação (a) 0; (b) 0.01; (c) 0.02; (d) 0,03 e (e) 0,04 mol L⁻¹ de glicerol. (C) Relação entre as inclinações das retas de Cottrell com as concentrações de glicerol.....70

Figura 25 - Gráficos de Nyquist da oxidação do glicerol no eletrodo de CV modificado com RuHCF/C em solução aquosa de tampão BR pH 1,8 em diferentes concentrações de glicerol a 0,98 V vs Ag | AgCl | KCl_{sat}. Figura inserida: Circuito equivalente compatível com o diagrama de Nyquist.....72

Figura 26 - Gráficos de Nyquist da oxidação de glicerol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão BR pH 1,8 em diferentes potenciais formal de glicerol (a) 1,01V, (b) 0,98V, (c) 0,86V; (d) 0,80V e (e) 0,60V vs Ag/AgCl.....73

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	16
2.1 Células a combustível.....	16
2.2 Glicerol.....	17
2.3 Células a combustível de glicerol.....	20
2.4 Oxidação de Glicerol.....	22
2.5 Eletrocatalisadores para oxidação de glicerol.....	24
2.6 Materiais suportados em carbono de elevada área superficial	26
2.7 Hexacianoferrato de rutênio.....	29
2.8 Prospecção sobre o tema proposto	32
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. Objetivo geral.....	33
3.2. Objetivos específicos	33
4. PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1. Soluções e reagentes	34
4.2 Eletrodos e célula eletroquímica.....	34
4.3 Pré - tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo (CV).....	35
4.4 Tratamento do Carbono Vulcan XC-72R	35
4.5 Preparo e síntese do eletrodo de carbono vítreo com hexacianoferrato de rutênio (III)	36
4.6 Preparo e Modificação da superfície do eletrodo de trabalho	37
4.6.1 Procedimento modificação do eletrodo de trabalho pela síntese 1	37
4.6.2 Procedimento modificação do eletrodo de trabalho pela síntese 2.....	37
4.7 Determinação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo	38
4.8 Métodos de caracterizações físico-químicos e eletroquímicos	41
4.8.1 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis	41
4.8.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)	41
4.8.3 Energia dispersiva de raios-X (EDX)	42
4.8.4 Difração de raios-X (DRX)	42

4.8.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	42
4.8.6 Voltametria Cíclica.....	42
4.8.7 Cronoamperometria.....	43
4.8.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Caracterização físico-química do complexo metálico (Síntese 1)	44
5.1.1 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis	44
5.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)	45
5.1.3 Difração de raios X (DRX)	48
5.2 Caracterização físico-química das nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio	49
5.2.1 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	49
5.2.2 Difração de Raios X – DRX	50
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
5.3 Caracterização eletroquímica	54
5.3.1 Comportamento eletroquímico da superfície do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III)	54
5.3.2 Estudo da ativação e estabilidade do eletrodo	57
5.3.3 Espectroscopia de absorção atômica.....	59
5.3.4 Estudo do efeito de pH	59
5.3.5 Estudo da Velocidade de Varredura.....	60
5.3.6 Avaliação da Resposta Eletrocatalítica da oxidação de glicerol	62
5.3.7 Efeito da concentração de glicerol	66
5.3.8 Eletrodo de Disco Rotatório	67
5.3.9 Cronoamperometria.....	69
5.3.10 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)	71
6 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS.....	76
ANEXOS.....	89

1 INTRODUÇÃO

Os hexacianoferratos de metais (HCFM), de forma geral, chamam à atenção pelas suas propriedades magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas (CHEN, S.M., 2005). O uso de eletrodos modificados com filme de complexos inorgânicos (ITAYA; UCHIDA; NEFF, 1986; SIPERKO; KUWANA, 1983; UPADHYAY; KOLB, 1993; NEFF, 1985; HONDA; HAYASHI, 1987) tem aplicações tanto na química como na ciência dos materiais, incluindo as áreas de eletroanálise, detecção química e eletrocatalise (COX; KULESZA, 1984; OGURA; YOSHIDA, 1987; LIN; BOCARSLY, 1991; KULESZA; BRAJTER, 1987; CHEN, S.-M. 1996; 1998; 2002). Tais aplicações envolvem estudos sobre cargas interfaciais, troca iônica, estudos de transferência de elétrons (MORTIMER; ROSSEINSKY, 1984; TANAKA; TAMAMUSHI, 1995; H. KAHLERT et al. 1998), e pesquisas sobre composição química de superfície (KUBOTA, L.T.; GUSHIKEM, Y. 1993).

O interesse em utilizar os hexacianoferratos substituídos com Cobre (MALIK; KULESZA, 1996; PRIYA; BERCHMANS, 2012), Níquel (BHALKARAN; TEWARI, 2016), Rutênio (SHAI DAROVA et al., 2003; COSTA, W. M. et al., 2013), Cobalto (STRADIOTTO et al., 2008; CIABOCCO et al., 2016; CATALDI, T. R.I., 1999), Ródio (ERSHAD; BEJANI, 2015), e outros metais (LU, Y., JONG-JAN LEE, D. EVANS 2017), é devido à simplicidade na formação dos filmes quando preparados para a modificação de eletrodos, principalmente, porque suas características eletroquímicas são bem definidas quanto ao processo de oxirredução e propriedades de troca iônica (MALIK, M.A.; KULESZA, P.J. 1996; NARAYANAN, S.S.; SCHOLZ, F. A. 1999).

A estabilidade da formação do filme de hexacianoferrato está associada à formação de centros binucleares (CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E. 1998) que formam ligações do tipo (Ru-O-Fe) (CATALDI; BENEDETTO, 1998; KULESZA, P.J. et al. 2001; SHAI DAROVA, L. G. et al. 2003). A incorporação de íons rutênio dentro do filme previne a dissolução deste devido a formação de centros binucleados, formados pelo ferro e pelo rutênio ligados entre si por ligações oxo (-O-) e ciano (-CN-), tal como M-O-Ru, onde M pode ser Fe ou Ru (SHAI DAROVA, L. G. et al. 2003). Foi observado também que o mecanismo de estabilização do Ru em estados de oxidação altos, tais como, +3 e +4, envolve a formação de pontes de oxigênio entre os átomos de metal, por exemplo, Ru-O-Fe (CATALDI; BENEDETTO, 1998; KULESZA, P.J. et al. 2001). Por esse motivo, espécies de Ru com altos estados de oxidação são

geralmente espécies oxo, como por exemplo $-\text{Ru(IV)O}$ ou $-\text{Ru(VI)O}$. Assim, o filme $\text{Ru}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ é comumente designado como RuO-FeCN (SHAIDAROVA, L. G. et al. 2003).

Na literatura filmes de hexacianoferrato de rutênio foi utilizado para oxidação eletrocatalítica de compostos como hidrazina, dopamina, norepinefrina, etanol entre outros (CHEN, S. M. 2005; PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. 2007; COSTA, W. M. et al., 2013). Apesar desse material inorgânico apresentar resposta catalítica para oxidação de diversos compostos, a estabilidade do material é um requisito muito importante para que o eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) apresente uma boa atividade eletrocatalítica, principalmente, no que diz respeito a modificação de eletrodos.

A principal desvantagem que afeta a estabilidade química e eletroquímica desse material é o método de preparo, que em geral tem sido realizado utilizando-se deposição eletroquímica por voltametria cíclica repetitiva (vários ciclos em uma faixa de potencial) a partir de íons Ru e Fe(CN)_6^{3-} em solução aquosa ácida (KASEM, K. et al, 2003). No entanto, este método precisa ser cuidadosamente controlado, além de ser dependente dos íons envolvidos no meio reacional, bem como apresenta-se com pouca estabilidade, demonstrada através de experimentos de voltametria cíclica, onde ocorre uma dissolução gradual da resposta catalítica quando exposta a vários ciclos de varredura. Isto ocasiona quedas de correntes, afetando perda da atividade catalítica inicial. Neste sentido, apesar da literatura reportar uma preparação simples, a aplicabilidade desse sistema é realmente limitada e geralmente inadequada para obter aceitação em aplicações práticas.

Dessa forma, na tentativa de melhorar a estabilidade e o desempenho do material para oxidação de glicerol, usou-se o Vulcan XC-72R que é um suporte muito usado para células de combustível entre os diversos tipos de materiais de carbono, devido à sua alta condutividade elétrica, estrutura porosa, grande área de superfície e reatividade química (BEZERRA, C. W. B et al., 2007; DIPTI et al., 2007). Este material apresenta propriedades importantes em termos de potência, corrente, estabilidade, durabilidade e possibilidades de alcançar o mercado (durabilidade, custos, praticidade, etc...) (ANTOLINI, 2009; KAMARUDIN et al., 2009; NILSSON et al., 2008; SCHAEFER, 2010; YAN, SHAOHUI et al., 2011; 2013).

Para aumentar a eficiência eletrocatalítica, o hexacianoferrato de rutênio foi suportado em carbono Vulcan XC 72R, o qual foi sintetizado pelo método de redução

por álcool (ANTOLINI, E. 2009; CARDOSO, E. 2014; WANG, H. et al., 2013; YAN, S. et al., 2013), De forma que, os eletrodos estabilizados são capazes de suportar vários ciclos eletroquímicos em meio ácido, possuindo uma atividade eletrocatalítica notável para a oxidação de compostos orgânicos (BEZERRA, C. W. B et al, 2007; DIPTI et al., 2007).

Vários grupos estudaram a resposta voltamétrica de eletrodos modificados empregando-se o método de redução por álcool e utilizam deste método para modificação de eletrodos. No entanto, na literatura, não foram relatados trabalhos que utilizam elétrodos quimicamente modificados por hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono Vulcan XC72R sintetizados para estudos da oxidação eletrocatalítica do glicerol em meio ácido. Na presente pesquisa um eletrodo a base de hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono Vulcan XC72R é proposto como eletrocatalisador para a reação de oxidação de glicerol em meio ácido.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Células a combustível

A demanda crescente por energia e a necessidade urgente de proteção ambiental exigem sistemas energéticos eficientes e ecologicamente corretos. Atualmente, mais de 80% da demanda de energia primária de todo o mundo é atendida pelos combustíveis fósseis, entretanto, a exploração excessiva destes recursos levou ao rápido esgotamento das reservas disponíveis e contribuiu de forma significativa nas emissões de gases de efeito estufa (JOSHI et al., 2017). Dessa forma, a utilização de fontes renováveis de energia é amplamente considerada como uma alternativa promissora ao sistema tradicional baseado em combustíveis fósseis e vem atraindo cada vez mais atenção. A produção de energia a partir de fontes renováveis aumenta a cada ano e a maioria dos países tem como objetivo alcançar uma produção de energia renovável superior a 15% até 2020 (GUO et al., 2018).

Neste cenário, as células a combustível, que são dispositivos que convertem diretamente a energia química em eletricidade através de reações eletroquímicas, tem atraído atenção considerável dos cientistas devido a sua alta eficiência e baixos níveis de poluição. As células a combustível podem ser empregadas em muitas aplicações, estacionárias e móveis, e tendem a se tornar uma parte vital dos sistemas de energia futuros (LIU; CHOI; MENG, 2018).

Gradualmente as células a combustível estão se tornando uma opção prática para geração de energia, competindo com tecnologias tradicionais como as baterias e motores de combustão interna. As células a combustível, no entanto, apresentam uma série de vantagens em relação a essas tecnologias. Por exemplo, em um motor térmico a produção de eletricidade a partir da energia química de um combustível é um processo que envolve várias etapas, o que diminui a eficiência geral do sistema, enquanto que as células a combustível realizam a conversão direta de energia química em energia elétrica. Os motores térmicos possuem muitos componentes dinâmicos que produzem muitos ruídos e vibrações, as células a combustível, por outro lado, não possuem partes móveis, o que possibilita uma operação silenciosa e diminui a necessidade de manutenção. Além disso, as células a combustível, geram menos poluentes e uma grande variedade de combustíveis podem ser empregados. Em comparação as baterias convencionais as vantagens das

células a combustível são a capacidade de recarga instantânea, maior tempo de operação, faixa de temperatura de operação mais ampla e menos problemas ambientais associados ao descarte (SHARAF; ORHAN, 2014; WILBERFORCE et al., 2016).

As células a combustível podem ser classificadas em diferentes tipos, com base no tipo de combustível utilizado (hidrogênio, metanol, etanol, outras substâncias orgânicas, etc.) e tipo de eletrólito (ácido ou alcalino, líquido ou sólido). Entre os diferentes tipos existentes, as células de combustível álcool direto (DAFCs) são um dos tipos mais promissores devido as suas vantagens sobre as tradicionais células a combustível de membrana polimérica alimentadas com hidrogênio (PEMFC). As PEMFCs apresentam bom desempenho em muitas aplicações, como na indústria automobilística. Porém, o hidrogênio precisa ser armazenado sob alta pressão durante a operação, o que pode levar a acidentes se não houver manuseio adequado. Além disso, o hidrogênio é altamente inflamável e apresenta problemas de transporte e armazenamento. As DAFCs têm densidade de energia volumétrica elevada e utilizam combustíveis líquidos que são mais fáceis de manusear, armazenar e transportar (ZAKIL; KAMARUDIN; BASRI, 2016; BENIPAL et al., 2017).

Metanol e etanol têm sido os álcoois mais estudados para aplicações em DAFCs por apresentarem densidades de energia elevadas (4,6 e 6,1 kWh L⁻¹) e mecanismos de reação bem conhecidos. No entanto, a toxicidade do metanol e a alta volatilidade do etanol dificultam a utilização destes combustíveis. Por outro lado, o glicerol vem sendo considerado um combustível promissor para DAFCs por várias razões, tais como, seu baixo custo, armazenamento conveniente, não toxicidade, alto ponto de ebulição, não inflamabilidade e molécula altamente funcionalizada com uma densidade de energia teórica de 6,4 kWh L⁻¹ (BENIPAL et al., 2017).

2.2 Glicerol

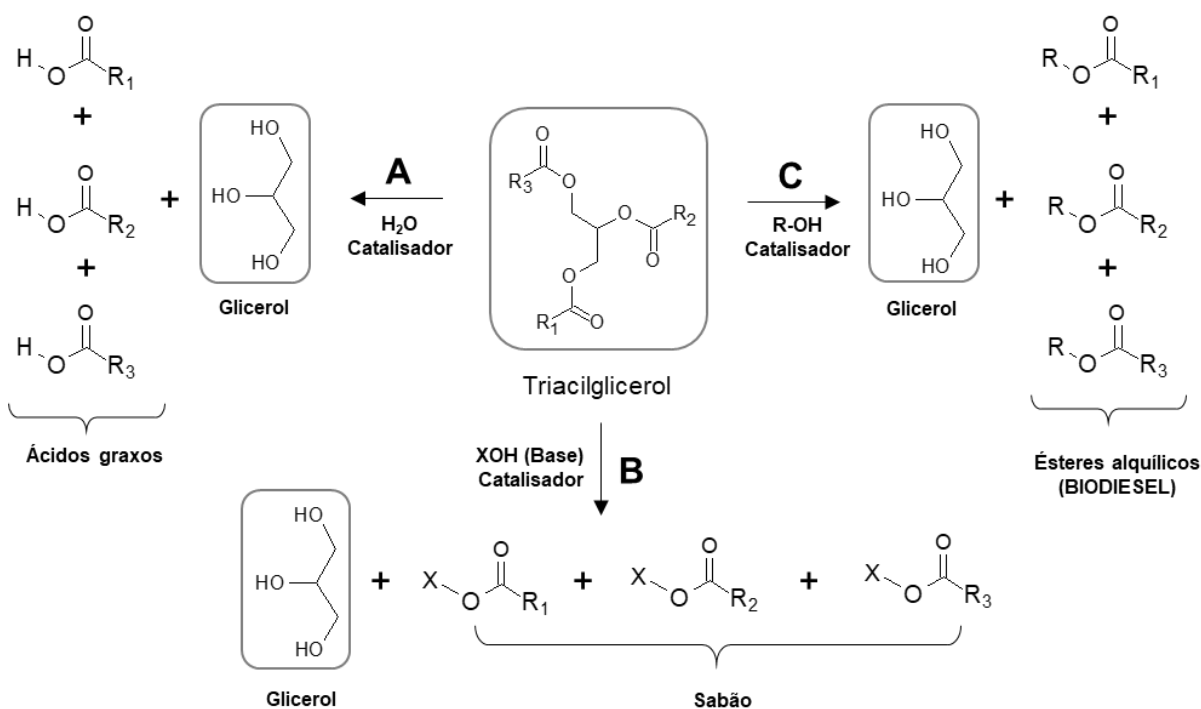
O glicerol (1,2,3-propanotriol), C₃H₈O₃, é um poliálcool altamente higroscópico com textura clara e incolor, inodoro, altamente viscoso e sabor levemente adocicado. Os três grupos hidroxilas (-OH) presentes na estrutura molecular do glicerol explicam sua higroscopicidade e solubilidade em água. O ponto de ebulição, o ponto de fulgor e o ponto de fusão são 290 °C, 177 °C e 18 °C, respectivamente. Possui peso molecular de 92,09 g mol⁻¹, viscosidade de 1,5 Pa s e

densidade de $1,261 \text{ g cm}^{-3}$ sob pressão atmosférica normal (PRADIMA; KULKARNI, 2017).

O termo glicerina é aplicado a produtos comerciais de soluções de glicerol em água, geralmente contendo mais de 95% de glicerol, enquanto o termo glicerol bruto é usado para designar o glicerol obtido a partir do processo de produção de biodiesel. O glicerol bruto apresenta diversas impurezas remanescentes do processo reacional tais como água, catalisadores, ácidos graxos livres, mono/di/triacilgliceróis, sais, álcool e biodiesel. O percentual de impurezas no glicerol bruto pode variar de 15 a 60%, dependendo das várias condições de reação e do tipo de purificação do glicerol bruto realizado pela usina de biodiesel (SCHWENGBER et al., 2015).

Atualmente o glicerol é produzido principalmente a partir do processo de transesterificação durante a produção de biodiesel e pelos processos de saponificação e hidrólise em indústrias de ácidos graxos e sabão (Figura 1). Existem outros métodos de obtenção do glicerol, como a fermentação de carboidratos, porém, eles não são empregados em escala industrial (MONTEIRO et al., 2018).

Figura 1. Obtenção do glicerol a partir das reações de (A) hidrólise, (B) saponificação e (C) transesterificação de triacilgliceróis.

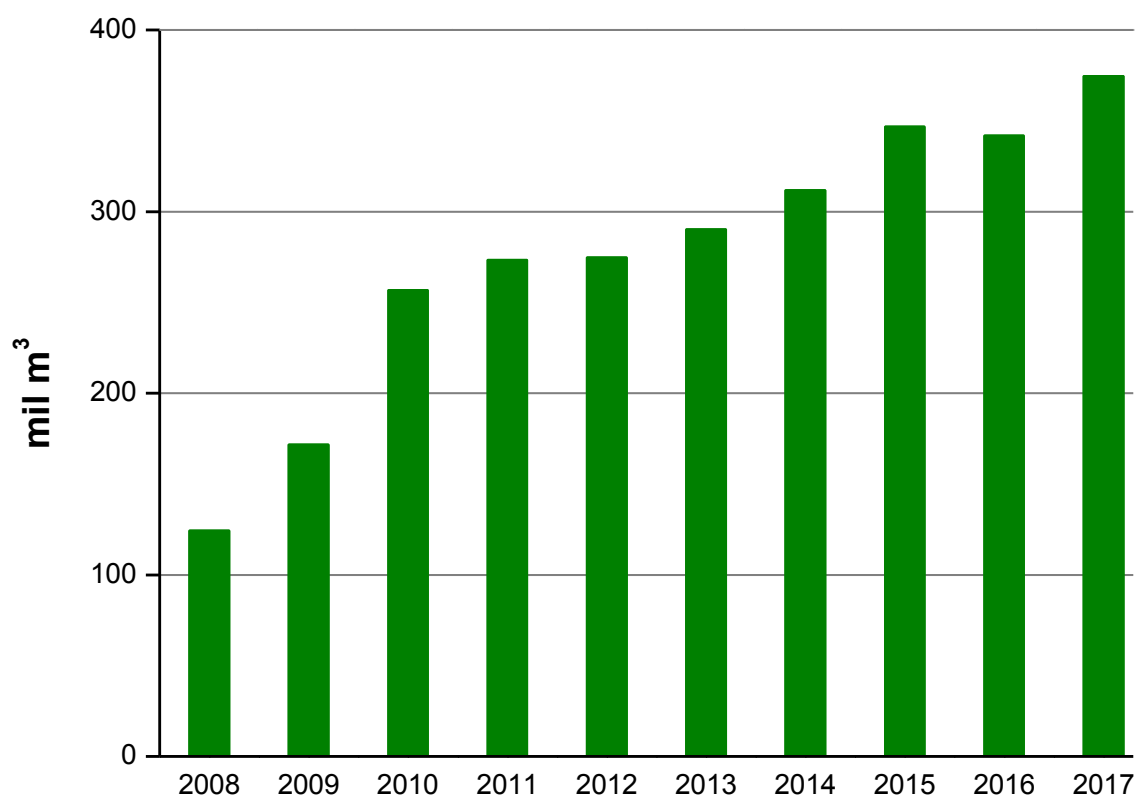


Fonte: Adaptado de Monteiro et al., 2018

As usinas de biodiesel utilizam como principal rota de síntese a reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com etanol ou metanol, utilizando geralmente catálise básica. Os produtos consistem em cerca de 1 kg de glicerol para cada 9 kg de biodiesel produzido (HE; MCNUTT; YANG, 2017). Nos últimos anos, o rápido crescimento na produção de biodiesel, impulsionado pelo aumento dos preços do petróleo e à preocupação com a segurança energética, gerou um grande excedente de glicerol no mercado global e a consequente queda no seu valor de mercado (MONTEIRO et al., 2018).

De acordo com o anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel no Brasil atingiu o valor de 4.291.294 m³ no ano de 2017 (ANP, 2018), com isso a produção de glicerol também cresceu aceleradamente, gerando cerca de 374.528 m³ desse coproduto. Na Figura 2 são apresentados os dados relativos a produção de glicerol derivado da indústria de biodiesel no período entre 2008 e 2017.

Figura 2. Glicerol gerado na produção de biodiesel.



Fonte: ANP, 2018.

O glicerol apresenta uma ampla variedade de aplicações e seu uso tradicional tem sido como matéria prima na indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética. No entanto, o volume que está sendo produzido é demasiadamente maior do que a capacidade de absorção do mercado. Além disso, as impurezas presentes na composição do glicerol bruto limitam sua aplicação. Em decorrência disso, algumas empresas de biodiesel estão enfrentando dificuldades para se livrar do excesso de glicerol, tendo em vista que sua eliminação é bastante cara. Existe um grande receio que o excesso de glicerina produzida, possa ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente. Diante deste cenário, soluções para o gerenciamento dessa matéria-prima são extremamente necessárias (HE; MCNUTT; YANG, 2017). Recentemente, muitos estudos têm focado no desenvolvimento de novas aplicações possíveis para o glicerol, as alternativas propostas incluem a sua utilização como precursor de vários compostos químicos, na síntese de hidrogênio, aditivo de combustível, substrato para fermentação, ração animal, geração de metanol e em tratamentos de efluentes (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016).

Apesar da baixa demanda nas indústrias tradicionais, o glicerol bruto pode ser uma matéria prima com aplicações importantes no setor emergente de energias renováveis. A utilização do glicerol residual em processos de produção de energia renovável é benéfica a esses processos e contribui para reduzir os custos da produção de biodiesel (HE; MCNUTT; YANG, 2017). Nesse contexto, a aplicação do glicerol em células a combustível vem despertando um grande interesse. A oxidação direta do glicerol em células a combustível permite não apenas a geração de energia, bem como a obtenção de produtos oxigenados, que são caros e difíceis de produzir por mecanismos catalíticos e biológicos (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016).

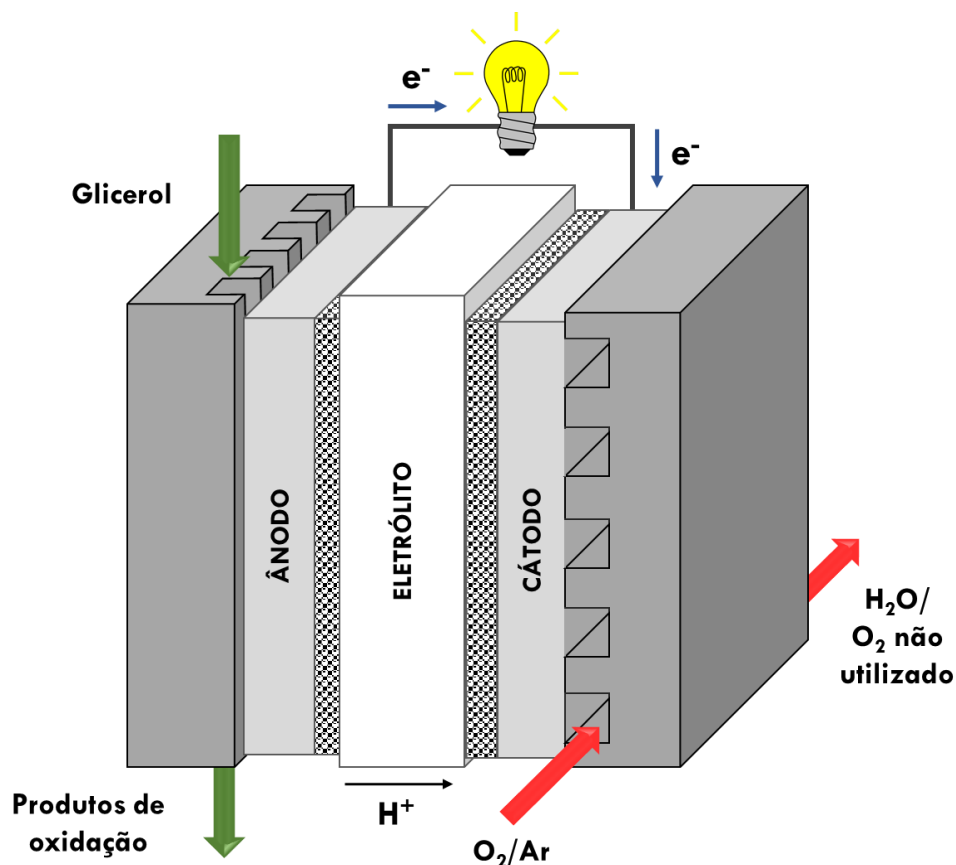
2.3 Células a combustível de glicerol

A eletro-oxidação de glicerol em células a combustível vem sendo intensamente investigada com o objetivo de agregar valor à grande quantidade deste álcool gerado como subproduto do biodiesel. O alto potencial energético, a baixa toxicidade, elevada obtenção a baixos custos e cruzamento do anodo para o cátodo (crossover) menos proeminente devido ao seu maior tamanho molecular, fazem com que o glicerol seja uma alternativa aos demais álcoois para aplicações em células a combustível (GERALDES et al., 2015). Além disso, pesquisas mostram que o glicerol

bruto pode ser usado diretamente em células a combustível (QI et al., 2013; ZHANG et al., 2013), sem a necessidade de custos para sua neutralização, destilação ou qualquer medida de purificação.

A estrutura física de uma célula a combustível de glicerol direto (DGFC) consiste basicamente de um eletrólito em contato com dois eletrodos porosos, um carregado negativamente (ânodo) e o outro carregado positivamente (cátodo), ambos contendo catalisadores para acelerar os processos eletroquímicos. Os processos operacionais básicos que ocorrem em uma DGFC são representados pela Figura 3.

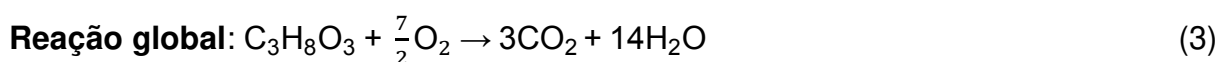
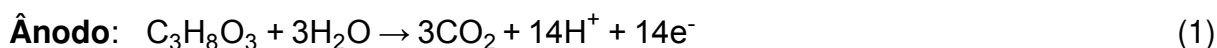
Figura 3. Ilustração esquemática de uma célula a combustível de glicerol direto.



Fonte: Autoria própria

Em uma DGFC o glicerol é alimentado diretamente para o ânodo, no qual ocorre a reação de oxidação, enquanto o oxigênio é enviado para o cátodo onde ocorre a reação de redução. Os elétrons são transportados do ânodo para o cátodo através de um circuito externo e os íons carregados passam pelo eletrólito. Devido à oxidação incompleta do combustível, sempre haverá algum produto residual gerado

no anodo, enquanto no cátodo, o principal produto formado será água (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). Considerando a oxidação direta do glicerol a CO_2 que libera um total de quatorze elétrons por molécula, as reações que ocorrem em uma DGFC ácida são representadas pelas equações (1), (2) e (3) (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2018):



Por outro lado, apesar de promissora, a aplica\u00e7\u00e3o em larga escala das DGFCs depende da melhoria no rendimento energ\u00e9tico da rea\u00e7\u00e3o de oxida\u00e7\u00e3o do glicerol. Atualmente, alguns problemas praticamente inviabilizam a aplica\u00e7\u00e3o de glicerol em c\u00e9lulas a combust\u00edvel. Isso porque a oxida\u00e7\u00e3o do glicerol possui diferentes vias de rea\u00e7\u00e3o e algumas geram produtos de oxida\u00e7\u00e3o parcial devido \u00e0 dificuldade de romper as liga\u00e7\u00f5es C–C–C, prejudicando o desempenho do sistema. Outro inconveniente \u00e9 a forma\u00e7\u00e3o de intermedi\u00e1rios que se adsorvem e bloqueiam a superf\u00edcie do catalisador em baixos sobrepotenciais (GOMES; TREMILIOSI-FILHO 2011).

2.4 Oxida\u00e7\u00e3o de Glicerol

A eletro-oxida\u00e7\u00e3o do glicerol \u00e9 uma rea\u00e7\u00e3o complexa, pois envolve a forma\u00e7\u00e3o de muitos intermedi\u00e1rios sol\u00faveis, os quais podem ser reabsorvidos ou difundidos, sendo que a natureza dessas esp\u00e9cies ainda \u00e9 alvo de debates (MELLE et al., 2018). O estudo de Gon\u00e7alves, Triaca e Rabockai (1985) foi um dos primeiros a propor o mecanismo de eletro-oxida\u00e7\u00e3o do glicerol em eletrodos de platina. Utilizando a t\u00e9cnica de voltametria c\u00edclica, estes autores sugeriram que a oxida\u00e7\u00e3o do glicerol pode ocorrer por duas vias distintas com a forma\u00e7\u00e3o de CO ou COH como intermedi\u00e1rios. Kwon, Schouten e Koper (2011), empregando as t\u00e9cnicas de cromatografia l\u00edquida de alta performance e espectrometria de massa eletroqu\u00edmica, estudaram o mecanismo de oxida\u00e7\u00e3o do glicerol em eletrodos de Pt sob diferentes

condições de pH e propuseram que em condições alcalinas, o principal produto formado é o ácido glicérico (com o gliceraldeído como intermediário reativo), enquanto que em meio ácido o produto dominante é o gliceraldeído. Os autores também afirmaram que em potenciais elevados o óxido de superfície de Pt (PtO_x) promove a oxidação adicional do gliceraldeído, produzindo ácido fórmico e CO_2 , mas apenas em condições ácidas. Garcia et al. (2016) combinando técnicas eletroquímicas, cromatografia e cálculos da teoria do funcional da densidade propuseram que, em meio ácido, a via de reação da oxidação de glicerol é influenciada pelo arranjo superficial dos átomos de platina. No eletrodo de Pt (111), os produtos observados foram o gliceraldeído, ácido glicérico e dihidroxiacetona, já no eletrodo Pt (100) apenas gliceraldeído foi detectado como produto principal, o que foi explicado pela diferença nos modos de ligação do glicerol desidrogenado às duas superfícies.

As reações de eletro-oxidação de álcoois envolvem diferentes etapas elementares: adsorção do álcool, quebra das ligações interatômicas, transferência eletrônica de carga, reação entre espécies oxigenadas e fragmentos do álcool e dessorção de produtos de reação (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011). A situação ideal em relação ao mecanismo de oxidação de combustíveis orgânicos seria a formação de CO_2 como único produto, através da ruptura das ligações C–C da molécula, o que corresponderia a um rendimento energético máximo.

Entretanto, a capacidade limitada dos catalisadores de quebrar essas ligações provoca reações paralelas que resultam em diversos produtos tais como gliceraldeído, ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido hidróxi-pirúvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico e ácido fórmico (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; OLIVEIRA et al., 2014). Os diferentes caminhos de reação que levam a formação destes produtos intermediários são significativamente afetados pelo pH do meio reacional, natureza do catalisador, concentração de glicerol e potencial do eletrodo (GOMES et al., 2013; TALEBIAN-KIAKALAEH et al., 2018). Todavia, ainda não há um entendimento claro do mecanismo da reação 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. Dessa forma, para que sistemas práticos com catalisadores adequados possam ser desenvolvidos, é necessária uma melhor compreensão sobre o mecanismo de eletro-oxidação do glicerol.

Algumas espécies decorrentes da oxidação incompleta do glicerol, podem se adsorver fortemente sob a superfície do material eletródico, inibindo a adsorção de novas moléculas deste triálcool e causando uma drástica queda de potência das células a combustível, pois estas 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; XU; ZDRAVESKI, 1996; SIMÕES et al., 2010). O CO é formado no processo de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas, normalmente por quimissorção dissociativa, provocando bloqueio substancial dos sítios ativos em catalisadores de metais preciosos, tais como a Pt, comprometendo o rendimento e eficiência catalítica dos mesmos. Dentro deste contexto, é de extrema importância para o avanço da eletrocatalise aplicada a células a combustível, que sejam desenvolvidos materiais anódicos que favoreçam a oxidação direta de moléculas orgânicas a CO₂, e que sejam menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários reacionais (KIM et al., 2011).

2.5 Eletrocatalisadores para oxidação de glicerol

Um dos maiores desafios para a aplicação em larga escala das DGFCs é o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para oxidação de glicerol. Os principais problemas observados nos catalisadores, geralmente estão relacionados a dificuldade na divisão das cadeias C-C e envenenamento por intermediários adsorvidos. Para tentar solucionar estes problemas diversos tipos de materiais foram testados como catalisador, entre estes, atualmente platina, ouro e paládio (GARCIA et al., 2016; LERTTHAHAN et al., 2017; LI et al., 2017; ZHOU; SHEN, 2018) tem sido os mais estudados.

A platina é um material amplamente explorado como catalisador para a eletro-oxidação de glicerol, devido sua boa atividade em meio ácido e alcalino (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011). Diferentes estudos demonstraram que a Pt combinada com elementos como Ru, Sn (FALASE et al., 2012), Bi (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2011), entre outros, apresentam uma melhora na estabilidade e desempenho catalítico, comparados com a Pt utilizada de forma isolada. Este efeito foi explicado por modelos

como o "mecanismo bifuncional" ou pelo "efeito eletrônico", que sugerem um efeito promocional do metal ligado a Pt (HOSSEINI; ZARDARI, 2015). Por outro lado, o custo elevado e escassez, da Pt, a tornam um material inadequado para aplicações comerciais em larga escala.

Em geral, os catalisadores a base de ouro apresentaram melhor desempenho comparado a platina em meio alcalino, devido a maior resistência ao envenenamento da superfície do eletrodo (GOMES; TREMILOSI-FILHO, 2011). No entanto, diferente da platina que catalisa a oxidação do glicerol em toda a faixa de pH, o ouro é ativo apenas em condições alcalinas (KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011). O paládio é um metal do mesmo grupo da platina, mas um pouco mais eletropositivo. Suas propriedades eletroquímicas são semelhantes a Pt, inclusive a ocorrência de envenenamento por intermediários reacionais da eletro-oxidação de álcoois. Dessa forma, estratégias similares às usadas com a Pt são adotadas para melhorar o desempenho de catalisadores a base de Pd, como a adição de outros metais menos nobres (CARVALHO; COLMATI; TANAKA, 2017). Apesar do seu alto desempenho catalítico, o Pd está na mesma ordem de preço da Pt, o que dificulta sua experimentação e aplicação (DROUET et al., 2017).

Como citado anteriormente, os melhores e mais frequentemente utilizados electrocatalisadores para a oxidação de glicerol são os materiais à base de Pt, Au e Pd. Portanto, o estudo de novos materiais anódicos para DGFCs se torna importante afim de se obter alternativas mais acessíveis em termos de custo e com alto desempenho. Entre os catalisadores emergentes, os materiais à base de Ru têm sido amplamente utilizados e aprimorados há quase 30 anos (ALENCAR; MARTINS, 2018). Na eletro-oxidação de glicerol, o rutênio é usado geralmente combinado com outros metais, principalmente, Pt e Pd.

Dash e Munichandraiah (2015) sintetizaram catalisadores PdRu suportados em poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e verificaram através de experimentos de voltametria cíclica que a presença do Ru melhorou significativamente a atividade catalítica do Pd para a oxidação do glicerol. Recentemente, Alencar e Martins (ALENCAR; MARTINS, 2018) mostraram que o grau de cobertura de Ru (θ_{Ru}) em nanopartículas de Pt/C tem grande influência nas propriedades catalíticas para eletro-oxidação de glicerol em meio ácido e que θ_{Ru} intermediários fornecem catalisadores mais ativos.

Conforme demonstrado em diferentes estudos, eletrocatalisadores a base de complexos metálicos são uma alternativa promissora na oxidação de álcoois (COSTA et al., 2013; CARDOSO et al., 2009). Em especial, complexos organometálicos de rutênio são catalisadores muito ativos para eletro-oxidação de álcoois e outras moléculas orgânicas como olefinas e glicose (CHEUNG et al., 2007).

Wong, Che e Anson (1987) reportaram uma eficiente atividade catalítica para a eletro-oxidação de álcool benzílico utilizando três complexos mono-oxo de Ru(IV), denominados *trans*-[Ru^{IV}(TMC)O(X)]ClO₄ (TMC = 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; X⁻ = Cl⁻, NCO⁻, N₃⁻).

Navarro, De Giovani e Romero (1998) descreveram os resultados obtidos na oxidação eletrocatalítica de 1-pentanol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, álcool 4-metoxibenzílico e álcool ftálico utilizando diversos complexos polipiridil-rutênio. Estes autores relataram que o complexo *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ (bpy=2,2'-bipiridina) apresentou o maior rendimento nas oxidações de álcoois alifáticos, enquanto o complexo *trans*-[Ru^{VI}(tpy)(O)₂(H₂O)]²⁺ (tpy = 2;2':6';2''-terpiridina) teve os melhores rendimentos em oxidações de monoálcoois.

Sussuchi, De Lima e De Giovani (2006) sintetizaram dois novos complexos denominados [Ru(L)(totpy)(H₂O)](PF₆) (L = 1,2-bis(dimetilfosfino)etano e 1,2-bis(diclorofosfino)etano; totpy = 4'-(4-tolil)-2,2':6',2''-terpiridina) e verificaram que os mesmos possuíam atividade eletrocatalítica frente aos substratos álcool benzílico, ciclohexanol, ciclohexeno, etilbenzeno, 1,2-butanodiol e 1,4-butanodiol.

No entanto, mesmo considerando a aplicação de longo prazo e o elevado desempenho de complexos organometálicos na eletrocatalise de álcoois, estudos que abordem o uso destes materiais para eletro-oxidação de glicerol são escassos (ZHIANI et al., 2013).

2.6 Materiais suportados em carbono de elevada área superficial

Para aplicações práticas em um ambiente real de DAFC, uma alta carga catalítica (2-8mg_{catalisador}cm⁻²) é requerida para se conseguir desempenhos aceitáveis, especialmente quando considerado o tempo de vida da célula. Essa alta carga de catalisador irá definitivamente levar a altos custos, retardando a comercialização das DAFC's. Em virtude deste fato, o estudo de novos sistemas de eletrocatalisadores

nobres e se possíveis não nobres, bem como estratégias nanotecnológicas inovadoras, se fazem extremamente necessárias (DEKEL, D., 2018).

Recentemente, desenvolvimentos no método de preparação dos eletrocatalisadores suportados em carbono têm sido um dos maiores tópicos explorados, embora eletrocatalisadores não suportados também tenham tido alguma recente atenção nos últimos anos (BENIPAL, N.; QI, JI; LIU, QI; LI, W. 2017; ZHANG, Z. et al. 2018). Os critérios comuns para a preparação de eletrocatalisadores com alto desempenho são: (1) uma estreita distribuição no diâmetro médio dos cristalitos, (2) uma uniforme composição (3) um alto grau de liga, (4) e uma alta dispersão no suporte de carbono (DEKEL, D., 2018).

Existem importantes métodos de preparação de eletrocatalisadores suportados em carbono (SPINACÉ, E. V. et al. 2004) como método de impregnação, método de redução por álcool ou poliol, método sol-gel, método coloidal, método microemulsão, etc. Todos estes incluem uma etapa para dispersão dos cristalitos nas partículas de carbono, e uma etapa química para formação/redução dos cristalitos.

Os métodos mais largamente empregados, e o mais simples, consistem em uma etapa de impregnação em que os precursores são misturados no carbono de alta área em uma solução aquosa, formando uma mistura homogênea, seguido de um segundo passo de redução dos íons à forma metálica. A etapa química de redução pode ser realizada usando agentes redutores como: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 , ácido fórmico ou etileno glicol, ou ainda por meio de uma fase gasosa utilizando fluxo de H_2 em temperatura elevada. Durante as duas etapas, muitos fatores podem afetar a composição, morfologia e dispersão dos cristalitos, resultando em uma variação da atividade catalítica. Fatores como a natureza dos precursores, solvente empregado, método de dispersão (ultrassom, agitação), temperatura de operação, pH, concentração dos reagentes, tempo de redução e etc. (TAKASU, Y et al. 2000; FUJIWARA, N., 2002; HILLS, C. W., MACK, N. H., NUZZO, R. G. 2003; DICKINSON, A. J., 2002) afetam significativamente o resultado final. Geralmente são utilizados sais de cloretos metálicos como agentes precursores, sobretudo em razão de sua fácil disponibilidade, no entanto, discute-se que estes sais possam causar envenenamento por cloretos, reduzindo o grau de dispersão, a atividade catalítica e a estabilidade.

O carbono, devido à sua elevada condutividade, excelente resistência a corrosão, estrutura de poros apropriados e sua alta área superficial é muito utilizado como suporte para os catalisadores nas células a combustível (DIPTI, et al. 2007;

BEZERRA et al. 2007; NANOMATERIAIS WORDPRESS, 2016; TOLMACHEV, YU.; PETRII, A., 2017). As propriedades dos suportes de carbono são fortemente dependentes da natureza de seus precursores e das condições de preparação, tais como a temperatura de ativação e tempo de aquecimento (TOLMACHEV, YU.; PETRII, A., 2017). A superfície do carbono contém alguns grupos funcionais de oxigênio, tais como os carbonílicos, fenólicos, carboxílicos, anidros e etéreos (WANG, Z. et al. 2005; GUHA, A. et al. 2007; S. KIM; S.J. PARK, 2007). Estes grupos funcionais podem afetar significativamente o desempenho dos eletrocatalisadores quanto a produção, distribuição e dispersão dos mesmos. Neste sentido, faz-se necessário a ativação do carbono por algum método de funcionalização para a melhoria da atividade do suporte (MASTRAGOTINO, M. et al. 2004; WANG, Z., 2005).

No método de Redução por álcool (ou poliol), o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes (YAN et al., 2001, TOLMACHEV, YU.; PETRII, A., 2017). O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (SPINACÉ et al., 2004; YAN et al., 2001). Uma das principais vantagens desse método é a sua capacidade de produzir nanopartículas de liga (com diâmetro < 3 nm) com uma excelente distribuição de tamanho de partícula com resultados significativos em termos de corrente de oxidação de álcoois.

O método do poliol está sendo desenvolvido ativamente com sínteses bem-sucedidas usando aquecimento assistido por micro-ondas (LIU, ZL et al, 2004; TSUJI M, et al. 2007; LEE, K-S et al, 2010). Verificou-se que o uso de compostos B, N, Si, P ou S como redutores resulta em nanopartículas de Pt-Ru com um menor tamanho (DAIMON, H, KUROBE, Y. 2006). Este método de síntese pode ser usado com sucesso para a síntese de nanoestruturas compostas complexas, como platina-rutênio estabilizado com polioxietalato nanopartículas em nanotubos de carbono (MWCNTs) como descrito por (HAN, D.M. et al. 2008).

Harish e colaboradores (HARISH S, et al. 2012) encontraram resultados em sínteses de nanopartículas de $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$ (2,5–3,0 nm), nanopartículas RuO_2 e nanopartículas de Ru utilizando do método de poliol assistido por micro-ondas para oxidação de metanol e demonstram por meio de experimentos eletroquímicos a viabilidade do uso dessas nanopartículas como potenciais catalisadores para

oxidação de metanol, alcançando elevadas correntes de oxidação e bom desempenho em células unitárias.

Salgado et al. (SALGADO, J.R.C. et al. 2013) estudaram a síntese de nanopartículas pelo método de redução por álcool e o efeito do suporte de carbono na microestrutura e no desempenho de ânodos à base de Pt-Ru para células a combustível de metanol direto (DMFC). A síntese levou a formação de partículas de tamanho na ordem de 4-4.5 nm e a áreas eletroquímicas ativas (54 e $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) demonstrando uma forte indicação da presença de grupos oxigenados na reação de oxidação do metanol. Os resultados são interpretados para identificar efeitos microestruturais (tamanho da partícula eletrocatalítica, porosidade) e composicional (grupos de superfícies oxigenadas, presença de fase de óxido) separados no desempenho do eletrodo.

2.7 Hexacianoferrato de rutênio

A história da química dos hexacianoferratos vem sendo datada desde 1704 com o descobrimento do azul da Prússia (Prussian Blue), no entanto nas últimas décadas é que se tem obtido maior conhecimento das características eletroquímicas desse material, (AMERICAN CYANAMID, 1953). Com a publicação do primeiro trabalho envolvendo o azul da Prússia modificando superfície de eletrodos (NEFF, V. D. 1978) tem havido maior interesse na preparação eletroquímica, bem como, propriedades eletrocatalíticas ou caracterização espectroscópica do azul da Prússia e seus análogos.

Este item trata, especificamente, de eletrodos modificados quimicamente por filmes de hexacianoferrato de rutênio utilizados como catalisadores na oxidação de compostos orgânicos. Para tanto, alguns trabalhos envolvendo o uso desse material no processo de modificação de eletrodos serão citados afim de conhecer os métodos de preparação mais comuns, demonstrando as atividades eletroanalíticas e eletrocatalíticas, bem como a aplicação e técnicas utilizadas nos trabalhos descritos. Foram selecionados trabalhos que tratam desse material como catalisador na reação de oxidação de material orgânico (PAIXÃO, T.R.L.C.; BERTOTTI, M. 2007), isso por haver pouquíssimos trabalhos que utilizam hexacianoferrato de rutênio para oxidação de álcoois (SHALDAROVA et al., 2004; COSTA, W. M. et al., 2013). O hexacianoferrato de rutênio é muito utilizado como sensor para determinação de outras espécies

químicas (SILVA et al., 2015; SHERVEDANI e ALINAJAFI-NAJAFABADI 2011; DIAS, I. A. R. B. et al., 2016)

Shaidarova e colaboradores (SHAIDAROVA et al. 2003) estudaram o comportamento eletroquímico de aminoácidos contendo enxofre (cisteína, cistina e metionina) em eletrodos de grafite modificados com hexacianoferrato de rutênio (III) na forma de filme eletrodepositado em solução ácida e pH 2, usando a técnica de análise por injeção de fluxo (FIA). A oxidação eletrocatalítica de aminoácidos no eletrodo modificado resultou numa diminuição nos potenciais de oxidação e aumento nas correntes dos seus picos de oxidação, em comparação com as observadas em eletrodo não modificado. Os autores ainda relatam que embora muitas técnicas sejam conhecidas para a preparação de eletrodos modificados com esse material, o melhoramento e a estabilidade desse filme ainda é um problema.

Chen e colaboradores (CHEN et al., 2005) prepararam e caracterizaram um filme de hexacianoferrato de rutênio (III) por voltametria cíclica repetitiva (vários ciclos em faixa de potencial determinada) a partir de íons Ru^{+3} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$ em solução aquosa. O eletrodo quimicamente modificado foi utilizado na investigação da atividade catalítica para oxidação de dopamina, norepinefrina, epinefrina, L-cisteína e ácido ascórbico em meio ácido. O eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio mostrou uma boa resposta catalítica para as espécies em estudo de acordo com as técnicas aplicadas. Este trabalho se caracteriza como um dos mais completos trabalhos publicados sobre hexacianoferrato de rutênio e serve até hoje como precursor dos trabalhos recentes.

Outro trabalho com bastante relevância utilizando eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) como catalisador na oxidação de espécies químicas foi o de Paixão e Bertotti (PAIXÃO e BERTOTTI, 2007), que modificaram um eletrodo de carbono vítreo por eletrodeposição para oxidação de desoxiguanosina. O eletrodo mostrou-se eficiente para oxidação do que foi proposto, comprovado por técnicas eletroquímicas e utilizando a espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX) conseguiu observar que o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) apresenta óxido na sua composição observado pela presença de oxigênio no espectro, este sendo apontado como fator preponderante para uma melhoria na resposta eletrocatalítica do eletrodo.

Um trabalho mais recente mostra a utilização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III), como catalisador para

oxidação de álcool (COSTA et al., 2013). Os autores modificaram um eletrodo de carbono vítreo em forma de gota como filme na superfície do eletrodo aplicando uma fina película de solução de Nafion® para fixação do material na superfície. O mesmo foi testado para oxidação de etanol, mostrando um excelente desempenho na reação de oxidação do álcool comprovado por técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas. A oxidação catalítica de etanol começou a cerca 0,8 V e atingiu um potencial máximo de 0,98 V vs. Ag | AgCl | KCl (sat), exatamente na região em que os processos eletroquímicos de Ru (III)-O-Ru (IV) e (IV)-O-Ru (VI) ocorrem. Através de estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a resistência de transferência de carga do RuHCF diminui à medida que o potencial aplicado ou a concentração de etanol aumenta, sugerindo que as reações cinéticas foram promovidas pelo alto potencial de oxidação e pela adsorção de etanol na superfície do eletrodo modificado o qual apresentou boa sensibilidade com um tempo de resposta rápido.

Paixão et al. 2015 (PAIXÃO et al. 2015) descreveu o uso do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (RuOHCF) como um electrocatalisador para a detecção de procaína com o objetivo de quantificação em amostras forenses. Os filmes RuOHCF foram preparados por deposição eletroquímica, e os parâmetros utilizados neste processo (concentração de RuCl_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, temperatura e número de voltamogramas cíclicos registrados na etapa de modificação) foram cuidadosamente otimizados. Com base nas condições alcançadas, o eletrodo modificado por RuOHCF permitiu a determinação de procaína em 0,0 V com um limite de detecção de 11nmolL^{-1} usando voltametria de onda quadrada.

Portanto, como revisado nos trabalhos citados acima, o uso de eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) já é descrito e relatado utilizando uma metodologia bastante conhecida e utilizada para diversas finalidades eletroanalíticas e eletroquímicas. No entanto, os mesmos trabalhos relatam que a principal desvantagem que afeta a estabilidade química e eletroquímica desse material é o método de preparo, que em geral, tem sido realizado utilizando-se deposição eletroquímica por voltametria cíclica repetitiva (vários ciclos em uma faixa de potencial) a partir de íons Ru e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ em solução aquosa ácida. Para tanto, este método precisa ser cuidadosamente controlado, além de ser dependente de íons envolvidos no meio reacional, bem como apresenta-se com pouca estabilidade

demonstrada através de experimentos de voltametria cíclica onde ocorre uma dissolução gradual da resposta catalítica quando exposta a vários ciclos de varredura, ocasionando quedas de correntes e em decorrência perdendo a atividade catalítica inicial. Neste sentido, apesar da literatura reportar uma preparação simples, a aplicabilidade desse sistema é realmente limitada e geralmente inadequada para obter aceitação em aplicações práticas.

Dessa forma, na tentativa de melhorar a estabilidade e o desempenho do eletrocatalisador para oxidação de glicerol e, sabendo que um material catalítico quando é suportado em materiais de alta área superficial como carbono, grafeno, nanotubo de carbono e suas variações (Bezerra, C. W. B et al, 2007; DIPTI et al. 2007), aumentam a eficiência em termos de potência, corrente, estabilidade, durabilidade e possível aceitação em aplicações práticas com possibilidades de alcançar o mercado (durabilidade, custos, praticidade, etc...), uma nova proposta de síntese para este tipo de material inorgânico será avaliada neste trabalho.

Assim sendo, o presente trabalho se baseou na literatura descrita acima para fundamentar e propor um material a base de hexacianoferrato de rutênio suportado em material de elevada área superficial para oxidação de glicerol, visto que há a necessidade de pesquisas que envolvam o desenvolvimento de novos materiais para oxidação deste álcool, bem como materiais alternativos ao uso da platina que é o catalisador mais eficiente para oxidação de álcoois. Vale ressaltar que as nanopartículas sintetizadas nunca foram obtidas ou testadas até o presente momento para oxidação de glicerol em meio ácido.

2.8 Prospecção sobre o tema proposto

A prospecção teve como objetivo a busca de anterioridade sobre oxidação eletroquímica de glicerol. A pesquisa foi desenvolvida através do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados em nível nacional e/ou internacional e bancos de dados de artigos científicos sobre publicações referentes ao objeto de estudo através da base de dados Incites (Thomson Reuters). Esse estudo será apresentado na parte de ANEXOS do trabalho e tem com finalidade demonstrar a cientificidade da pesquisa realizada.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

✓ Sintetizar, caracterizar e estudar a atividade eletrocatalítica de nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio para eletro-oxidação de glicerol em meio ácido para possível uso em Células a Combustível de Álcool Direto.

3.2 Objetivos específicos

✓ Sintetizar nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio suportadas em carbono Vulcan XC 72R;

✓ Caracterizar os materiais em estudo, através dos métodos de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis, Energia Dispersiva de Raio-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

✓ Investigar as melhores condições experimentais para estudo da reação de oxidação de glicerol;

✓ Avaliar o efeito do suporte na nanopartícula de hexacianoferrato de rutênio (III);

✓ Avaliar a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de glicerol com as técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (VC), Eletrodo de disco rotatório, Cronoamperometria, Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em soluções aquosas ácidas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Soluções e reagentes

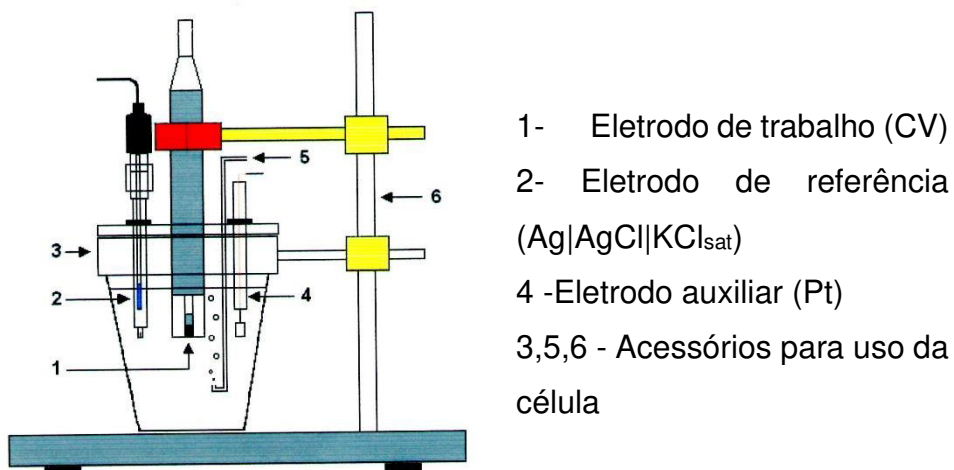
Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Ferrocianeto de potássio (Reagen), cloreto de Rutênio (Merck), cloreto de potássio (Merck), hexacianoferrato de Potássio (Merck), Carbono Vulcan XC 72R®, cloreto de sódio, ácido sulfúrico, ácido perclórico e ácido clorídrico foram adquiridos da Merck.

As soluções aquosas foram preparadas usando água deionizada (DI) (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) em um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA). O estudo da estabilidade do filme de hexacianoferrato de rutênio para ambos as técnicas de obtenção, foi realizado com tampão Britton-Robinson (tampão BR) (CH_3COOH $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3PO_4 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em pH 1,8.

4.2 Eletrodos e célula eletroquímica

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como suporte ao eletrodo de trabalho de Área geométrica de 3mm de diâmetro de carbono vítreo aproximadamente $0,070 \text{ cm}^2$). O eletrodo de referência utilizado foi $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ e um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar. O eletrólito suporte utilizado foi de tampão BR pH 1,8 mol L^{-1} .

Figura 4 - Célula utilizada para a realização das medidas eletroquímicas



4.3 Pré - tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo (CV)

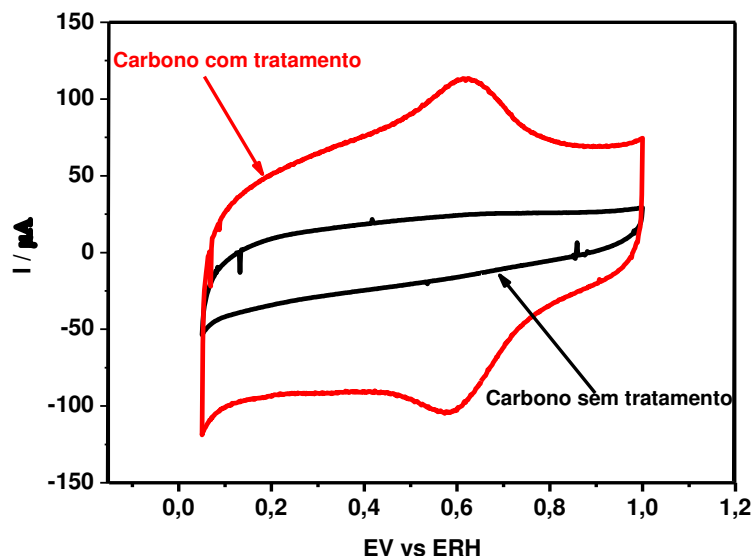
A superfície do eletrodo de trabalho foi polida com suspensão de alumina (0,3 mm) e posteriormente foi utilizado o ultrassom Ultra Cleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz durante 3 minutos para a remoção de possíveis partículas de alumina provenientes do polimento na superfície do eletrodo de CV.

4.4 Tratamento do Carbono Vulcan XC-72R

Com o objetivo de melhorar a atividade catalítica do carbono (DIPTI, et al. 2007; BEZERRA et al. 2007) foi realizado um tratamento com ácido nítrico (HNO_3 5 mol L^{-1}) em um sistema de refluxo com a temperatura controlada entre 70°C e 80°C por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até atingir o pH da água que estava sendo utilizada (pH 5), em seguida, o sólido foi levado à estufa a 60°C por cerca de 24 horas, e armazenado em frascos adequados. O teste de ativação do Vulcan XC-72R, foi realizado aplicando uma variação de potencial entre 0,05 V e 1,0 V sobre eletrodos, antes e após o tratamento.

O voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono Vulcan XC-72R apresentado na Figura 5 (curva preta) é caracterizado por uma ampla faixa de potencial com ausência de processos redox, sugerindo correntes puramente capacitivas. Este comportamento ocorre porque o Vulcan XC-72R possui uma estrutura altamente cristalina composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando a transferência de cargas (YE, J. et al., 2005). Após o tratamento com ácido nítrico (HNO_3 5mol L^{-1}), o voltamograma apresentou um par redox característico próximo a 0,6 V, resultante da formação de óxidos na superfície devido ao par redox Hidroquinona-Quinona (HQ-Q) que mostram-se como responsáveis pelo aumento na eficiência do material quando comparado ao não tratado (ARANA, J. et al. 1998). Com o ataque ácido ao material carbonáceo ocorreu uma quebra da ligação C–C dos planos citados acima, proporcionando a oxidação dos carbonos e permitindo com isso o deslizamento das moléculas entre as camadas, apresentando características porosas (WANG, Z. et al. 2005). Estas características, aliadas aos agentes redutores amenos e às altas temperaturas, favorecem a deposição homogênea de metais sobre o carbono (GUHA, et al. 2007).

Figura 5 - Voltamograma cíclico do carbono Vulcan XC-72 antes e após funcionalização com ácido nítrico HNO_3 (5 mol L^{-1}) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV/s}$.



4.5 Preparo e síntese do eletrodo de carbono vítreo com hexacianoferrato de rutênio (III)

Para a modificação do Eletrodo de carbono vítreo com hexacianoferrato de rutênio (III), adotou-se dois procedimentos, uma modificação que equivale a resposta eletroquímica do eletrodo modificado com complexo metálico com um procedimento já descrito na literatura (síntese 1) este servirá como parâmetro para comparação com os resultados obtidos para o outro procedimento de modificação, a síntese proposta no presente trabalho (síntese 2). Os dois procedimentos de modificações estão descritos a seguir:

Síntese 1: Preparação de uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em tampão BR pH 1,8 que foi deixada em repouso por um período de 24 horas para poder ser usada junto a 0,5 M de NaNO_3 , e 0,05 HCl, utilizando-se 2,5mL de cada solução em uma célula eletroquímica. Essas concentrações foram as mesmas utilizadas por Chen e Colaboradores (CHEN et al., 2005).

Síntese 2: Sintetizou-se nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono Vulcan XC72R pelo método de redução por álcool. O catalisador foi preparado utilizando uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72R, tratado com HNO_3 5 molL^{-1} , como suporte. Os sais foram adicionados nas proporções desejadas (70%/30%), juntamente com o carbono a uma solução de etilenoglicol / água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a um sistema de refluxo por 2h a uma temperatura controlada entre 70 °C e 80 °C. Ao final do processo, o sólido resultante foi lavado, filtrado e seco em estufa a 70 °C por 24h, triturado e armazenado (SPINACÉ et al., 2004; YAN et al., 2001). A utilização de hexacianoferrato de rutênio em etileno glicol facilitou a formação de partículas pequenas e sua dispersão sobre o suporte de carbono Vulcan. É aceito que o tamanho das partículas é determinado pela taxa de redução do metal precursor (SALGADO e GONZALEZ, 2003; YAN et al., 2001).

4.6 Modificação da superfície do eletrodo de trabalho

A seguir serão descritas as duas formas de modificação do eletrodo de carbono vítreo, descritas como síntese 1 e síntese 2.

4.6.1 Procedimento modificação do eletrodo de trabalho pela síntese 1

O eletrodo de carbono vítreo foi modificado utilizando-se 0,5 M de NaNO_3 , 0,05 HCl e 10^{-3} M de hexacianoferrato de rutênio (previamente preparada em tampão BR pH 1,8), utilizando-se 2,5 mL de cada solução. Em seguida o filme de hexacianoferrato de rutênio foi eletrodepositado eletroquimicamente sobre o CV, por 30 ciclagens sucessivas de potencial a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , no intervalo de -0,5 a 1,3 V vs Ag/AgCl. A comprovação de formação dos filmes de hexacianoferrato de rutênio foi realizada por meio de voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado em um eletrólito suporte contendo tampão BR a pH 1,8.

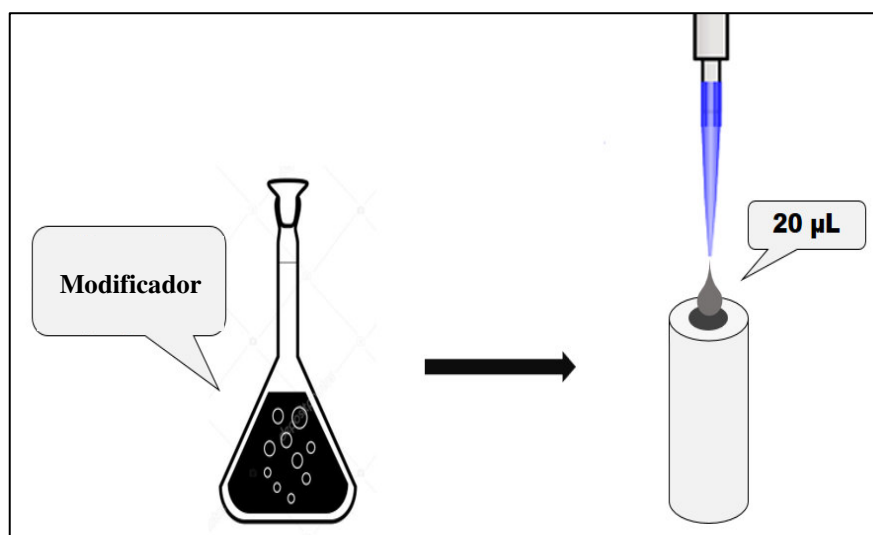
4.6.2 Procedimento de modificação do eletrodo de trabalho pela síntese 2

A suspensão catalítica ou tinta catalítica (INK) gotejada na superfície do carbono Vítreo (CV) segundo o procedimento de síntese 2, foi preparada pesando-se 5,0 mg de pó do catalisador em um bécker, adicionando-se 1,4 mL de água deionizada, 1,0 mL metanol e 100 μL de Náfon (solução em isopropanol a 5,0%) e mantendo-se a mistura sob ultrassom por 25 min até a total homogeneização da

suspensão. Em seguida, foram depositados 20,0 μL desta suspensão sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (CV), na forma de gotejamento utilizando uma micropipeta (Figura 6). O eletrodo já com a solução, foi colocado no dessecador por 20 min.

A resposta eletroquímica de formação de pares redox de hexacianoferrato de rutênio na superfície do eletrodo de carbono vítreo pelos dois procedimentos foi comprovada por meio de voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado em um eletrólito suporte de tampão BR pH 1,8 mol L⁻¹.

Figura 6 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.



Fonte: Própria autoria

4.7 Determinação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo

Um dos parâmetros 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 consequentemente 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; TRASSATI; PETRII, 1991). 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 (TRASSATI; PETRII, 1991).

A determinação da área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores permite a comparação dos resultados obtidos para um dado material com os experimentos realizados em dias distintos ou ainda a comparação entre os resultados obtidos com os outros materiais ou com diferentes autores (IWASITA 2003; TICIANELLI, 2005). Em termos aplicados, a determinação de área permite se conhecer, por exemplo, os materiais que possuem a maior área ativa por unidade de massa. Na maioria dos casos envolvendo eletrocatalisadores suportados, em geral Pt e Pt-M/C suportados em carbono Vulcan, a determinação é feita com base nas cargas de dessorção de hidrogênio ou pela carga necessária para a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (stripping de CO) (VIELSTICH, W. 2009) ou ainda por carga mássica da platina. Para catalisadores onde a platina não está presente, existem técnicas para determinar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo avaliadas através de voltametria cíclica e/ou de eletrodo de disco rotatório ou voltametria hidrodinâmica pela equação de Levich.

Após a limpeza da superfície do eletrodo de trabalho, a área ativa do mesmo foi determinada. Os voltamogramas cíclicos da reação redox ferricianeto/ferrocianeto são obtidos em diferentes velocidades de varredura do potencial, em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ preparada em Tampão BR pH 5.3 saturada em N_2 . Assumindo o comportamento nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas, a corrente de pico I_p (A) é relacionada com a respectiva raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial v (V s^{-1}) pela Equação (4) de *Randles-Sevcik*, onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A (cm^2) é a área do eletrodo, D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão e C^* (mol cm^{-3}) é a concentração das espécies eletroativas na solução. Esta equação tem comportamento linear com a reta passando pela origem com o coeficiente angular dado pela expressão ($2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^*$).

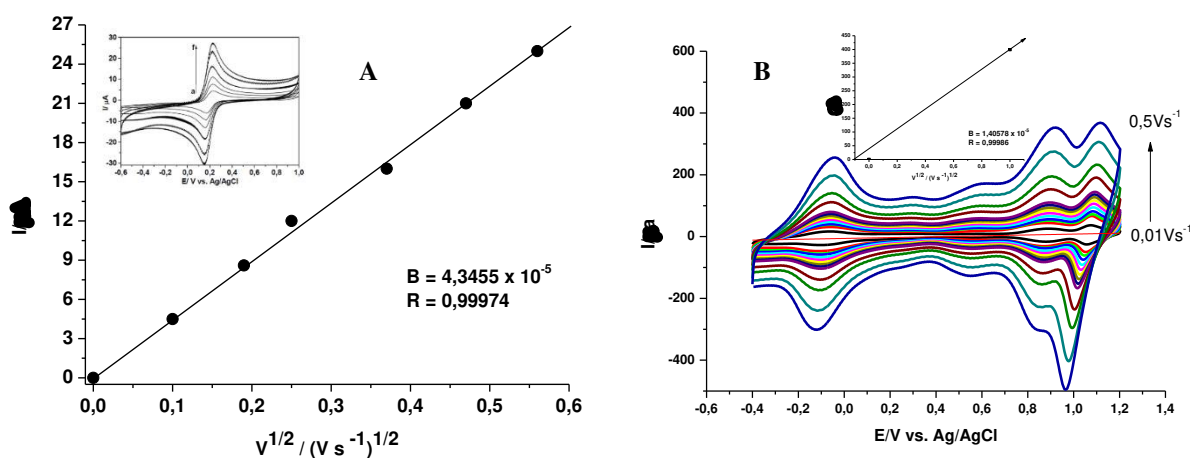
$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (4)$$

A Figura 7A mostra o gráfico I_p vs $v^{1/2}$, visto que as observações feitas acima para a Equação 4 são obedecidas obtendo-se, portanto, um coeficiente angular

igual a $B = 4,3455 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1/2} \text{ S}^{1/2}$, este valor é relacionado com a Equação 4, sendo $n=1$, $C^*=1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ e $D=6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (HU et al, 1985), para um eletrodo de diâmetro de 3 mm de área geométrica encontrou-se uma área ativa do eletrodo de carbono vítreo sem modificação de aproximadamente $0,07 \text{ cm}^2$.

O mesmo procedimento foi realizado para calcular a área do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono (Figura 7B) com um coeficiente angular igual a $B = 1,40475 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1/2} \text{ S}^{1/2}$, este valor é relacionado com a Equação 4, sendo $n=1$, $C^*=1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ e $D=6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, encontrou-se uma área ativa 3 vezes maior que a área do eletrodo sem modificação, que foi de aproximadamente $0,25 \text{ cm}^2$

Figura 7 – A- Dados extraídos dos Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ ferrocianato em uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $0,5 \text{ M}$ de K_2SO_4 , dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox saturada com N_2 . Inserção: Voltamograma cíclico de diferentes velocidades de varredura do eletrodo de CV. Velocidades: (a) $0,01$; (b) $0,025$; (c) $0,05$; (d) $0,1$; (e) $0,2$ e (f) $0,3 \text{ V s}^{-1}$. **B-** Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio em diferentes velocidades de varredura: $0,01$ a $0,5 \text{ V s}^{-1}$. Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto / ferrocianato



4.8 Métodos de caracterizações físico-químicas e eletroquímicas

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas que foram dependentes da forma de obtenção e síntese do material. O complexo de Hexacianoferrato de rutênio (III) na forma de filme (procedimento de síntese 1) foi caracterizado quanto a composição e morfologia por Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis (UV-Vis), Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX).

As nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC 72R foram caracterizadas quanto a sua composição, tamanho das partículas metálicas, distribuição, dispersão através de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A caracterização do comportamento eletroquímico de ambos os materiais se deu através da técnica de voltametria cíclica na presença e ausência de glicerol. Todavia, experimentos eletroquímicos como eletrodo de disco rotatório, cronoamperometria e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) só foram realizados para o material sintetizado proposto por este trabalho.

4.8.1 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

O equipamento utilizado foi da Thermo Scientific, modelo Evolution 60s. O teste consistiu na captura dos espectros eletrônicos de todas as soluções separadamente, e da mistura de iguais volumes de soluções contendo os precursores do metal e do ligante, isoladamente na proporção 1:1 e do complexo nas concentrações $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ afim de se obter verificações prévia da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III).

4.8.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O Espectro de infravermelho do complexo foi obtido na região entre $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ empregando pastilhas de KBr (Brometo de Potássio) minutos antes das análises. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo: IR-Prestige.

4.8.3 Energia dispersiva de raios-X (EDX)

Para a determinação da composição atômica dos materiais fez-se uso de microscópio Philips CM-200 operando com 200 KV, acoplado a um espectrômetro de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX).

4.8.4 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku (modelo D Max2500 PC). As medidas foram realizadas com velocidades de varredura de $2^\circ/\text{min.}$, com uma fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($k = 1.5406 \text{ \AA}$), variando $10^\circ < 2\theta < 75^\circ$. A limitação da técnica de DRX na caracterização de eletrocatalisadores nanoparticulados reside no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Além disso, somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma.

4.8.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas utilizando o microscópio modelo CM-200 da Philips operando com 200 KV, para obtenção de informações acerca da morfologia, do diâmetro médio e da distribuição do tamanho das partículas. Cerca de 200 partículas diferentes foram observadas para cada catalisador e empregadas para estimar a variação média entre seus tamanhos.

4.8.6 Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT302, da Eco Chemie BV acoplado a um computador para registro de dados em um intervalo de potencial entre -0.4 e $+1.2 \text{ V}$ contra um $\text{Ag} | \text{AgCl} |$ eletrodo de referência KCl_{sat} , a uma velocidade de varredura (V) de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ em soluções aquosas.

4.8.7 Cronoamperometria

A Cronoamperometria foi realizada nas mesmas condições experimentais da voltametria cíclica na presença de diferentes concentrações de glicerol com potencial fixo de +0,8 V vs. Ag | AgCl | KCl_{sat}.

4.8.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para as análises de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302) com frequência de resposta de software sistema de análise (módulos FRA2). Para todos os eletrodos modificados, os espectros de impedância foram registados em solução tampão Britton-Robinson pH 1,8. As medidas de EIE foram realizadas por aplicação de onda sinusoidal com uma amplitude de 10 mV rms na gama de frequências de 100 KHz-10 MHz em diferentes concentrações de glicerol no potencial de 0,98V vs Ag|AgCl|KCl_{sat}. Também foi realizado análise em diferentes potenciais na presença de glicerol 0,5 mol L⁻¹ em tampão BR pH1,8 mol L⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados de forma comparativa entre os materiais que foram utilizados para modificação do eletrodo de carbono vítreo. Num primeiro momento o eletrodo de carbono vítreo foi quimicamente modificado com o hexacianoferrato de rutênio (III) como descrito na metodologia a qual foi chamada de síntese 1 para aplicação como eletrocatalisador na reação de eletro-oxidação de glicerol. Este material catalítico foi caracterizado físico-quimicamente por Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), por DRX e por caracterizações eletroquímicas empregando-se voltametria cíclica na ausência e presença de glicerol.

De posse desses resultados, apresenta-se os resultados de caracterizações físico-químicas e eletroquímicas para a síntese proposta nesse trabalho, chamado de síntese 2, comparando-a com os resultados já obtidos pela primeira modificação, afim de verificar a eficiência e melhoria na atividade catalítica do material proposto e sintetizado para oxidação de glicerol.

5.1 Caracterização físico-química do complexo metálico (Síntese 1)

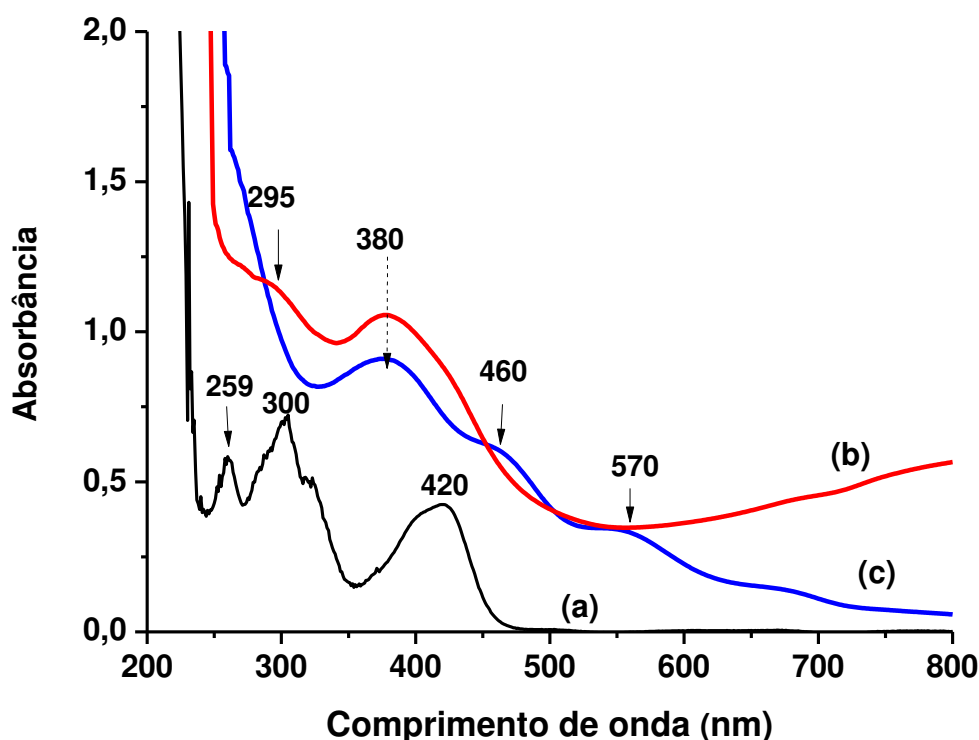
Com o objetivo de obter verificações prévias da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III), apresentar-se-a uma discussão detalhada para cada caracterização realizada neste trabalho, conforme apresentado a seguir.

5.1.1 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

Em solução foi possível confirmar a afinidade entre o íon de metal Rutênio e o ligante. Na Figura 8 estão apresentados os espectros eletrônicos na região UV-Vis para soluções do sal precursor de íons $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, do ligante $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ separadamente, e da mistura de iguais volumes de soluções na proporção 1:1 nas concentrações $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, afim de se obter verificações prévia da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III).

É possível observar na figura 8a próxima a 420 nm e ombros na região de 300 a 350 nm, característicos da espécie de HCF(III). De acordo com a Figura 8, os espectros mostram que os íons Ru^{3+} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ reagem para formar novas espécies. As diferenças espectrais são claros indícios de coordenação. O mesmo foi descrito por Chen e colaboradores (CHEN et al., 2005), que demonstraram por UV-visível a interação entre os íons presentes nas espécies para formação do complexo metálico, também demonstrando as bandas do espectro em 260, 380, 460 e 570 nm sendo estes três últimos observados no presente resultado (figura 8c).

Figura 8 - Espectro na região UV-Visível das soluções: (a) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$; (b) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$; (c) (a) e (b) na proporção 1:1 v/v.



5.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das principais técnicas de caracterização, e é utilizada para análises da composição estrutural da amostra tal como detecção de grupos funcionais assim como na identificação de compostos ou detecção de impurezas (VOGEL, 2005). O resultado se dá através do mecanismo de

vibração molecular fundamental, que se refere a interação matéria-energia. A radiação interage com o momento de dipolo oscilante que está associada com a ligação de vibração, a absorção da radiação corresponde a uma alteração do momento de dipolo assim é possível observar os diferentes grupos funcionais, pois cada um corresponde a diferentes regiões do espectro de Infravermelho. As principais vantagens dessa técnica são que a preparação da amostra é simples, a análise é rápida e precisa e não utiliza produtos químicos perigosos (XU et al., 2013).

As atribuições das frequências vibracionais foram realizadas comparando-se os valores experimentais com as frequências reportadas na literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE; 2006). Tais valores referentes as principais frequências vibracionais aumentam com o aumento da força de ligação, bem como as atribuições sugeridas, apresentam-se listados na Tabela 1. Acrescenta-se que a natureza absorvente do material dificulta a captação do espectro e sua consequente interpretação. Portanto, pode haver diferenças quanto a apresentação dos espectros na literatura.

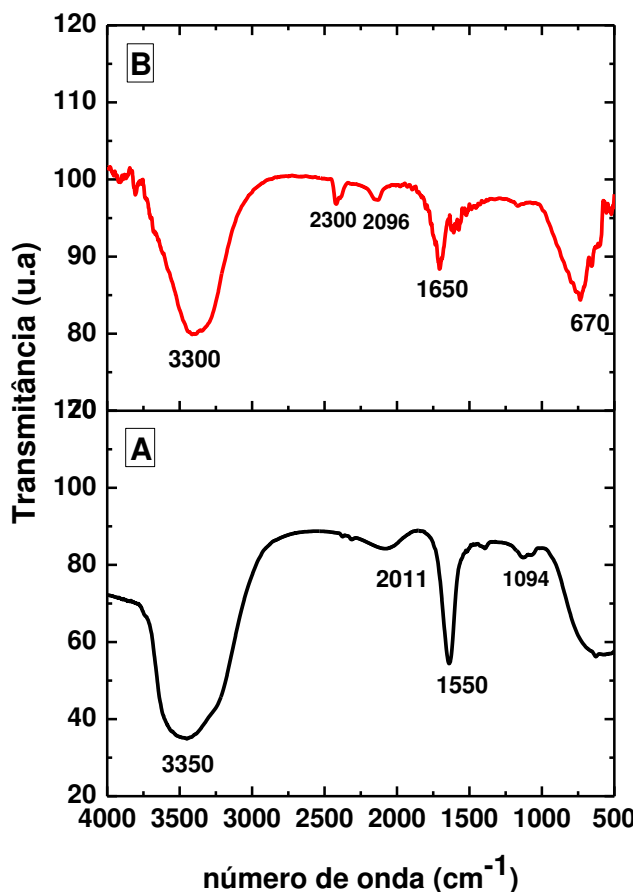
Tabela 1 - Dados relativos às principais frequências vibracionais para formação do complexo de Hexacianoferrato de rutênio (III).

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3600-3400	ν (O-H)
1900 a 2300	ν (C $\equiv$ N)
1650 e 1580	δ (HOH)
1094	ν (C=O)
670cm⁻¹	ν (Fe-C)

O espectro de FTIR de de Hexacianoferrato de Rutenio (III) e do composto precursor (ferricianeto de potássio (1×10^{-3} mol⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆])) estão ilustradas na Figura 9, tal técnica é importante para determinar os grupos funcionais presentes nos materiais. Os espectros de Hexacianoferratos quando hidratados exibem vibrações de estiramento ν (C $\equiv$ N) e também vibrações do tipo ν (OH), e deformações δ (HOH). De maneira geral, os estiramentos ν (CN) característicos de espécies de hexacianoferratos de metais localizam-se na região de 1900 a 2300 cm⁻¹ (KETTLE, S.

F. A., 2011). Por exemplo, as bandas para os íons livres HCF(II) e HCF(III) são observadas tendo seus centros em 2044 e 2118 cm^{-1} , respectivamente (JONES, L. H., 1963). Quando coordenados na forma de ponte, os estiramentos dos ligantes CN^- são deslocados para maiores frequências. Uma vez que a carga e a natureza dos íons metálicos que compõem essa classe de compostos afetam diretamente o quanto a banda é deslocada (KETTLE, S. F. A., 2011). Para os espectros as bandas de absorção na região de 3600-3400 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento ν_s (OH) simétrico e assimétrico referente ao alongamento das moléculas de água ligadas por hidrogênio. No espectro do complexo Figura 9B esta banda de absorção quase desapareceu, sugerindo que o estiramento de -O-H se tornou muito fraco após a coordenação com Ru (III). A presença de moléculas de água coordenadas existentes na estrutura do retículo ($\delta(\text{HOH})$) foi detectada em torno de 1650 e 1580 cm^{-1} (DAVID et al., 1993).

Figura 9 - Espectro de FTIR de (A) ferricianeto de potássio ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e (B) complexo de hexacianoferrato de rutênio (III) ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de RuHCF) corridos em patilha de KBr.

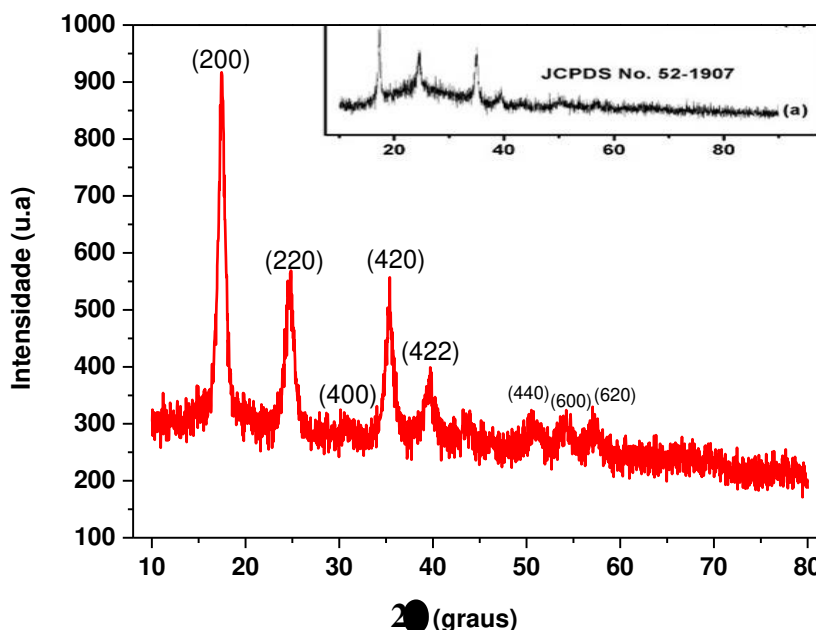


O espectro FTIR do RuHCF(III), Figura 9B, é semelhante ao do precursor $K_3[Fe(CN)_6]$ no estado líquido (Figura 9A). Quatro bandas são observadas em ambos os espectros. Para o RuHCF (III), a de maior intensidade encontra-se em 3300 cm^{-1} enquanto as outras quatro em aproximadamente 2300 , 2096 , 1650 e 670 cm^{-1} . Salienta-se que, quando comparadas ao ferricianeto (III) de potássio, as bandas em 2300 , 2096 e 1650 cm^{-1} estão deslocadas para maiores valores de número de onda. O modo vibracional observado próximo a 2096 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu(C\equiv N)$ do Hexacianoferrato de Rutenio (III). O pico observado em 670 cm^{-1} correspondente ao grupo Ru-N (NAKAMOTO, 1968; HERNÁNDEZ et al., 2007). Observou-se que o estiramento $\nu(C\equiv N)$ deslocou-se para o complexo em relação ao ferricianeto de potássio (III), sendo esse $(Fe^{III}-(CN)-Ru^{III})$ um indicativo da coordenação do Ru^{3+} ao ferro através dos grupos CN, sendo um indício de formação do complexo. A posição da banda característica de estiramento $\nu(C\equiv N)$ obtida para os materiais estudados, estão em 2011 cm^{-1} para Hexacianoferrato (III) de potássio e 2096 cm^{-1} para o RuHCF(III). Esse aumento do valor de frequência é concordante, visto que o maior estado de oxidação do íon ferro quando o RuHCF(II) é oxidado ao RuHCF(III) nos revela que o produto formado trata-se do complexo RuHCF(III), uma vez que para sua forma oxidada, o RuHCF(III), tem a banda deslocada para 2096 cm^{-1} (MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E., 2006).

5.1.3 Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de Raios X (DRX) foi realizada com o intuito de investigar a cristalinidade e organização estrutural do material sintetizado. A Figura 10 mostra o difratograma para o hexacianoferrato de rutênio (III) que apresentou boa concordância com o seu padrão cristalográfico descrito na ficha JCPDS No. 52-1907, que corresponde a fase pura de sua estrutura cúbica de face centrada. Este difratograma exibiu uma boa organização cristalina com intensidades máximas de difração em torno de $2\theta = 17^\circ$, 24° , 35° , 39° , 43° , 50° , 54° , 57° referente aos planos (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) e (620) (SHOKOUHIMEHR, M et al. 2010; SHEN, X.; et al. 2009)

Figura 10. Difratoograma de raio X para o Hexacianoferrato de rutênio (III). Inserida: Padrão cristalográfico descrito na ficha JCPDS No. 52-1907.



5.2 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio suportado em Carbono Vulcan XC72R

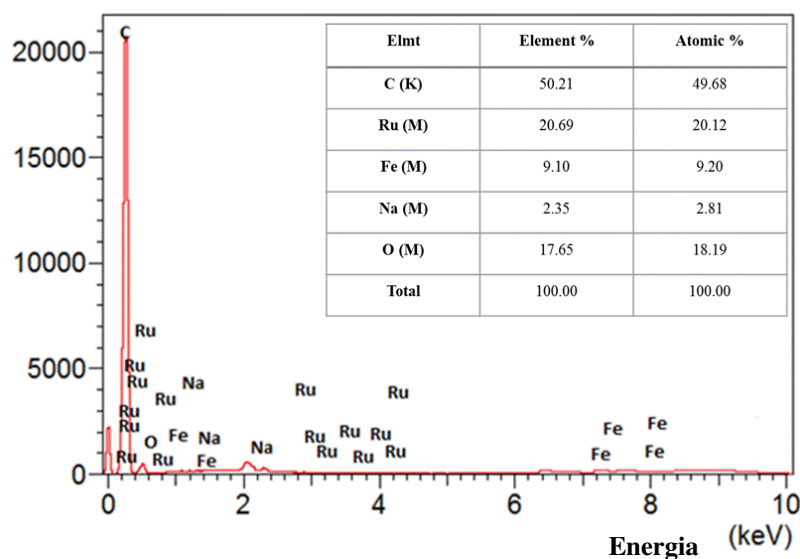
O hexacianoferrato de rutênio (III) foi suportado em carbono Vulcan XC-72 e caracterizado físico-quimicamente pelas técnicas de EDX, DRX e MET com a finalidade de conhecermos as propriedades morfológicas do material. Como já mencionado anteriormente, isto faz-se necessário, pois os processos eletrocatalíticos, apesar de serem governados por fenômenos de superfície, são influenciados por propriedades dos núcleos dos materiais, que por sua vez são dependentes do método de síntese. (SALGADO e GONZALEZ, 2003; NANOMATERIAIS WORDPRESS, 2016).

5.2.1 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O espectro de raios-X de energia dispersiva obtido a partir da superfície do eletrodo modificado dada na Figura 11 mostra a presença dos elementos Ru, Fe, Na, O e C conforme esperado. O pico intenso de carbono a 0,3 keV está relacionado ao suporte de carbono Vulcan XC-72 e o pico de oxigênio a 0,5 keV sugere a presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo. Com base na intensidade relativa

dos picos, os resultados adicionais confirmam a deposição bem-sucedida de todos os elementos presentes na composição do catalisador. Os picos de sódio no espectro referem-se aos íons Na^+ presentes na composição do tampão BR, que é utilizado como solvente na síntese do complexo hexacianoferrato de rutênio (III).

Figura 11. Espectro de superfície por EDX do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono Vulcan XC-72.



5.2.2 Difração de Raios X – DRX

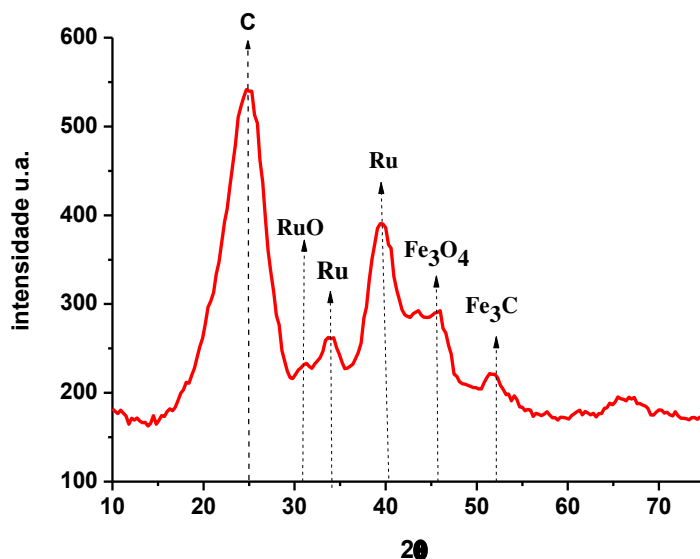
Para materiais suportados em carbono o difratograma apresenta um pico aproximadamente em $2\theta=25^\circ$ contribuição do padrão de difração devido ao suporte (carbono Vulcan) equivalente à reflexão dos planos (002) do grafite de acordo com o arquivo PDF (Powder Diffraction File) n.41-1445 do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-250614). Também é possível observar picos relativos à Fe_3O_4 , Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$ no intervalo de 46° ; 53° e 66° , intrinsecamente presentes nas cavidades do suporte de carbono, resultantes do método de preparação (ANTOLINI, 2009; CARDOSO et al., 2014; WANG et al., 2013). No intervalo entre 31 e $40,5^\circ$ observa-se a presença de picos de difração relativos ao metal Ru. (NANOMATERIAIS WORDPRESS, 2016)

A partir do difratograma das nanopartículas de RuHCF/C , que é semelhante ao padrão JCPDS card No 86-0513, é possível observar picos alargados e de baixa

intensidade, revelando cristalinidade no material obtido (Figura 12) sobre influencia do suporte de carbono. O padrão de difração encontrado corresponde ao sistema cristalino cúbico do tipo face centrada (CFC), $Fm\bar{3}m$, equivalente ao do Azul da Prússia (SHIBA, F., 2010) apresentando um pequeno deslocamento nos valores dos ângulos.

O espectro de DRX da superfície modificada é exibido na Figura 12, este espectro inclui picos mais alargados, isso não quer dizer que o material não apresente uma estrutura cristalina para o nanomaterial RuHCF/C, todo material suportado em carbono possui os picos mais alargados por influência deste suporte, e dependendo do método, quanto menor o tamanho de partícula mais alargados são os picos de difração (YAN et al., 2013). A partir da teoria cinemática de espalhamento, o alargamento dos picos de difração em análises de DRX pode ocorrer tanto com a diminuição das dimensões dos cristalitos, quanto com o aumento significativo das imperfeições nas estruturas cristalinas (UNGÁR, T. 2005; MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R.; 2012).

Figura 12 - Difratoograma de raio X para hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC-72.



Dessa forma, é possível estimar o tamanho dos cristalitos de um material, como imperfeições em sua estrutura cristalina, a partir da análise do perfil apresentado pelos picos de seu difratograma. No caso de nanopartículas monocristalinas, o valor obtido está diretamente associado ao tamanho médio destas. Para tanto, utiliza-se a

equação de Scherrer (PATTERSON, A. L. 1939), Equação 5, fazendo-se a análise da largura a meia altura dos picos de difração.

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

Onde d é o tamanho médio do cristalito, K é uma constante adimensional chamada de fator de forma e geralmente é assumido um valor de 0,89 para sistemas cúbicos, λ é o comprimento de onda do raio-X (0,154056 nm), β é a largura a meia altura do pico analisado e θ é o ângulo de Bragg. Uma investigação sistemática da estrutura e das fases possivelmente existentes no presente composto não é a objetivo deste trabalho (SHERVEDANI e NAJAFABADI, 2011).

No entanto, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos para cada pico no difratograma 2θ de 25° , 31° , 34° , 40.5° , 46° e 53° respectivamente. A equação de Scherrer é utilizada para estimar o tamanho de partículas, resultando nos seguintes valores de 3,8; 4,5; 3,5; 4,2; 5,0 e através da média deste conjunto de dados, o tamanho médio encontrado foi de $4,2 \pm 0,91$ nm, indicando uma nanoestrutura para o material sintetizado. Analisando a equação de Scherrer, espera-se que picos em maiores valores de ângulo possuam uma largura a meia altura do pico de difração proporcionalmente maior de modo que o produto $\beta \cos \theta$ permaneça aproximadamente constante, uma vez esperado a maior proximidade possível entre os valores de d obtidos através de diferentes picos.

Experimentalmente, observou-se que quanto maior a posição do pico, menor o tamanho do cristalito, indicando um alargamento dos picos de difração maior do que o previsto pela equação. Como comentado anteriormente, dois são os principais efeitos que contribuem para o alargamento dos picos em análises de DRX: redução do tamanho do cristalito e defeitos estruturais na rede cristalina. A equação de Scherrer, estritamente, leva em consideração somente o efeito de tamanho como causador do alargamento dos picos.

A partir dos resultados apresentados, confirma-se que o RuHFC(III) suportado em carbono possui estrutura zeolítica semelhante ao Azul da Prússia, porém com parâmetro de cela menor, o que leva intuitivamente a concluir de que os canais derivados de sua estrutura também sejam menores. A análise da largura a meia altura dos picos revela cristalitos na ordem de aproximadamente 4,2 nm

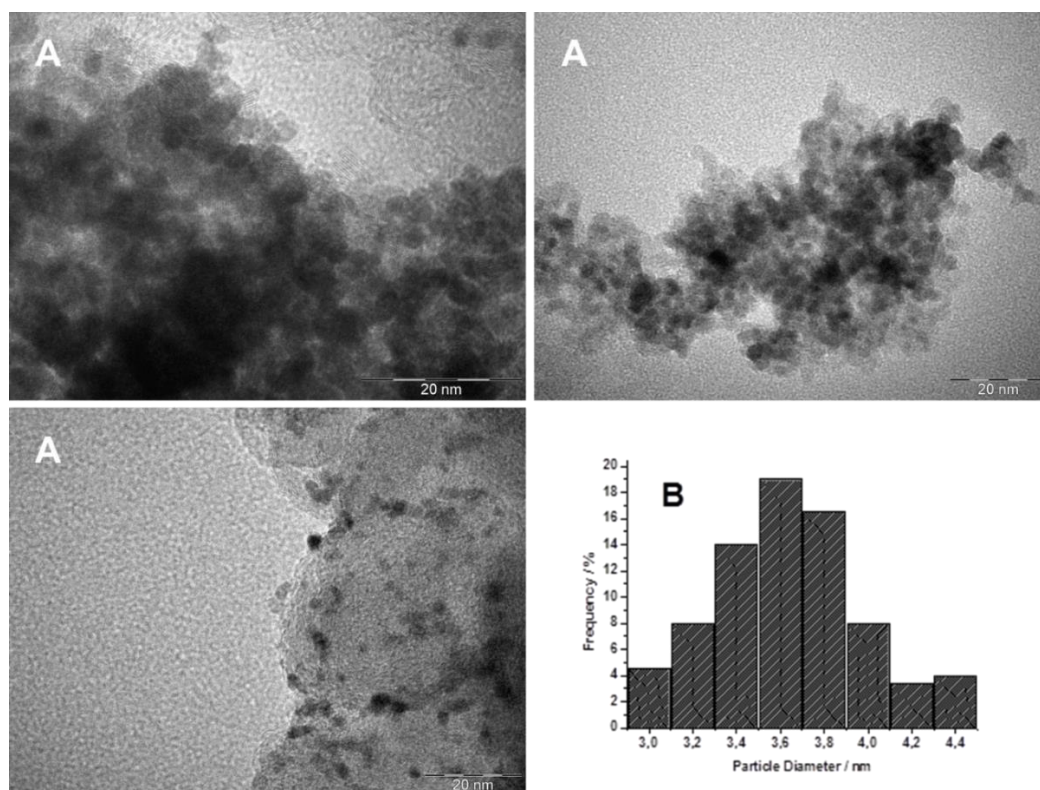
caracterizando o material como policristalino. A baixa intensidade do sinal obtido, juntamente com os dados obtidos na análise do tamanho dos cristalitos são indícios da presença de imperfeições aleatoriamente distribuídas nos materiais estudados.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 13 mostra imagens por MET das nanopartículas sintetizadas de RuHCF/C e seu histograma de distribuição de tamanho de partículas. As micrografias obtidas evidenciam uma dispersão uniforme das partículas metálicas aparentemente esféricas na superfície do carbono. A análise dos dados extraídos do histograma indica um diâmetro médio de 3,8 nm para as nanopartículas do catalisador.

A homogeneidade do diâmetro das partículas reforça que os precursores metálicos e o etilenoglicol utilizados na síntese, além de promover a formação de partículas menores e uniformes, permitiram uma boa dispersão e distribuição no suporte de carbono, conforme descrito na literatura (YAN et al., 2013, SPINACÉ, E. et al 2004).

Figura 13. Imagens por MET (A) e (B) histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas RuHCF/C.



5.3 Caracterização eletroquímica

A seguir apresenta-se um estudo comparativo das propriedades eletrocatalíticas do complexo metálico de Hexacianoferrato de rutênio e das nanopartículas de Hexacianoferrato de rutênio (III) suportados em carbono avaliados frente à reação de oxidação de glicerol pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica na presença e ausência de glicerol. Todavia, após a comprovação da eficiência em termos de estabilidade, comprovada por VC e também por aumento na corrente de pico para oxidação de glicerol para o material sintetizado procedeu-se com os demais experimentos eletroquímicos, com o emprego de um eletrodo de disco rotatório, cronoamperometria e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) apenas para o eletrodo modificado com Hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono, afim de demonstrar a eficiência eletrocatalítica do material proposto.

5.3.1 Comportamento eletroquímico da superfície do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III)

A Figura 14 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo registrados entre de -0,4 a 1,2 V vs Ag | AgCl | KCl_{sat} antes e após modificação com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. Nenhum processo redox é observado na superfície do eletrodo não modificado (Fig.14a). No entanto, após sua modificação, quatro pares de picos voltamétricos bem definidos podem ser observados (Fig.14b) -0,06, 0,54, 0,86 e 1,01 V são marcadas como I, II, III e IV, respectivamente.

De acordo com a literatura (SHAIDAROVA et al., 2003; CHEN et al., 2005; CHEN e SONG, 2007, COSTA et al., 2013, DIAS et al., 2016) esses picos estão relacionados com processos de transferência de elétrons que envolvem os processos Ru^{II}/Ru^{III}/Ru^{IV} e Fe^{II}/Fe^{III}, atribuídos aos seguintes processos eletroquímicos em eletrólito suporte contendo íons Na⁺ :

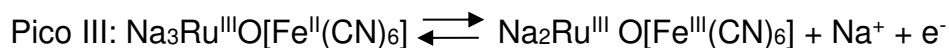
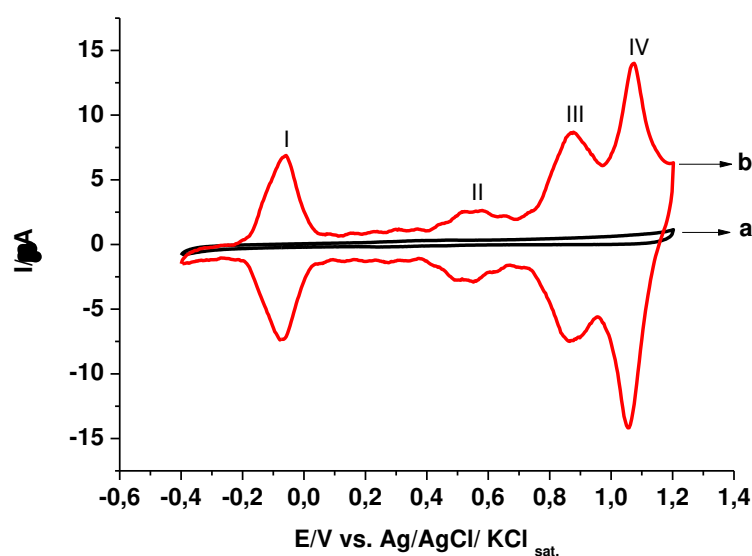


Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V = 0,02 V s⁻¹



O mesmo eletrodo de carbono vítreo foi modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC 72R e testado por técnicas eletroquímicas, afim de verificar sua eficiência como possível catalisador anódico para células a combustível (Figura 15). Quando comparado com a primeira modificação, a nanopartícula de hexacianoferrato de rutênio suportada em carbono mantém suas propriedades (característica do complexo) com todos os picos observados anteriormente, com apenas uma variação no comportamento eletroquímico observado na voltametria cíclica entre o potencial inicial -0,4 a 0,2 V vs Ag | AgCl | KCl_{sat} onde o material suportado demonstra uma resistividade maior ao meio, observado pelo início da voltametria em potenciais mais negativos (abaixo de zero), no entanto, as correntes observadas para as nanopartículas suportadas em carbono considerando

os valores de potenciais formais foram mais altas. De forma comparativa as duas modificações foram apresentadas em um só gráfico (Figura 16) para melhor visualização das diferenças em termos de perfil voltametrico, com seus respectivos apres de picos redox formados

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

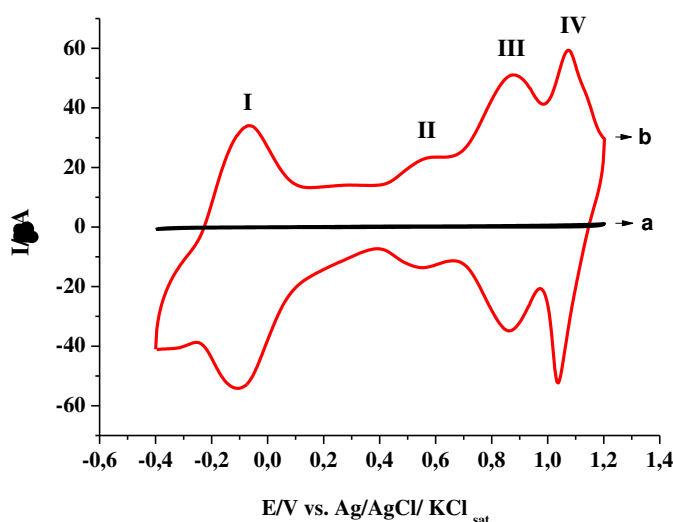
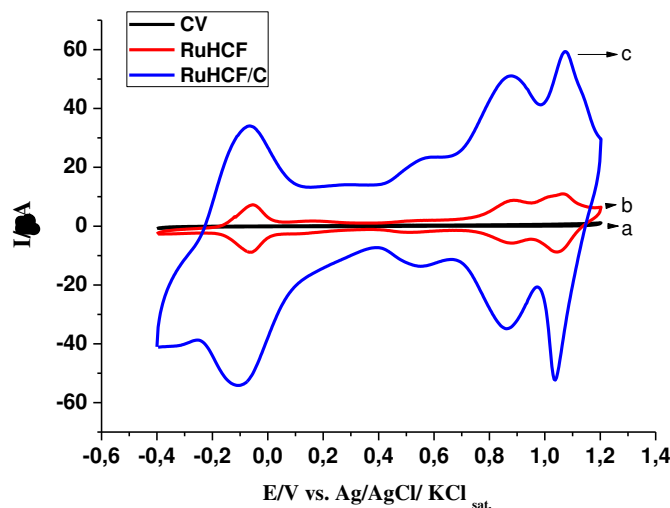


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III), (c) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.



Cataldi et al. (CATALDI et al., 1996) caracterizou um filme cianometálico contendo rutênio modificado numa superfície do eletrodo de carbono vítreo por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e encontrou provas claras que demonstravam a existência de dois estados de oxidação do rutênio (Ru região 3d) atribuídas para oxo-rutênio (IV) e dioxo-rutênio (VI) no âmbito de RuHCF. Esta confirmação foi mencionada em outro trabalho, através de medidas de espectrofotometria de energia dispersiva, o qual permite a análise de composição elementar (PAIXÃO et al., 2007; DIAS et al., 2016), que constata que a eletrodeposição do filme de RuHCF em uma superfície de carbono vítreo tem como resultado a formação do óxido de rutênio, pois é sabido que a presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo favorecem a reação de oxidação de materiais orgânicos.

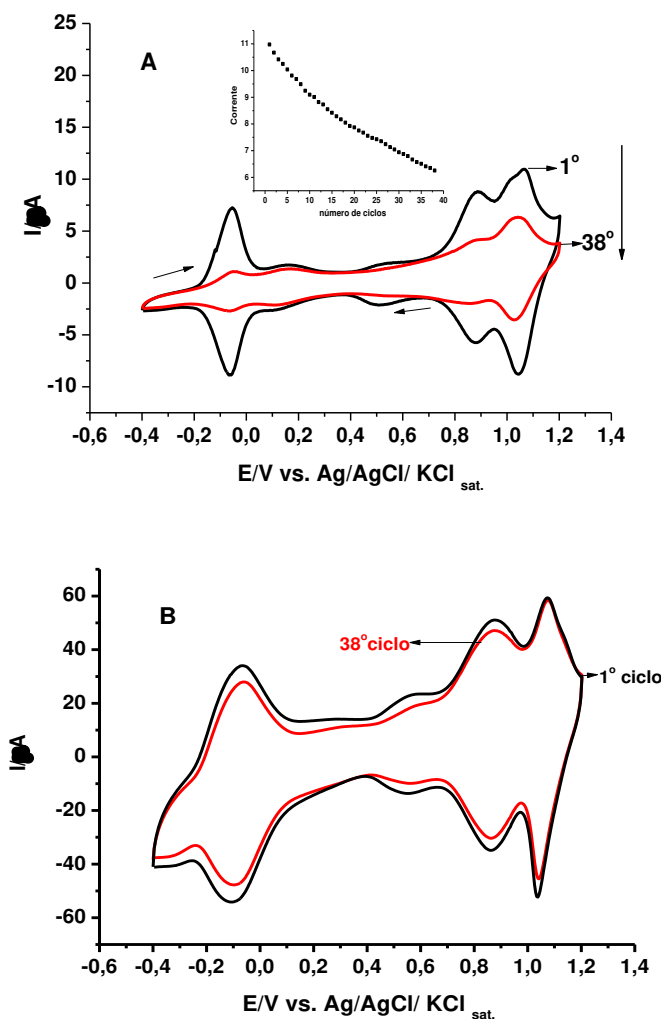
5.3.2 Estudo da ativação e estabilidade do Eletrodo

Após a modificação do eletrodo pelos métodos já descritos, foram realizados ciclos de varredura de potencial até alcance da estabilidade do eletrodo, o qual foi observado na formação do perfil voltamétrico dos materiais estudados. A Figura 17A e 17B representam a ativação do eletrodo, ou seja, o condicionamento do mesmo ao meio, após ciclos de varredura de potencial. Neste sentido, foram realizadas leituras nas condições otimizadas a uma velocidade de $0,02 \text{ Vs}^{-1}$. Em seguida, iniciaram-se os ensaios com 30 ciclos “ativação”, observou-se que nos primeiros 15 ciclos, o eletrodo apresentou uma instabilidade, a partir do 20º ciclo o eletrodo vai alcançando a estabilidade desejada chegando ao termino do 38º ciclo sem grandes alterações comportamentais do eletrodo quanto a queda de corrente.

Com a estabilização de corrente que aconteceu após o 38º ciclo de varredura de potencial, foram realizados todos os experimentos previstos para o dia, como voltametria cíclica, estudo de velocidade, parâmetros experimentais com esse eletrodo modificado. Após esses experimentos realizou-se uma nova medição empregando-se o eletrodo modificado, acondicionando o eletrodo nas mesmas condições experimentais de ativação (do primeiro experimento realizado) e observou-se que o eletrodo modificado com complexo metálico (síntese 1) após alguns experimentos mostrou um desgaste como observado na figura (Figura 17A).

O material suportado em carbono (Figura 17B) ao termino de todos os experimentos do dia demonstra uma leve mudança no seu perfil voltamétrico, mas que não chega a interferir em sua eficiência, no que diz respeito a corrente e mudança de perfil voltamétrico (Figura 17B). Esse fato, demonstra que o material sintetizado suportado em carbono apresenta uma melhora na estabilidade eletroquímica em relação ao eletrodo modificado com o complexo já conhecido e descrito na literatura.

Figura 17 – (A) Voltamogramas cíclico representando a ativação do eletrodo modificado com 20 μL do complexo metálico de hexacianoferrato de Ru (III) no eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. 38 ciclos. (a) início dos experimentos e (b) término do experimento; **(B)** Voltamogramas cíclico da ativação do eletrodo modificado com 20 μL de hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. 38 ciclos. Voltamogramas cíclicos no (a) início dos experimentos e (b) término do experimento.



5.3.3 Espectroscopia de absorção atômica

Outro experimento realizado, afim de verificar a estabilidade do material sintetizado foi através de ensaios de espectrofotometria de absorção atômica os quais foram realizados em um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50B para determinar a possível presença e quantidade de Ru em uma solução de tampão BR pH 1,8. Através da técnica de voltametria cíclica o eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono foi submetido a varreduras de potenciais, no intervalo de 0,4 a 1,20 V, a uma velocidade 100 mV s^{-1} , durante 100 ciclos.

As soluções eletrolíticas de tampão BR utilizadas na célula eletroquímica para as análises de voltametria do respectivo eletrodo foram armazenadas em um recipiente limpo para posterior análise por EAA. O Resultado das análises quantitativa de espectroscopia de absorção atômica, demonstrou que em 60mL de solução coletada, depois de realizados 100 ciclos de varredura por coltametria cíclica não apresentou presença de metal Ru em solução. Constatando-se assim, que o material estudado possui estabilidade físico-química frente ao número de ciclos realizados.

5.3.4 Estudo do efeito de pH

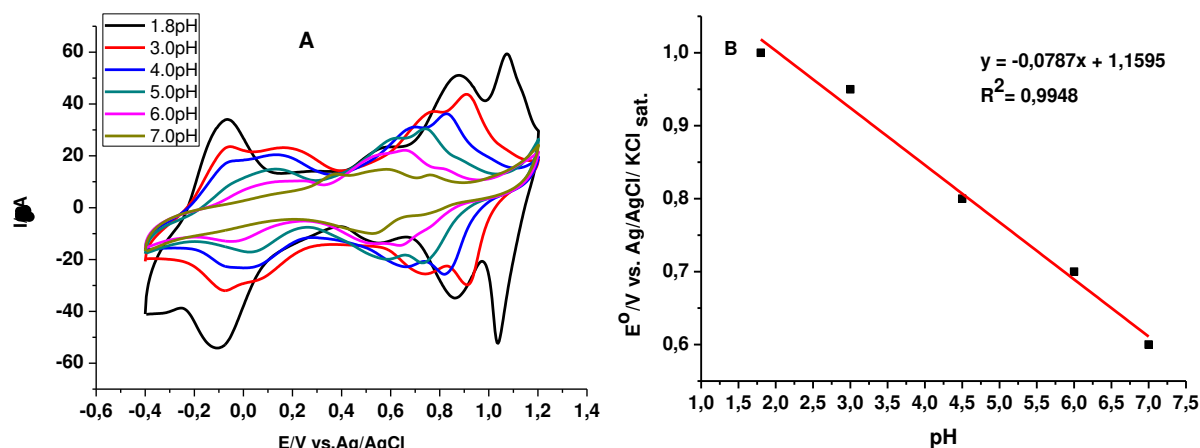
A influência do pH sobre a oxidação eletroquímica do glicerol foi investigada por voltametria cíclica em uma solução de tampão Britton-Robinson e o pH foi ajustado com NaOH, ambos na concentração de 1 mol L^{-1} , adicionados gota a gota. O presente estudo foi realizado em diferentes valores de pH, entre 1,8 e 7, de acordo com a literatura (ARAÚJO e PAIXÃO, 2011) a modificação do eletrodo de carbono vítreo pelo Ru não apresenta estabilidade em valores de pH mais alcalinos, por isto, inicialmente, foi considerada uma faixa de pH na região ácida. num intervalo entre O efeito do pH sobre a corrente é apresentado na Figura18.

De acordo com os resultados obtidos (Figura18), observou-se que o valor de pH 1,8 apresentou maior intensidade de corrente de pico. Estes resultados confirmam que o pH influencia na formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio. Este valor encontrado para o pH apresentou maior sensibilidade e estabilidade do material sintetizado. Os resultados indicam que a resposta

eletroquímica do filme é afetada pela variação de pH e mostraram uma dependência linear entre o pH e o potencial formal, quando o pH aumentou houve um deslocamento do potencial para o lado catódico. O coeficiente angular da reta (representada pela equação de Nernst: $E^{\circ'} = E + 0,059/n \times \text{pH}$) foi de 0,078V, o que sugere que o processo redox do material envolve um número de elétrons igual ao número de prótons (Figura 18B).

Considerando o pico IV com um potencial de 1,01 V pode-se observar que o pico decresce gradualmente com o aumento de pH, sugerindo que o filme é estável em meio fortemente ácido, o menor pH testado (pH1,8), quando o pH aumenta, o potencial formal se desloca, a intensidade de corrente diminui, demonstrando dessa forma que em meio alcalino o filme não tem resposta significativa.

Figura 18 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão Britton-Robinson em diferentes valores de pH (a) 1,8, (b) 3,0, (c) 4,5, (d) 6,0, (e) 7,0 saturada com N₂. $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (B) Gráfico da dependência do potencial formal do par de picos voltamétrico IV com o pH, dados extraídos da figura 18A.

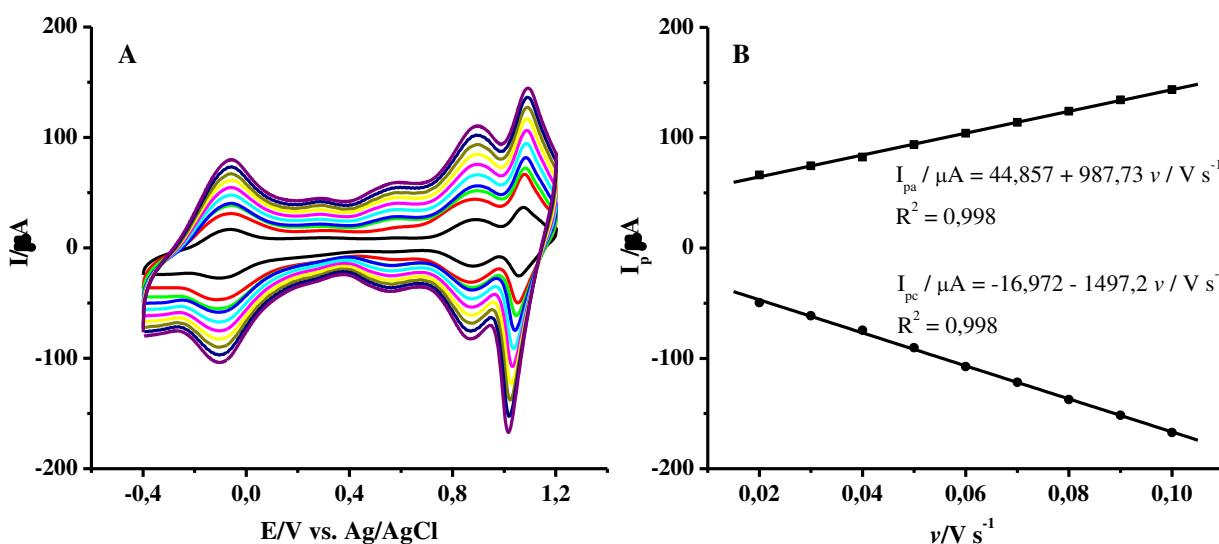


5.3.5 Estudo da Velocidade de Varredura

Os voltamogramas da Figura 19A mostram o efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento eletroquímico das nanopartículas de hexacianoferrato de Ru(III) suportada em carbono Vulcan XC 72. As correntes de pico

anódicas e catódicas do pico IV, atribuídas a reação redox Ru(III)-O-Ru(IV) exibiram uma relação linear com a velocidade de varredura no intervalo de 0.02 a 0.1 V s⁻¹ (Figura 19B). Além disso, a razão entre as correntes de pico anódicas e catódicas foi próxima a unidade. Este comportamento, indica um processo de transferência de elétrons envolvendo espécies confinadas na superfície do eletrodo (CHU et al., 2008; COSTA et al., 2013).

Figura 19 – (A) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72, obtidos em diferentes velocidades de varredura (0,01 a 0,1 V s⁻¹), em solução tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. (B) Gráfico de correntes de pico anódica e catódica versus a velocidade de varredura.



A concentração de material imobilizado na superfície do eletrodo (Γ) foi determinada pela carga (Q) dos picos voltamétricos do processo redox do par Ru^{II}/Ru^{III}, de acordo com a Equação 6:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A}{4RT} \quad (6)$$

Onde F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons transferidos por molécula no processo redox da espécie ativa e A é área do eletrodo.

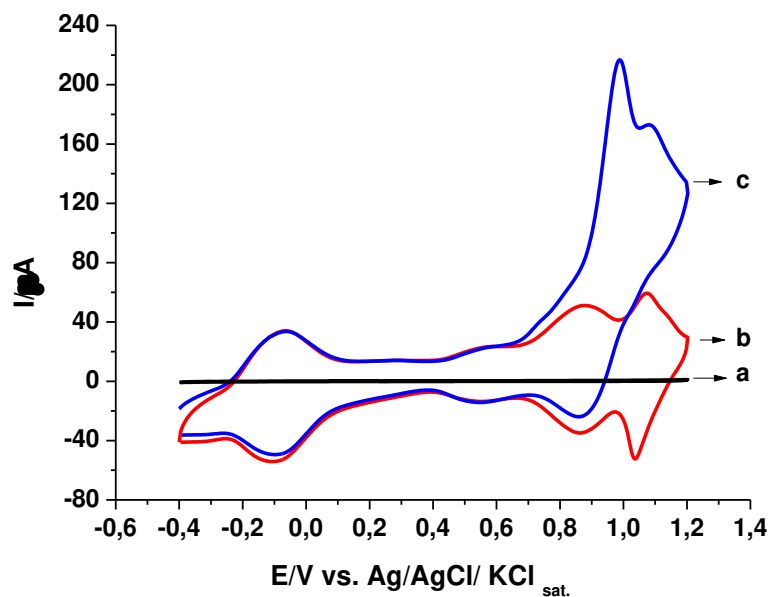
A atividade redox do filme de hexacianoferrato de rutênio foi baseada no processo de transferência de elétrons envolvendo as espécies $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. Nas condições experimentais mostradas na Figura 19. O eletrodo modificado apresentou uma concentração de superfície (Γ) igual a $5.88 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, o que sugere uma monocamada depositada, referente à modificação com 20 μl do complexo. Este valor está próximo ao encontrado por Paixão e colaboradores, os quais em trabalho utilizando o hexacianoferrato de rutênio em eletrodo de carbono vítreo para a oxidação de desoxiguanosina, bem como também determinado por Costa et al. (2013) para oxidação de etanol.

5.3.6 Avaliação da resposta eletrocatalítica da oxidação de glicerol

A Figura 20 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de carbono vítreo (CV) na ausência e presença do eletrodo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 na ausência e na presença de glicerol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,8 no eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson. Nenhuma atividade eletrocatalítica foi observada para a oxidação de glicerol no eletrodo CV sem modificação (figura 20a), quando as medidas foram repetidas em Eletrólito tampão Britton-Robinson contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol (Figura 20c) apresentou uma corrente significativa da oxidação de glicerol. Para comparação, a curva de voltametria cíclica com eletrodo modificado RuHCF também foi apresentada (Figura 20b).

A oxidação do glicerol começou a apresentar um aumento de corrente quando comparado com o eletrodo modificado em torno de 0,6 V, alcançando um aumento significativo próximo a 0,7 V vs. Ag | AgCl | KCl sat chegando a um máximo de corrente em torno de 0,98 V vs. Ag | AgCl | KCl sat. A corrente anódica no voltamograma na presença de glicerol foi consideravelmente aumentada enquanto que a corrente catódica diminuiu. Este comportamento é bem típico de um forte processo eletrocatalítico de superfície.

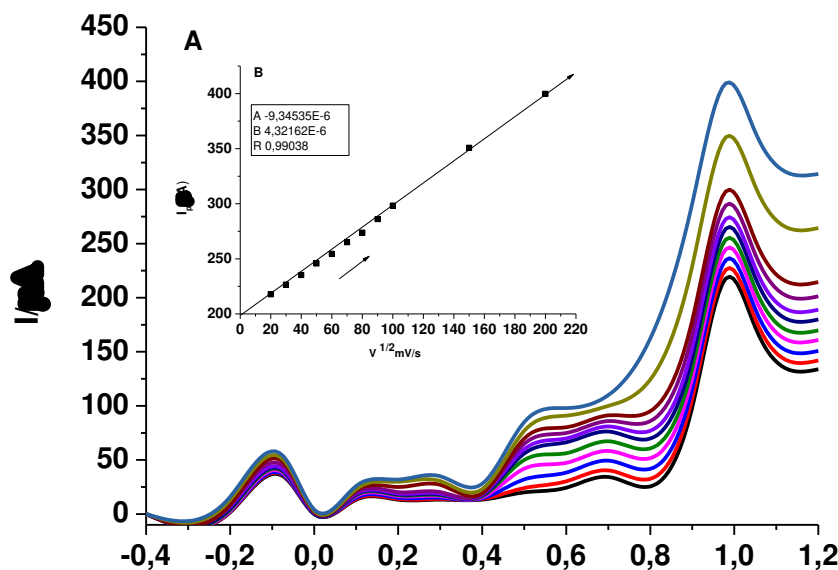
Figura 20 - Voltamogramas cíclico obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 e (c) na presença de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V= 0,02 V s⁻¹.



O potencial de oxidação de glicerol aconteceram exatamente na região onde o processo eletroquímico de Ru (III)-O-Ru (IV) e Ru (IV)-O-Ru (VI) ocorrem, indicando que os centros metálicos de rutênio são responsáveis pelo efeito eletrocatalítico, como observado nos trabalhos publicados (CASELLA et al 1993; CATALDI et al, 1995; COSTA et al, 2013).

Com o propósito de se obter mais informações sobre o processo de oxidação do glicerol sobre o eletrodo modificado, voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura foram realizados (Figura 21A) e foram obtidas as correntes de pico anódicas a partir desses voltamogramas cíclicos (Figura 21B). As velocidades estudadas foram variadas de 20 a 200 mV s⁻¹ e os voltamogramas mostram uma dependência da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura.

Figura 21 - (A) Resposta voltamétrica para a oxidação de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol em diferentes velocidades de varreduras de potencial, utilizando a voltametria cíclica e (B) Gráfico da corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200 mV s⁻¹). Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L⁻¹.



O gráfico referente a esses voltamogramas (Figura 21B) mostra uma correlação linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura (I_p versus $v^{1/2}$) o que sugere que a oxidação do glicerol corresponde a um sistema irreversível e controlado por difusão, ou seja, que o transporte de massa é o fator limitante deste processo.

Como é esperado para um sistema irreversível, a I_p é dependente de v , e, portanto, o número de elétrons, n , envolvido na reação global de oxidação de glicerol pode ser obtido a partir do coeficiente angular do gráfico I_p versus $v^{1/2}$, de acordo com a equação que caracteriza um sistema totalmente irreversível controlado por difusão (BARD; FAULKNER, 2001):

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) [(1 - \alpha)n_a]^{1/2} n A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (7)$$

onde I_p é a corrente de pico, n é o número total de elétrons envolvidos na reação, α é o coeficiente de transferência eletrônica, n_a , o número de elétrons envolvidos na etapa

determinante do sistema, D_0 , o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), A , a área do eletrodo, C_0^* , a concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol cm^{-3}) e v , a velocidade de varredura. De acordo com a literatura, o valor de D_0 para o glicerol é igual a $0.898 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ (LI QIANG; PU XIAO-YUN, 2013). Entretanto, antes de se obter o número total de elétrons envolvidos na reação de oxidação de glicerol, foi necessário calcular o valor de $[(1-\alpha)n_a]$, a partir da seguinte equação:

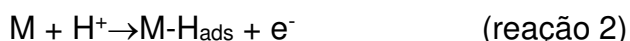
$$(1-\alpha)n_a = \frac{47,7 \text{ mV}}{E_p - E_{p/2}} \quad (8)$$

Onde E_p representa o potencial de pico e $E_{p/2}$, o potencial de I_p a meia altura (LUZ et al., 2006). Assim, o valor encontrado para $[(1-\alpha)n_a]$ foi igual a 0,32. Substituindo esse valor, além de todos os outros valores pertinentes, na equação (6), foi possível obter um valor de n igual a 3,5, sugerindo que o mecanismo de oxidação de glicerol sobre o eletrodo modificado com RuHCF/C envolve entre 3 e 4 elétrons.

Como sabemos, a oxidação de álcoois implica na perda de um ou mais átomos de hidrogênio ($\text{H}^+\alpha$) do carbono que contém o grupo -OH. Nos estudos de oxidação torna-se claro que a estrutura do grupo funcional resultante depende do tipo de álcool e, às vezes, das condições sob as quais a reação ocorre. Por outro lado, em muitos casos, é necessário o uso de catalisadores.

O esquema 1 mostra o processo de oxidação eletroquímica de glicerol na superfície de platina em meio ácido, apresentado primeiramente em 1984, numa sequência de quatro reações, conforme apresentado abaixo (KAHYAOGLU *et al.*, 1984):

Esquema 1 - Processo de oxidação eletroquímica de glicerol.



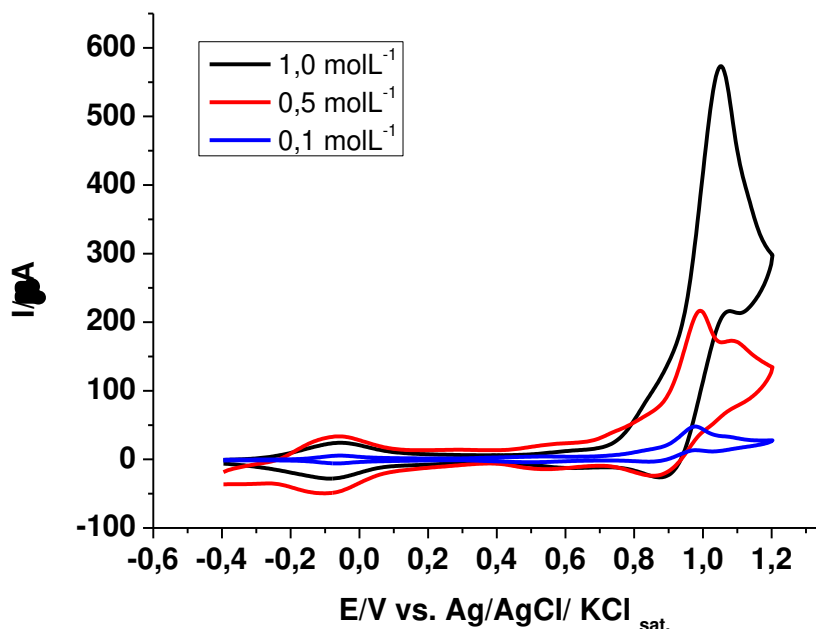
No esquema acima M representa a superfície metálica do eletrodo de platina, G representa o glicerol e o subscrito *ads* indica que a substância está adsorvida. H^+ representa a hidroxila presente na solução ácida. Para a oxidação de glicerol em meio ácido em platina a adsorção tem papel importante, sendo a etapa limitante do processo de oxidação a reação 3 do mecanismo acima, podendo ser representada da seguinte forma (KAHYAOGLU *et al.*, 1984):



5.3.7 Efeito da concentração de glicerol

A Figura 22 mostra a oxidação catalítica de glicerol sobre o eletrodo de RuHCF/C obtidos através da variação de glicerol nas concentrações 0,1, 0,5 e 1,0 mol L^{-1} em soluções de Tampão BR pH 1,8. A atividade catalítica cresce com o aumento da concentração de glicerol. Os íons OH^- estão envolvidos no mecanismo de formação do intermediário responsável pela atividade catalítica do eletrodo modificado (JAFARIAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015). Dessa forma, já se esperava que sua concentração no eletrólito suporte influenciasse sobre a resposta obtida, como de fato foi observado. Com o aumento da concentração de OH^- , há um deslocamento do pico correspondente a oxidação de glicerol para potenciais menores. Além disso, como mostrado a corrente catalítica da oxidação do álcool também aumenta com o aumento da concentração de OH^- .

Figura 22. Gráficos da oxidação do glicerol no eletrodo de CV modificado com RuHCF/C em solução aquosa de tampão BR pH 1,8 em diferentes concentrações de glicerol 0,1 mol L⁻¹; 0,5 mol L⁻¹ de glicerol e 1,0 mol L⁻¹ de glicerol. V=20 mVs⁻¹.



5.3.8 Eletrodo de disco rotatório

As curvas de polarização de estado estacionário foram registradas em diferentes velocidades de rotação (rpm) para oxidação de glicerol sobre o eletrodo modificado com RuHCF/C (Figura 23). Observa-se que, com o aumento da velocidade de rotação ocorre o aumento da corrente de oxidação de glicerol, onde a corrente (i) observada em dado potencial está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo (ω), segundo a Equação 9 de *Koutecky-Levich* (BARD; FAULKNER, 2001).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (9)$$

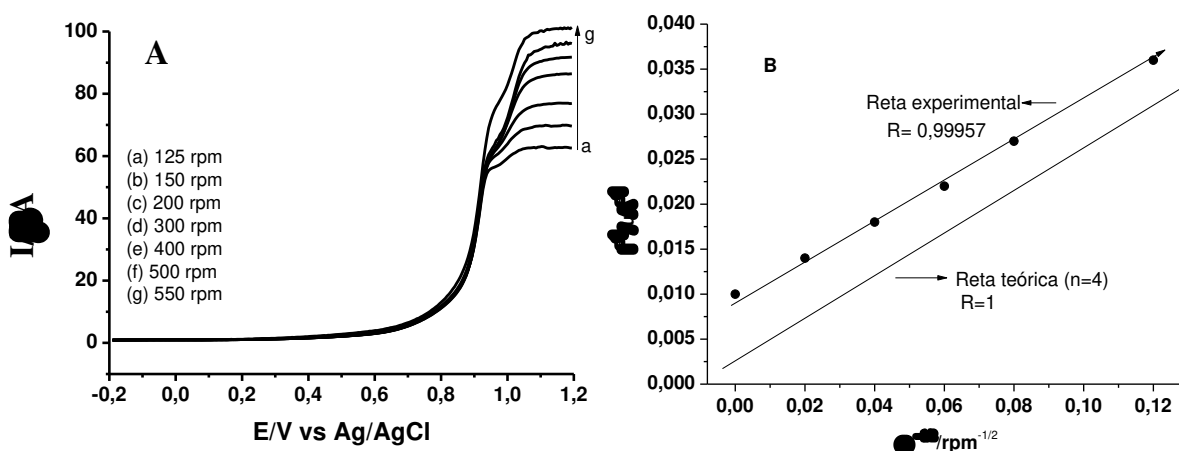
Onde i é a razão entre corrente pela área medida, i_k representa a corrente cinética (ausência de qualquer efeito de transporte de massa) e i_d é a corrente difusional limite, definida pela Equação 10:

$$i_d = B\omega^{1/2} = (0,20 n F A D_o^{2/3} C_o \nu^{-1/6}) \omega^{1/2} \quad (10)$$

Nesta equação 10, n é o número de elétrons envolvidos na reação por molécula reagente que está difundido pela camada difusa de Nernst, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), A é a área do eletrodo ($0,25 \text{ cm}^2$), D , C_0 e ν são, respectivamente, o coeficiente de difusão, a solubilidade da espécie eletroativa da solução e a viscosidade cinemática da solução ($1,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), e ω é a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm.

A constante B da Equação 10, sendo representada pela fórmula $(0,20 n F A D_0^{2/3} C_0 \nu^{1/6})$ foi obtido a partir do coeficiente angular da reta, resultou no valor de $3,27 \times 10^{-6} \text{ A rpm}^{-1/2}$, calculando partir da Equação 9, com $D = 1,32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O gráfico de i_d^{-1} versus $\omega^{-1/2}$, de acordo com a Equação 9, permite estimar o número geral de transferência de elétrons (n) para a reação eletrocatalítica de oxidação de glicerol. A Figura 23 A e B mostra o gráfico de Koutecky-Levich no potencial de 1,2 V, para o RuHCF/C. De acordo com a inclinação obtida pelo gráfico experimental referente ao número de elétrons transferidos no processo de oxidação, o número médio de elétrons transferidos no processo de oxidação de glicerol foi calculado ($n = 3,8$), sugerindo que a eletrocatalise da oxidação de glicerol pelo RuHCF/C envolve um processo de aproximadamente 4 elétrons.

Figura 23 - (A) Curvas de polarização com eletrodo rotatório RuHCF/C em tampão BR pH 1,8 em presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol Glicerol, saturado de N_2 , 10 mV s^{-1} em diferentes rotações 125 – 550 rpm. (B) gráficos de Koutecky – Levich para RuHCF/C. no potencial de 1,2V extraídos da Figura 23A.



5.3.9 Cronoamperometria

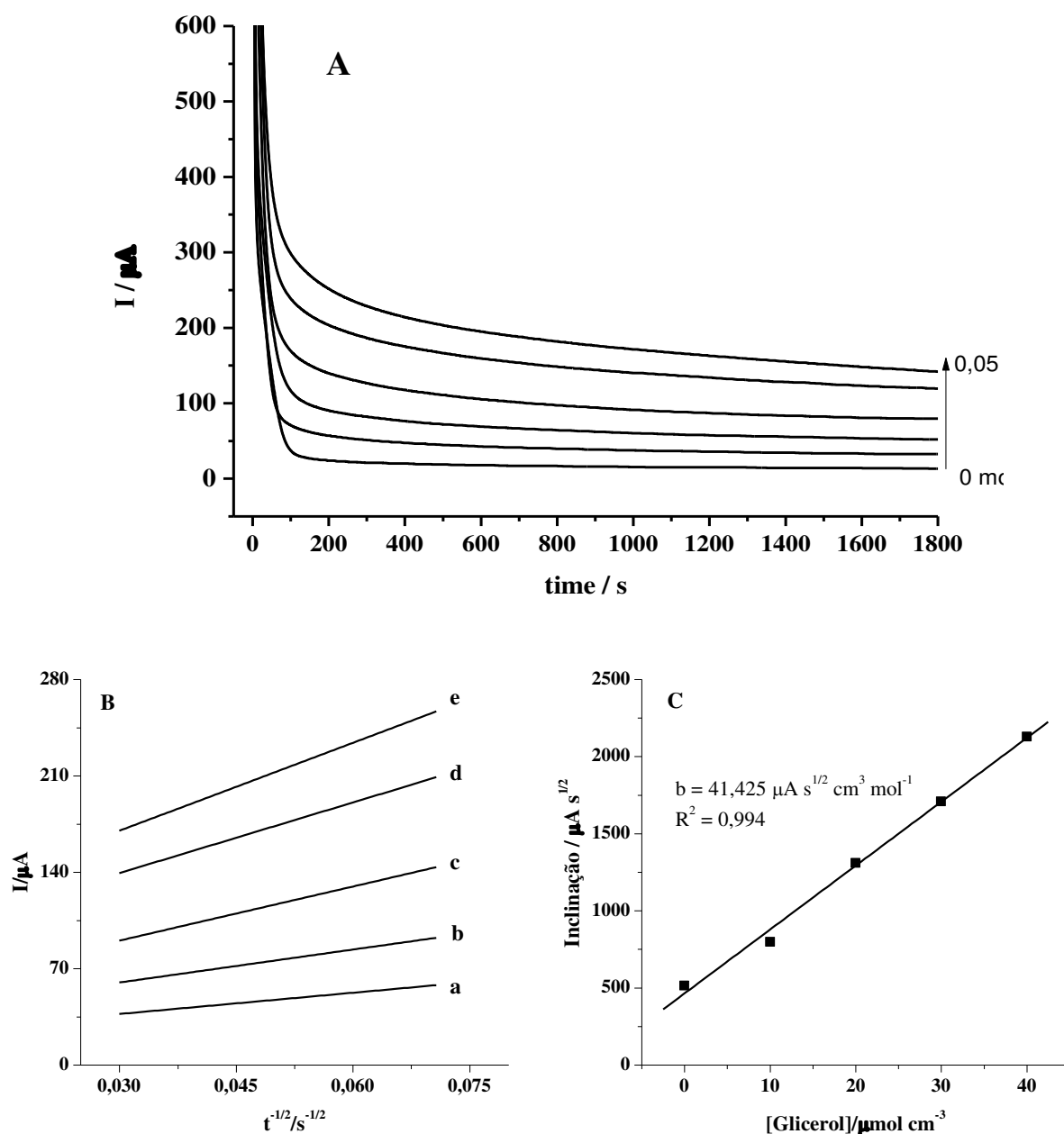
Na Figura 24 A estão representadas curvas corrente versus tempo, obtidas a um potencial fixo de 0,8 V para diferentes concentrações de glicerol. Para uma espécie eletroativa como o glicerol, com um coeficiente difusional D , a resposta de corrente sob controle difusional é descrita pela equação de Cottrell (BARD; FAULKNER, 1980):

$$I = nFAD^{1/2}c\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (11)$$

Onde D é o coeficiente difusional do glicerol ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), c é a concentração (mol cm^{-3}) do glicerol na solução, A é a área do eletrodo (cm^2) e n o número de elétrons transferidos durante o processo.

Pela equação de Cottrell pode-se observar que um gráfico I vs $t^{-1/2}$ é linear, e que a partir da inclinação deste o valor de D pode ser calculado. Gráficos deste tipo, para várias concentrações de glicerol, são mostrados na Figura 24 B, construídos com base nos resultados da Figura 24 A. As inclinações destas retas foram plotadas contra as concentrações de glicerol (Figura 24C), obtendo-se um coeficiente angular de $41.425 \mu\text{A s}^{1/2} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Com este coeficiente angular e utilizando a equação de Cottrell, calculou-se o coeficiente de difusão do glicerol, que foi de $3.48 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Figure 24. (A) Curvas cronoamperométricas do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio(III) suportado em carbono Vulcan XC-72 obtidas a um potencial fixo de 0,8 V em solução de Tampão BR pH 1,8 na presença de (a) 0; (b) 0,01; (c) 0,02; (d) 0,03; (e) 0,04; (f) 0,05 mol L⁻¹ de glicerol. (B) Gráficos de Cottrell obtidos das curvas cronoamperométricas da oxidação (a) 0,01; (b) 0,02; (c) 0,03; (d) 0,04 e (e) 0,05 mol L⁻¹ de glicerol. (C) Relação entre as inclinações das retas de Cottrell com as concentrações de glicerol.

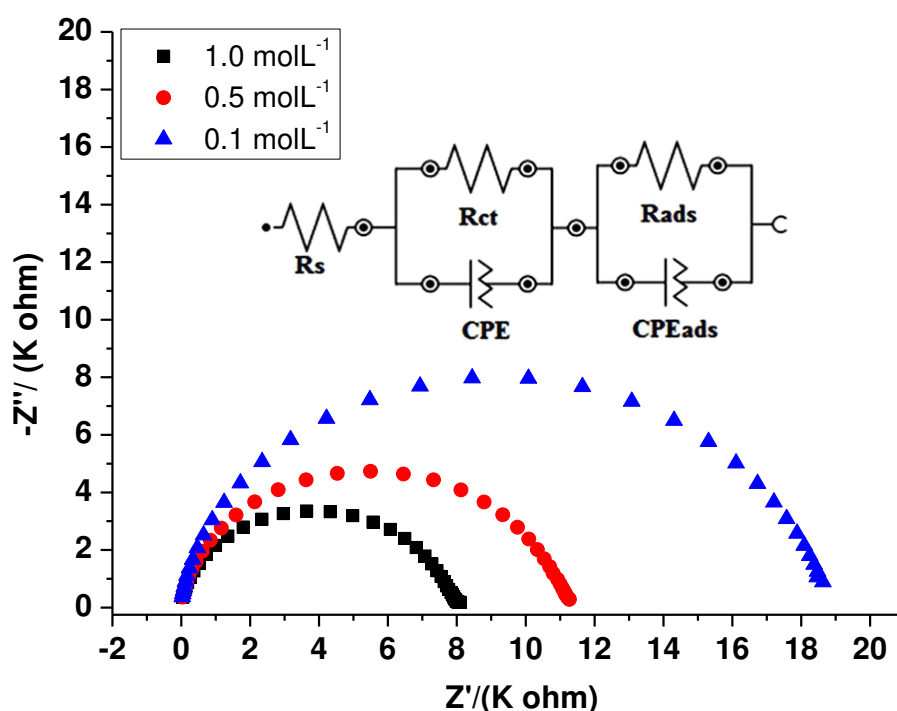


5.3.10 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta poderosa para a investigação dos processos de transporte de carga e pode fornecer informações sobre as mudanças de impedância de interface eletrodo-solução durante o processo eletroquímico. Gráficos de Nyquist registrados nas análises realizadas para oxidação de glicerol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o hexacianoferrato de rutênio suportado em carbono Vulcan XC-72 em tampão BR pH 1,8 contendo diferentes concentrações de glicerol estão representados na Figura 25.

O efeito da concentração de glicerol sobre a resposta de impedância para a oxidação de glicerol sobre o eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC-72, obtido em um potencial fixo de 0,98 V vs Ag/AgCl em tampão BR 1,8 é mostrado na Figura 25. Os semicírculos observados na são atribuídos à reação de oxidação do glicerol na superfície do eletrodo, cujo diâmetro em altas frequências representa a resistência à transferência de carga (R_{tc}). Os gráficos de Nyquist obtidos mostram que o padrão geral dos gráficos não muda, sugerindo que o mecanismo não é afetado pelo aumento da concentração de glicerol. No entanto, um comportamento oposto é observável para os valores de R_{tc} , que diminui com o aumento da concentração de glicerol, uma vez que a cinética da reação é promovida pela adsorção do glicerol na superfície do eletrodo (GUPTA, S.S, 2005).

Figura 25. Gráficos de Nyquist da oxidação do glicerol no eletrodo de CV modificado com RuHCF/C em solução aquosa de tampão BR pH 1,8 em diferentes concentrações de glicerol a 0,98 V vs Ag | AgCl | KCl sat. Figura inserida: Circuito equivalente compatível com o diagrama de Nyquist. (B) Gráficos de Nyquist em diferentes potenciais de oxidação de glicerol (a) 1,01V, (b) 0,98V, (c) 0,86V; (d) 0,80V e (e) 0,60V vs Ag/AgCl



Legendas:

R_s = eletrodo de trabalho / resistência à solução;

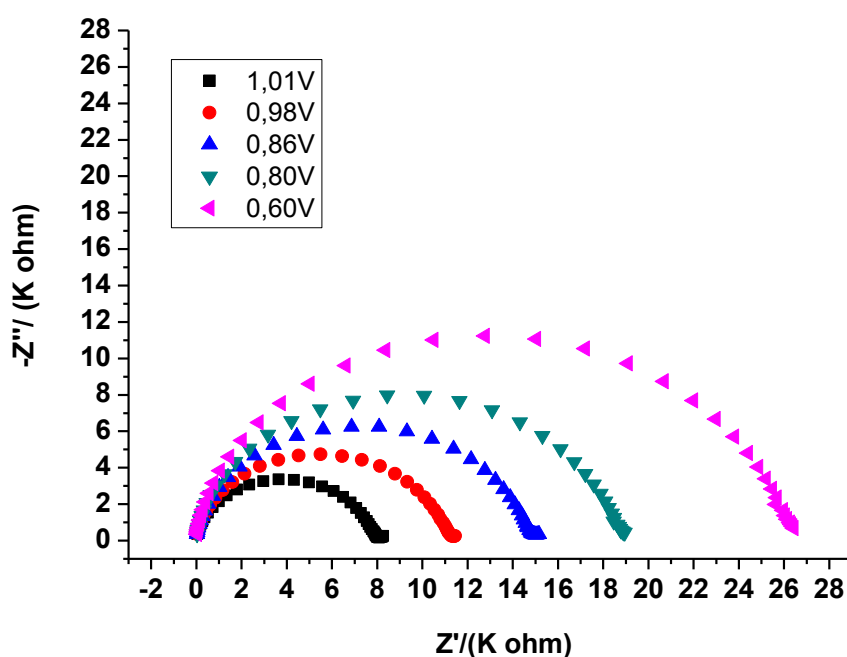
R_{ct} e CPE = Resistência e elemento de fase constante, relacionado à oxidação de Ru;

R_{ads} e CPE_{ads} = Resistência e capacitância de dupla camada associada à eletrooxidação de glicerol.

Uma vez que a magnitude do R_{ct} está relacionada à resistência envolvida na cinética de oxidação eletrocatalítica do glicerol, os gráficos de Nyquist dados na Figura 26 mostram uma diminuição nos valores de R_{ct} , extraídos do diâmetro dos semicírculos, com aumento do potencial aplicado. Esse comportamento é devido ao aumento da cinética de reação em altos potenciais. Além disso, a diminuição do R_{ct} está intimamente relacionada com o aumento da atividade catalítica para a oxidação

do glicerol, de acordo com os resultados da voltametria cíclica que mostra que o pico máximo de corrente anódica ocorre em torno de 0,98 V.

Figura 26. Gráficos de Nyquist da oxidação de glicerol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) suportado em carbono Vulcan XC-72 em solução aquosa de tampão BR pH 1,8 em diferentes potenciais formal de glicerol (a) 1,01V, (b) 0,98V, (c) 0,86V; (d) 0,80V e (e) 0,60V vs Ag/AgCl.



6 CONCLUSÃO

O eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) foi obtido de duas formas distintas: na forma de complexo metálico eletrodepositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo através de sucessivas ciclagens numa determinada faixa de potencial, e outra forma, como nanopartículas suportadas em carbono Vulcan XC-72 sintetizadas pelo método de redução por álcool. Os dois métodos apresentaram boa resposta eletroquímica frente a formação de pares redox, caracterizadas pelo perfil voltamétrico dos materiais.

As nanopartículas suportadas em carbono mantiveram as características iniciais do complexo, que por sua vez, quando submetidas a testes de estabilidade mostrou uma melhora em relação ao complexo, demonstradas através de testes de VC e EAA. O eletrodo modificado pela nanopartícula suportada em carbono mostrou-se extremamente dependente do pH da solução, de forma tal que a resposta em meio ácido (pH 1,8) pode ser observado quatro pares de picos voltamétricos bem definidos, os quais perdem definição à medida que o pH da solução aumenta.

As caracterizações físico-químicas demonstram a eficiência do método de síntese com nanopartículas de tamanho nanométrico de 3,8 nm, bem distribuídas e uniformes na superfície do eletrodo. Pela técnica de EDX foi possível observar a presença de oxigênio na composição da síntese, sendo um forte indicio que existe a presença de óxidos que justificam a eficiência catalítica do material.

O eletrodo modificado por RuHCF/C exibiu excelente atividade electrocatalítica para reação de eletro-oxidação de glicerol nas condições otimizadas com aumento significativo das correntes de oxidação comparado ao eletrodo sem modificação (CV) comprova a influência e o melhor desempenho das nanopartículas sintetizadas. Através do estudo com eletrodo de disco rotário foi possível demonstrar uma atividade catalítica com um número de aproximadamente 4 elétrons envolvidos na reação de oxidação de glicerol.

As correntes de pico referentes a oxidação do álcool exibiram um crescimento (comportamento) linear com o aumento da concentração de glicerol e pode-se determinar o coeficiente de difusão que apresentou valores próximos os já estimados em outros trabalhos. As curvas cronoamperométricas obtidas mostraram que a partir de 200 s o valor da corrente permanece praticamente constante, o que confirma a estabilidade do eletrodo proposto.

A espectroscopia de impedância mostrou que a resistência de transferência de carga da eletro-oxidação de glicerol diminui à medida que o potencial aumenta, a resistência da transferência de carga diminui com o aumento da concentração de glicerol. Este comportamento é observado, possivelmente, porque a cinética de reação é promovida pela adsorção de glicerol na superfície do eletrodo modificado.

Diante dos resultados apresentados neste estudo, e considerando a simplicidade e baixo custo de obtenção, as nanopartículas sintetizadas, apresentam-se como alternativa viável como eletrocatalisador e material anódico na reação de oxidação de glicerol para uso em Células a Combustível de Alcool Direto.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2018**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em 27/11/2018.
- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28; p. 691-698; 2011.
- ALENCAR, L. M.; MARTINS, C. A. Decorating Pt/C Nanoparticles with Ru by Wall-Jet Configuration: The Role of Coverage Degree on the Catalyst Activity for Glycerol Electrooxidation. **Electroanalysis**, v. 30, n. 9, p. 2167-2175, 2018.
- AMERICAN CYANAMID COMPANY, The chemistry of the ferrocyanides, Beacon press, New York, 1953.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119-130, 2016.
- ANTOLINI, Ermete. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 88; p.1–24; 2009.
- ARANA, J., DE LA PISCINA, P. R., LLORCA, J., SALES, J., HOMES, N.; Catalisadores Bimetálicos Suportados em Ni-Sn, Pd-Sn e Pt-Sn como Reação de Oxidação de CO. **Chem. Mater.** v. 10, p. 1333, 1998.
- ARAUJO, WILLIAM R.; PAIXAO, THIAGO R. L. C. Amperometric Detection of Ranitidine Using Glassy Carbon Modified with Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate Adapted in a Flow Injection System. **Electroanalysis**, v. 23, n. 11, p. 2549-2554, 2011.
- 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.
- BARD, A.J.; FAULKNER L.R., Electrochemical Methods: **Fundamentals and applications**, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., p.833, 2001New York, 2001.
- BELTRÁN-PRIETO, J. C.; KOLOMAZNÍK, K.; PECHA, J. A. Review of Catalytic Systems for Glycerol Oxidation: Alternatives for Waste Valorization. **Australian Journal of Chemistry**, v. 66; p. 511-521; 2013.
- BENIPAL, N.; QI, J.; GENTILE, J. C.; LI, W. Direct glycerol fuel cell with polytetrafluoroethylene (PTFE) thin film separator. **Renewable energy**, v. 105, p. 647-655, 2017.
- BENIPAL, N.; QI, JI ; LIU, QI ; LI, WENZHEN. Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.210, p.121-130, 2017.

BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J.; A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. **J. Power Sources**. 173, 891, 2007.

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.

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

BURTON, A. W. et al. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117; n. 1-2; p. 75–90; 2009.

CARDOSO, E. et al. Mutation Research / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis Acute and chronic administration of gold nanoparticles cause DNA damage in the cerebral cortex of adult rats. Mutation Research – **Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 767; p. 25–30; 2014.

CARDOSO, W. S. et al. Nickel-dimethylglyoxime complex modified graphite and carbono paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation **J Appl Electrochem**. v. 39; p.55–64; 2009.

CARVALHO, L. L.; COLMATI, F.; TANAKA, A. A. Nickel–palladium electrocatalysts for methanol, ethanol, and glycerol oxidation reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 16118-16126, 2017.

CASELLA, I.G.; CATALDI, T.R.I.; SALVI, A.M.; DESIMONI, E. Electrocatalytic oxidation and liquid chromatographic detection of aliphatic alcohols at nickel based glassy carbono modified electrode. **Analytical Chemistry**. v. 65; p. 3143-3150; 1993.

CATALDI, T. R. I.; CENTONZE, D.; GUERRIERI, A.; Study of cobalto-based surface modified glassy carbon eletrode: eletrocatalytic oxidation of sugars and alditols. **Electroanalysis**, v.07; p.305-311; 1995.

CATALDI, T. R. I.; SALVI, A. M.; CENTONZE, D.; SABBATINI, L.; Voltammetric and XPS investigations of polynuclear ruthenium-containing cyanometallate film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.406; p. 91-99; 1996.

CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E. On the ability of ruthenium to stabilize polynuclear hexacyanometallate film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.458; p.149-154; 1998.

CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E.; BIANCHINI, A. Electrocatalysis and Amperometric Detection at a Ruthenium-Modified Indium-Hexacyanoferrate Film Electrode. **Electroanalysis**. v.10; p.1163; 1998.

CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E.; BIANCHINI, A. Enhanced stability and electrocatalytic activity of a ruthenium-modified cobalt–hexacyanoferrate film electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 471; p.42–47; 1999.

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.

CHEN, S.-M.; LU, M.-F.; LIN, K.-C.; J. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 579; p.163–174; 2005.

CHEN, S.-M.; SONG, J.-L.; “Preparation and Characterization of mixed-valent of ruthenium oxide/hexacyanoferrate/silicomolybdate Hybrid Films. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v.599; p.41; 2007.

CHEUNG, K. C.; WONG, W. L.; MA, D. L.; LAI, T. S.; WONG, K. Y. Transition metal complexes as electrocatalysts-development and applications in electro-oxidation reactions. **Coordination chemistry reviews**, v. 251, n. 17-20, p. 2367-2385, 2007.

CHOOKAEW, T.; PRASERTSAN, P.; REN, Z. J. Two-stage conversion of crude glycerol to energy using dark fermentation linked with microbial fuel cell or microbial electrolysis cell. **New Biotechnology**, v. 31; n. 2; p. 179-184; 2014.

CIRIMINA, R.; PINA, C. D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding glycerol Market. **European Journal of lipid. Science and tecnology**. v.116; p.1432-1439; 2014.

COSTA, W. M. et al. Electrochemical Behavior of Ruthenium-Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode and Catalytic Activity towards Ethanol Electrooxidation **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24; p.651-656; 2013.

COSTA, W. M. et al. Hydrazine oxidation catalyzed by ruthenium hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.40; p. 375-382; 2010.

D'AGOSTINO, A. T. Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**. v. 262; n. 2; p. 269–275; 1992.

DAIMON H, KUROBE Y. Size reduction of PtRu catalyst particle deposited on carbon support by addition of non-metallic elements. **Catal Today** 111(3–4), p.182–187, 2006.

DASH, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Nanoflowers of PdRu on PEDOT for electrooxidation of glycerol and its analysis. **Electrochimica Acta**, v. 180, p. 339-352, 2015.

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

DIAS, I. A. R. B.; COSTA, W. M.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MARQUES, A. L. B. Ruthenium Hexacyanoferrate (III) Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Captopril.. **Electroanalysis**. v. 28; p.1 – 8; 2016.

DICKINSON, A. J., CARRETTE, L. P. L., COLLINS, J. A., FRIEDRICH, K. A., DIFIGLIO, C. Oil, economic growth and strategic petroleum stocks. **Energy Strategy Reviews**, v. 5; p. 48-58; 2014.

DIPTI, S. S.; CHUNG, I.-C.; CHUNG, W. S.; Catalytic activity of carbon nanotubes (CNTs) and Vulcan XC-72(VCB) carbon supported Ni catalysts for direct methanol fuel cells. **Metals and Materials International**. 13, 417, 2007.

DONG, S.; JIN, J. Molybdenum hexacyanoferrate film modified electrodes. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v.256,p.193-198; 1988.

DROUET, S.; CREUS, J.; COLLIERE, V.; AMIENS, C.; GARCIA-ANTON, J.; SALA, X.; PHILIPPOT, K. A porous Ru nanomaterial as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction under acidic and neutral conditions. *Chemical Communications*, v. 53, p. 11713-11716, 2017.

EISHAFEI, A.A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 471; p. 89; 1999.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society reviews**, v. 35; p. 209–217; 2006.

FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 295-301, 2012.

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

FUJIWARA, N., YASUDA, K., IOROI, T., SIROMA, Z., MIYAZAKI, Y.; Preparation of platinum–ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 4079-4084, 2002.

GARCIA, A. C.; KOLB, M. J.; SANCHEZ, C. V. N.; VOS, J., BIRDJA, Y. Y., KWON, Y.; KOPER, M. T. Strong impact of platinum surface structure on primary and secondary alcohol oxidation during electro-oxidation of glycerol. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 7, p. 4491-4500, 2016.

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

GOLABI, S.M.; ZARE H. R., M. HAMZERHLOO. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a pyrocatechol violet žPCV/ chemically modified electrode. **Microchemical Journal**. v. 69; p.111-121; 2001.

GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: self-inhibition and concentration effects. *Journal of catalysis*, v. 301, p. 154-161, 2013.

GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 2, p. 96, 2011.

GOMES, J.F.; MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA,G.A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 154-161, 2013.

GONÇALVES, R. S.; TRIACA, W. E.; RABOCKAI, T. The Potentiodynamic Electrooxidation of Glycerol on Platinized Platinum Electrodes. **Analytical Letters**, v. 18, p. 957-973, 1985.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; FLETCHER, D.; ROBINSON, J. **"Instrumental Methods in Electrochemistry"**, Ellis Horwood Limited, Chichester. 1985.

GUHA, A.; LU, W.; ZAWODZINSKI, J. R. A.; SCHIRALDI, D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. **Carbon**, v. 45; p.1506-1517, 2007;

GUO, S.; LIU, Q.; SUN, J.; JIN, H. A review on the utilization of hybrid renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 1121-1147, 2018.

HABIBI, ESMAEIL; RAZMI, HABIB. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**. 37, 16800-16809, 2012.

HAN DM, GUO ZP, ZHAO ZW, ZENG R, MENG YZ, SHU D, LIU HK. Polyoxometallate-stabilized Pt–Ru catalysts on multiwalled carbon nanotubes: influence of preparation conditions on the performance of direct methanol fuel cells. **J Power Sources**. 184(2), p.361–369, 2008.

HARISH S, BARANTON S, COUTANCEAU C, JOSEPH J. Microwave assisted polyol method for the preparation of Pt/C, Ru/C and PtRu/C nanoparticles and its application in electrooxidation of metanol. **J Power Sources**. v. 39, p.214:33, 2012.

HE, Q. S.; MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63-76, 2017.

HILLS, C. W., MACK, N. H., NUZZO, R. G.; Precursor effects in PtRu electrocatalysts as a direct methanol fuel cell anode. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 2626-2636, 2003.

HINDELEH, A. M.; JOHNSON, D. J. Empirical Estimation of Scherrer Parameters for the Evaluation of True Crystallite Size in Fibrous Polymers. **Polymer**. v. 21; p. 929–935; 1980.

HOSSEINI, M. G.; ZARDARI, P. Electrocatalytic study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt–Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 223-231, 2015.

HU, ING-FENG; KARWEIK, DALE H., KUWANA, Theodore. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v.188; p.59-72; 1985.

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

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

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

JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1129-1132, 2010.

JOSHI, G.; PANDEY, J. K.; RANA, S.; RAWAT, D. S. Challenges and opportunities for the application of biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 850-866, 2017.

KAHYAOGLU, A.,B. BEDEN and C. LAMY. Oxydation electrocatalytique du glycerol sur electrodes d'or et de platine en milieu aqueux. **Electrochimica Acta**, v 29 n. 10, p. 1489-1492,1984.

KAMARUDIN, S.K. ACHMADA, F. DAUD, W.R.W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. **International journal of hydrogen energy**. v. 34; p. 6902 – 6916; 2009.

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

KASEM, K.; STELDT, F. R.; MILLER, T.J.; ZIMMERMAN, A.N. **Microp. Mesop. Mater**, v.66, p.133; 2003.

KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited: the $\nu(\text{CN})$ Infrared and Raman Spectroscopy of Prussian Blue and its Analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42; p. 2006–2014; 2011.

KIM H.J., S.M. CHOI, S. GREEN, G.A. TOMPSETT, S.H. LEE, G.W. HUBER, W.B. KIM. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.101; p.366–375; 2011.

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.

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

KULESZA, P.J.; JEDRAL, T.; GALUS, Z. Switching between solid-state electroactivity, coupled with ionic conductivity, and semiconducting or dielectric properties in dry mixed-metal hexacyanoferrate powders. **Electrochem. Acta**, v.34; p.851; 1989.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. T. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, n. 7, p. 1176-1185, 2011.

LEE K-S, PARK H-Y, CHO Y-H, PARK I-S, YOO SJ, SUNGY-E. Modified polyol synthesis of PtRu/C for high metal loading and effect of post-treatment. **J Power Sources** 195(4), p.1031–1037, 2010.

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

LERTTHAHAN, P.; YONGPRAPAT, S.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electro-oxidation in an alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 9202-9209, 2017.

LI QIANG, PU XIAO-YUN. Measuring the diffusion coefficient of liquids by capillary imaging method: equivalent refractive index method. *Acta Phys. Sin*, v. 62, n. 9: 094206, 2013.

LI, N.; XIA, W. Y.; XU, C. W.; CHEN, S. Pt/C and Pd/C catalysts promoted by Au for glycerol and CO electrooxidation in alkaline medium. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 5, p. 725-733, 2017.

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, M.S.; JAN, B.I. Determination of hydrogen peroxide by utilizing a cobalt(II)hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode as a chemical sensor **Electroanalysis**, v.9; p.340-344; 1997.

LIU ZL, LEE JY, CHEN WX, HAN M, GAN LM. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles. **Langmuir**, v.20(1), p.181–187, 2004.

LIU, J.; CHOI, H. J.; MENG, L. A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2018.

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.

LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S.; de OLIVEIRA, A. B.; BECK, J.; KUBOTA, L. T. Development of a voltammetric sensor for catechol in nanomolar levels using a modified electrode with Cu(phen)₂(TCNQ)₂ and PLL. *Sensors and Actuators B*, v. 117, n. 1, p. 274- 281, set. 2006.

MALIK, M.A.; Kulesza, P.J. Preparation and characterization of Ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes. **Electroanalysis**. v.8; p.113-116; 1996.

MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E. Thermal-Induced Changes in Molecular Magnets Based on Prussian Blue Analogues. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 110; n. 14; p. 7296–7303; 2006.

MASTRAGOTINO, M.; MOSSIROLI, A.; SOAVL F.; Carbon supports for electrodeposited Pt-Ru catalysts for DMFCs. **Journal of the Electrochemical**, v. 151, p. 1919-1924, 2004.

MELLE, G. B.; MACHADO, E. G.; MASCARO, L. H.; SITTA, E. Effect of mass transport on the glycerol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 972-979, **2018**.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018.

NARAYANAN, S.S.; SCHOLZ, F. A Comparative Study of the Electrocatalytic Activities of Some Metal Hexacyanoferrates for the Oxidation of Hydrazine. **Electroanalysis**. v.11; p.465-469; 1999.

NAVARRO, M.; DE GIOVANI, W. F.; ROMERO, J. R. Electrocatalytic oxidation of alcohols and diols using polypyridyl complexes of ruthenium. Effect of the redox potential on selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 135, p. 249-256, 1998.

NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue **Journal Electrochem. Soc.**; 125 886; 1978.

NILSSON, Anders; PETTERSSON, Lars GM; NØRSKOV, Jens K. Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces. Capítulo 6 In____; Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces. Londres. **Springer**. 2008.

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

ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 10142-10157, 2017.

OTTONI, C. A.; SILVA, S. G.; SOUZA, R. F. B.; NETO, A. O. PtAu Electrocatalyst for Glycerol Oxidation Reaction Using a ATR-FTIR/Single Direct Alkaline Glycerol/Air Cell In Situ Study. **Electrocatalysis**. v. 7; p.22–32; 2016

PADAYACHEEA, DIANDREE; GOLOVKO, V.; INGHAM, B.; MARSHALL, A. T. Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**. v.120; p.398–407; 2014.

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.

PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. Electrocatalytic oxidation of deoxyguanosine on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film **Electrochim Acta**. v. 52; p.2181–2188; 2007.

PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. FIA determination of ascorbic acid at low potential using a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified carbon electrode. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. V. 46; p.528-533; 2008.

PRADIMA, J.; KULKARNI, M. R. Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol, a by-product derived from biodiesel production. **Resource-Efficient Technologies**, 2017.

QI, J.; XIN, L.; ZHANG, Z.; SUN, K.; HE, H.; WANG, F.; LI, W. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1133-1137, 2013.

RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS JR, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154; n. 1; p. 98-10; 1995.

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 the glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. **Electrochimica Acta**. v. 39; n. 16; p. 2387-2394; 1994.

SALGADO J.R.C. et al. Characterization and performance evaluation of Pt–Ru electrocatalysts supported on different carbon materials for direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, n. 2, p. 910-920, 2013.

SCHAEFER, Hans-Eckhardt. Nanoscience: the Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine. **Springer**. Londres. 2010.

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

SCHWENGBER, C. A.; ALVES, H. J.; SCHAFFNER, R. A.; DA SILVA, F. A.; SEQUINEL, R.; BACH, V. R.; FERRACIN, R. J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259-266, 2016.

SH Aidarova, L. G.; GEDMINA, A. V.; CHELNOKOVA, I. A.; BUDNIKOV. Electrocatalytic Oxidation and Amperometric Detection of Ethanol on Graphite Electrodes Modified with a Coating Composed of Hexacyanometallates Russian **Journal of Applied Chemistry**. v.77; n.12; p. 1951-1957; 2004.

SH Aidarova, L.G.; ZIGANSHINA, S.A.; TIKHONOVA, L.N.; BUDNIKOV, G.K. Eletrocatalytic oxidation and flow injection determination of sulfur containing amino acids at graphite electrodes modified with a ruthenium hexacyanoferrate film. **J. Anal Chem**. v.58; p.144; 2003.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.

SHEN, X.; WU, S.; LIU, Y.; WANG, K.; XU, Z.; LIU, W. Morphology syntheses and properties of well-defined Prussian Blue nanocrystals by a facile solution approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, n.1, p. 188 – 195, 2009.

SHERVEDANI, Reza Karimi; ALINAJAFI-NAJAFABADI, Hossein Ali. Electrochemical Determination of Dopamine on a Glassy Carbon Electrode Modified by Using Nanostructure Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate/Ruthenium Hexacyanoferrate Thin Film. **International Journal of Electrochemistry**. Article ID 603135, 11 pages, 2011.

SHOKOUHIMEHR, M.; SOEHNLEN, E. S.; HAO, J.; GRISWOLD, M.; FLASK, C.; FAN, X.; BASILION, J. P.; BASU, S.; HUANG, S. D. Dual purpose Prussian blue nanoparticles for cellular imaging and drug delivery: a new generation of T1-weighted MRI contrast and small molecule delivery agents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 25, p. 5251 – 5259, 2010b.

SILVA, T. G.; SALLES, M.; O.; PAIXÃO, T. R. L. C. Investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína. **Quim. Nova**, v. 38; No. 1; p. 85-90; 2015.

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.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 40-49, 2011.

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. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p.648-654, 2004.

STIMMING, U.; Preparation of a PtRu/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3733-3739, 2002.

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.

SUSSUCHI, E. M.; DE LIMA, A. A.; DE GIOVANI, W. F. Synthesis and electrochemical, spectral and catalytic properties of diphosphine–polypyridyl ruthenium complexes. **Polyhedron**, v. 25, p. 1457-1463, 2006.

TAKASU, Y., FUJIWARA, T., MURAKAMI, Y., SASAKI, K., OGURI, M., ASAKI, T., SUGIMOTO, W.; Supported metals for application in fuel cells. **Electrochem. Soc**, v. 147, p. 4421-427, 2000.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, Amin et al. Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. **Applied Energy**, v. 230, p. 1347-1379, 2018.

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.

TIAN, K. et al. In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 397; p. 12–15; 2012.

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

TOMA, H. E.; ARAKI, K.; SILVA, E. Supramolecular Assembly Of A Porphyrin Bridged Dodecanuclear Ruthenium Cluster. Monatshefte für Chemie, **Austria**. v. 129; p. 975-984; 1998.

TRASATTI, S.; PETRII, A. Real surface area measurements. **Electrochemistry. International union of pure And applied chemistry**. v. 63, n. 5, p. 71 1-734, 1991.
UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Glicerquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**. v. 5; n. 1; p. 106-116; 2013.

USO DA NANOTECNOLOGIA EM RECURSOS ENERGÉTICOS. Disponível em : <https://nanomateriais.wordpress.com/> acesso em: 15 de Junho de 2018.

VALLEA, W. F., JUNCOA, G. G., PROFETIA, D.; OLIVIB, P. ; PROFETIA, L. P.R. Glycerol electrocatalytic oxidation on Pt(1-2x)Ru_xSn_xO_y/Ti electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Chemical Physics Letters**. v. 640; p.31–35; 2015.

VASQUEZ, L.O. **Fuel cell research trends**. Nova Science Publishers, Inc. Nova Yourk. 2007.

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.

VILLA, A.; DIMITRATOS, N.; CHAN-THAW, C. E.; HAMMOND, C.; PRATI, L.; GRAHAM; HUTCHINGS, J. Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. **Acc. Chem. Res.**, v. 48; p.1403–1412; 2015.

VOGEL, A. I. Análise química quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: **Livros Técnicos e Científicos- LTC**, p. 256; 2005.

WANG Z-B, LI C-Z, GU D-M, YIN G-P. Carbon riveted PtRu/C catalyst from glucose in-situ carbonization through hydrothermal method for direct methanol fuel cell. **J Power Sources**. 238, p.283–289, 2013.

WANG, Baochen; CAO, Xueqiang. Anodic oxidation of hydrazine on glassy carbon modified by macrocyclic transition metal complexes: Part 1. Cobalt protoporphyrin dimethylester modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 309; p. 147-158; 1991.

WANG, H. et al. Electrochimica Acta Ethanol oxidation activity and structure of carbon-supported Pt-modified PdSn-SnO₂ influenced by different stabilizers. **Electrochimica Acta**. v. 108; p. 833–840; 2013.

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, Z.; YIN, G.; SHI, P.; Efeitos do tratamento de ozônio do suporte de carbono no desempenho de catalisadores de Pt-Ru/C para células de combustível direto de metanol. **Carbon**, v. 44, p. 133-140, 2006.

WILBERFORCE, T.; ALASWAD, A.; PALUMBO, A.; DASSISTI, M.; OLABI, A. G. Advances in stationary and portable fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 16509-16522, 2016.

WONG, K. Y.; CHE, C. M.; ANSON, F. C. Monooxo complexes of ruthenium (V) as homogeneous redox catalysts for the electrooxidation of benzyl alcohol. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 737-741, 1987.

XU, F.; YU, J. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **USDA Agricultural Research Service – Lincoln**, Nebrask. v.104; p. 801-809; 2013.

YAN, SHAOHUI; et al. Synthesis of Au/C catalyst with high electrooxidation activity. **Electrochimica Acta**.v. 94; p.159-164; 2013.

YAN, SHAOUHUI. ZHANG, SHICHAO. LIN, YE. LIU, GUANRAO. Electrocatalytic Performance of Gold Nanoparticles Supported on Activated Carbon for Methanol Oxidation in Alkaline Solution. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 115; p. 6986 – 6993; 2011.

YAN, XIAOPING; LIU, HANFAN; YONG LIEW, KONG. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. **J. Mater. Chem.**, v.11; p.3387–339; 2001.

ZAKIL, F. A.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 841-852, 2016.

ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; CHADDERDON, D. J.; LI, W. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136, p. 29-39, 2013.

ZHANG, ZHIMING ; LI, TINGTING ; LI, YUQING ; YAN, LI ; AN, LIBAO. Preparation of free-standing Au/thiolation poly (phthalazinone ether ketone) nanofibrous membrane as a stable electrocatalyst towards glycerol oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v.209, p.271, 2018.

ZHIANI, M.; ROSTAMI, H.; MAJIDI, S.; KARAMI, K. Bis (dibenzylidene acetone) palladium (0) catalyst for glycerol oxidation in half cell and in alkaline direct glycerol fuel cell. **international journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 13, p. 5435-5441, 2013.

ZHOU, Y.; SHEN, Y. Selective electro-oxidation of glycerol over Pd and Pt@ Pd nanocubes. **Electrochemistry Communications**, v. 90, p. 106-110, 2018.

ANEXOS

ANEXO 1: PROSPECÇÃO SOBRE O TEMA PROPOSTO

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GLICEROL: PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Resumo

O significativo incremento experimentado pela indústria do biodiesel traz consigo também o aumento concomitante na quantidade do glicerol como subproduto. Neste sentido, com o intuito de evitar futuros problemas provenientes deste acúmulo, como também tornar a produção do biodiesel mais competitiva é necessário buscar soluções economicamente viáveis para o uso deste subproduto visando aplicações no Brasil ou até mesmo no mercado internacional. Neste contexto, as tendências tecnológicas relativas à oxidação de glicerol foram realizadas através do mapeamento de patentes em diferentes bancos de dados: Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO), Derwent Innovations Index e World Intellectual Property Organization (WIPO) e revelou que existe um interesse tecnológico no desenvolvimento da tecnologia bem como constatou que o número de patentes relacionadas ao uso de métodos eletroquímicos para a oxidação de glicerol ainda é pouco explorado, consistindo de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento possuindo potencial para gerar inovação.

Palavras-chave: oxidação, eletroquímica, glicerol.

1 Escopo

As pesquisas foram realizadas pelo método de busca combinada (avançada) em todas as bases escolhidas, utilizando termos característicos ao material tecnológico e ao processo, aplicando operadores booleanos e caractere de truncamento asterisco (*) este último utilizado com o objetivo de facilitar a busca, logo o termo glicer* compreende glicerol, glicerina ou gliceril e o termo catalis*, compreende as palavras catálise, catalisador ou catalisado e de truncamento para alguns casos, bem como o agrupamento dessas palavras (Tabela 1) em diferentes bancos de patentes, INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), EPO (European Patent Office), DERWENT (Derwent Innovations Index) e WIPO (World Intellectual Property Organization), considerando o número de pedidos de patentes depositados por base de dados de acordo com os termos utilizados. Refinou-se a pesquisa de modo a se obter um número considerável de patentes viáveis. Os resultados foram expressos por países, ano de publicação de depósito e classificação ou recuperação de documentos de patente. Para auxiliar a compreensão dos dados do monitoramento realizou-se pesquisa sobre publicações referentes ao objeto de estudo através da base de dados Incites (Thomson Reuters) com as

palavras-chave (“electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*). A pesquisa foi realizada no mês de setembro de 2017.

2 Resultados e discussões

A partir da análise das palavras-chave e suas combinações utilizando, em algumas delas, truncamentos, foi avaliado o quantitativo de pedido de patentes por base consultada, dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Número de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperadas nos bancos de dados mais consultados.

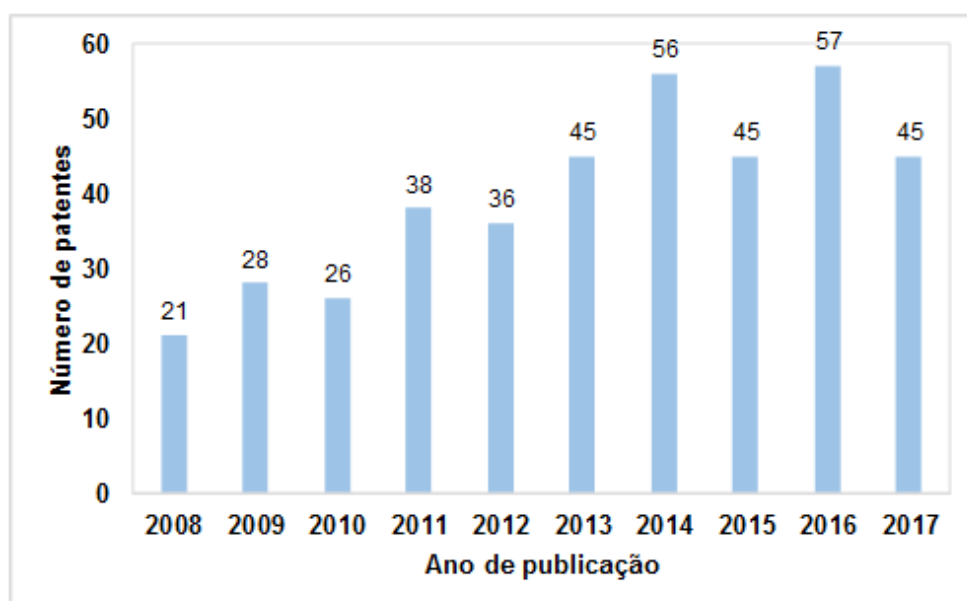
Palavras-chave		INPI	DERWENT	EPO	WIPO
oxid*	oxid*	4083	100.000	10.000	4.147.996
oxid* and catal*	oxid* and catal*	749	100.000	10.000	1.387.032
Biodiesel	Biodiesel	253	6.296	3.785	22.541
alco*	alco*	2468	100.000	10.000	2.441.753
Glicer*	Glycer*	196	100.000	4.553	790.981
oxid* and glicer*	oxid* and glycer*	0	22.652	80	552.396
eletroquimic*	electrochemic*	886	79.716	10.000	348.407
eletroquimic* and biodiesel	electrochemic* and biodiesel	0	22	2	1.009
eletroquimic* and alco*	electrochemic* and alco*	2	4.546	51	96.895
eletroquimic* and glicer*	electrochemic* and glycer*	0	473	1	25.297
eletroquimic* and catal*	electrochemic* and catal*	19	8.157	819	117.810
eletroquimic* and oxid* and glicer* and biodiesel and alco* and catal*	electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*	0	2	0	397
Total		8.656	521.864	39.291	9.909.982.541

Fonte: Autoria própria (2017)

Considerando as buscas em bases internacionais e nacional de patentes, foram encontrados grandes números de registros de documentos de patentes referentes ao tema proposto. Os documentos encontrados, não representam um total de invenções protegidas, uma vez que, existem depósitos de uma mesma invenção em vários países para garantir o direito exclusivo do inventor no mundo.

A base de busca WIPO foi a que apresentou o maior número de depósito de patentes recuperadas com os termos utilizados (9.909.982.541), seguida pela DERWENT com 521.864. Refinou-se a busca, utilizando os termos agrupados e mais direcionados ao assunto chave, e a base da WIPO apresentou 397 depósitos de patentes direcionados ao tema (Tabela 1), esses registros de patentes estão apresentados na Figura 1, com os respectivos anos de depósitos. O que pode-se observar é que os últimos cinco anos, o depósito de patentes com os termos utilizados manteve-se com um crescimento estável, essa estabilidade no número de depósito de patentes pode estar relacionada com fatores econômicos mundiais, que acarretaram na diminuição de pesquisas que envolvem a produção de biocombustíveis, principalmente biodiesel no Brasil, segundo a ANP (2017). Uma vez que o número de patentes pode refletir o desenvolvimento tecnológico, é preocupante essa variação, bem como o número limitado de pedidos ao longo dos anos, indicando a necessidade de incentivo neste campo.

Figura 1: Número de documentos recuperados na base WIPO por ano de depósito para as palavras “electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*” (Fonte: WIPO)



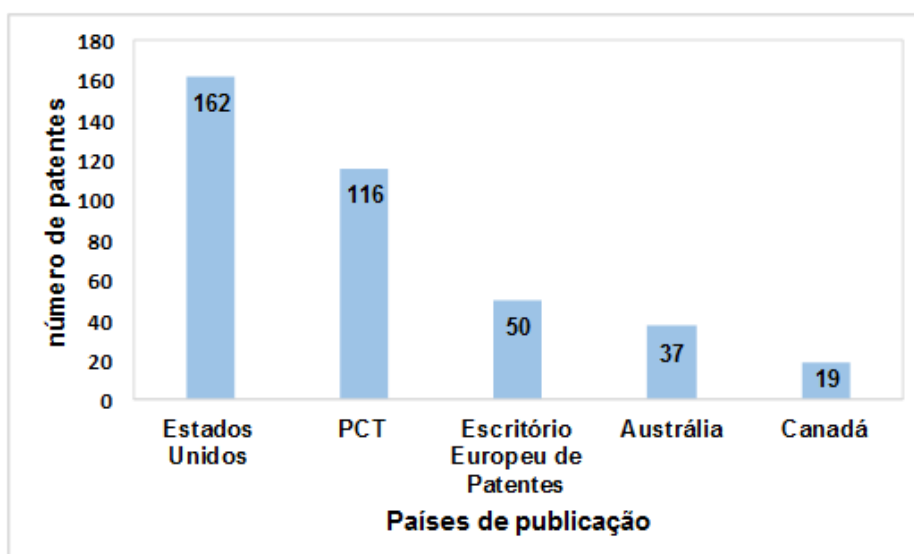
Fonte: Autoria própria (2017)

Em relação aos países que mais depositam patentes relacionadas ao tema, os maiores depositantes são os Estados Unidos, PCT, Escritório Europeu de patentes, Austrália e Canadá. Como mostra a Figura 2, obtida da WIPO. Acredita-se que esta proporção reflete uma situação real, pois os Estados Unidos é um país mundialmente reconhecido por investimentos em ciência e tecnologia, com consequente crescimento tecnológico em várias áreas do conhecimento. As

buscas realizadas na base do INPI não apresentam patentes depositadas no Brasil especificamente sobre oxidação eletroquímica de glicerol oriundo do biodiesel, algumas patentes foram encontradas, mas não diretamente relacionada ao tema, contudo há a possibilidade que os pesquisadores estejam primeiro publicando em artigos nacionais e/ou internacionais e deixando de patentear.

Os baixos números de patentes brasileiras indicam espaços para novas metodologias que envolvam sistema de oxidação eletroquímica de glicerol e o desenvolvimento de catalisadores alternativos, visto que as patentes reconhecidas utilizam de materiais a base de platina e/ou ouro que apresentam alguns inconvenientes operacionais, não cabe a esta prospecção detalhar sobre os catalisadores, apenas referenciando a este fato a necessidade do desenvolvimento de materiais ativos alternativos aos que já foram descritos enfatizando a necessidade de exploração tecnológica na área.

Figura 2 - Número de documentos recuperados na base WIPO por país depositante para as palavras “electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*” (Fonte: WIPO)



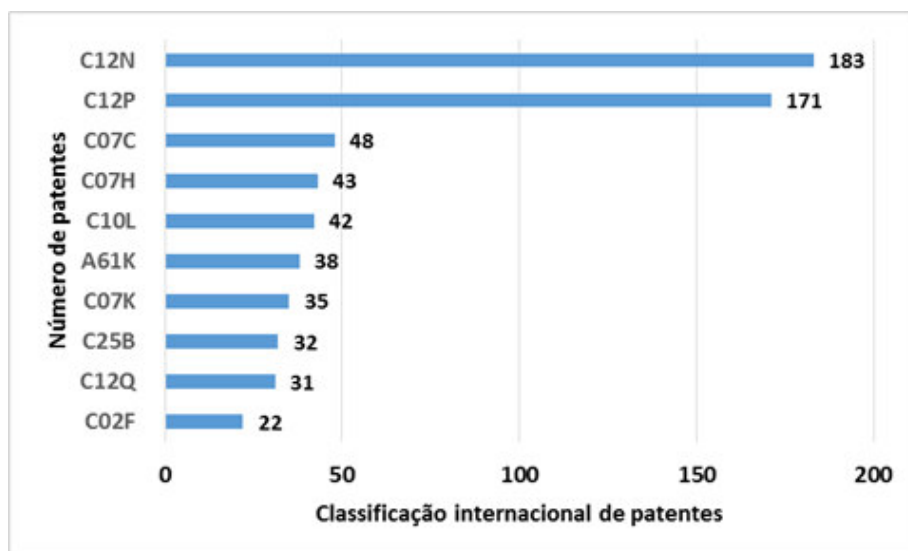
Fonte: Autoria própria (2017)

Informações relativas à classificação internacional de patentes são relevantes para a prospecção proposta, tendo em vista que são possibilidades estratégicas de posse de tecnologias e inovações de determinados países.

Na Figura 3 tem-se o número de patentes encontradas em função da Classificação Internacional de Patentes (IPC), uma ferramenta utilizada para fins de classificação ou

recuperação de documentos de patente, sendo que cada seção é identificada por uma letra maiúscula, de A a H. Através de um levantamento na base de dados de patentes da WIPO, consegue-se obter um vasto número de processos utilizando a palavra-chave glicerina. A proteção intelectual da glicer* engloba desde o desenvolvimento de catalisadores, reagentes e os processos químicos industriais. O acervo de patentes relacionados à glicerina merece destaque no processo de produção do biodiesel, uma vez que é um subproduto majoritário. Por ocasião da busca no banco de depósitos do WIPO, observou-se um maior número de patentes para a classificação Química, correspondente à letra C, e uma relativa a necessidades Humanas, letra A, a classificação A61K, que está relacionado a preparações para finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas. A subclasse em destaque para a pesquisa mediante uso dos termos truncados oxid* AND glicer* foi a C12N, demonstrando que as patentes depositadas classificam-se em sua maioria na Seção C (Química), Classe C12 (Química Orgânica), Subclasse C12N (Compostos Acíclicos ou Carboxílicos).

Figura 3: Número de documentos recuperados na base WIPO, de acordo com a classificação IPC para as palavras “electrochemic* and oxid* and glycer* and biodiesel and alco* and catal*” (Fonte: WIPO).



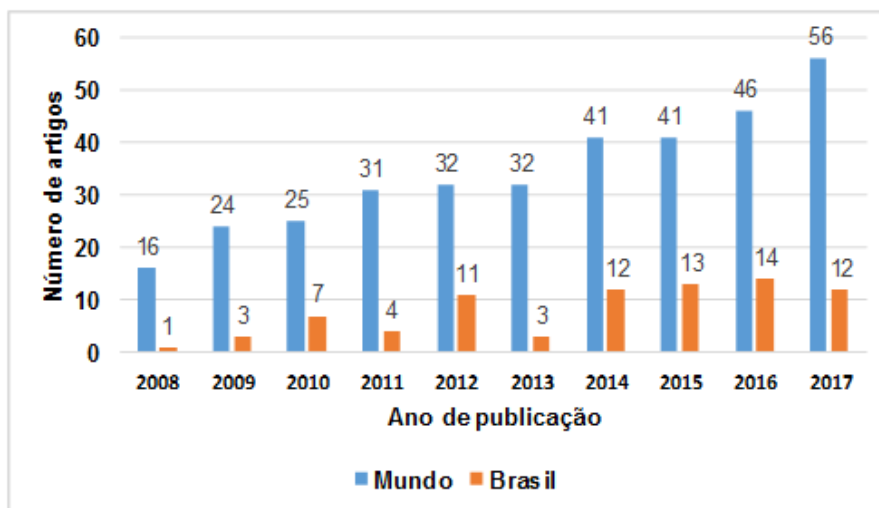
Fonte: Autoria própria (2017)

Uma avaliação dos indicadores de produção acadêmico/científico no mundo e a contribuição do Brasil foi obtida pela busca de publicações na base de dados “InCites” (base da Web of Science da Thomson Reuters). Esta é uma ferramenta online de avaliação de pesquisa personalizada que compila dados bibliográficos e de citações da Web of Science multidisciplinar de mais de 100 países. Foram utilizadas as palavras-chave “oxidation and

glycerol” e foram encontradas 30.788 publicações na modalidade “journal”. Refinou-se então a busca selecionando-se “electrochemistry and catalyst and oxidation and glycerol and biodiesel” e o número de artigos reduziu para 346 artigos. Foram considerados apenas artigos publicados entre 2008 a 2017. Observa-se o crescimento continuado e o interesse em pesquisas sobre oxidação eletroquímica de glicerol (Figura 4), principalmente na área de química onde dos 346 artigos, 221 são especificamente abordados em fontes de química.

Após a análise dos artigos publicados constata-se a importante participação e um crescimento da produção científica do Brasil na área para as publicações em periódicos indexados em bases de dados consolidadas no período de 2008 a 2017 (Figura 4). O crescimento observado indica que o esforço da comunidade acadêmico/científica na produção e divulgação do conhecimento tem contribuído para o avanço da ciência, com reflexos no desenvolvimento econômico, social e cultural do país. A avaliação deste desempenho mostra que as atividades de pesquisa e tecnologia caminham concomitantemente com o fortalecimento do Sistema Nacional de Pós-graduação do Brasil. Observa-se no mesmo período igual crescimento na formação de mestres e doutores em nossos Programas de Pós-graduação.

Figura 4 - Distribuição das publicações selecionadas na base de dados Incites (Thomson Reuters) no período de 2008-2017 no Mundo e Brasil respectivamente, Palavra-chave: “electrochemistry and catalyst and oxidation and glycerol and biodiesel”.

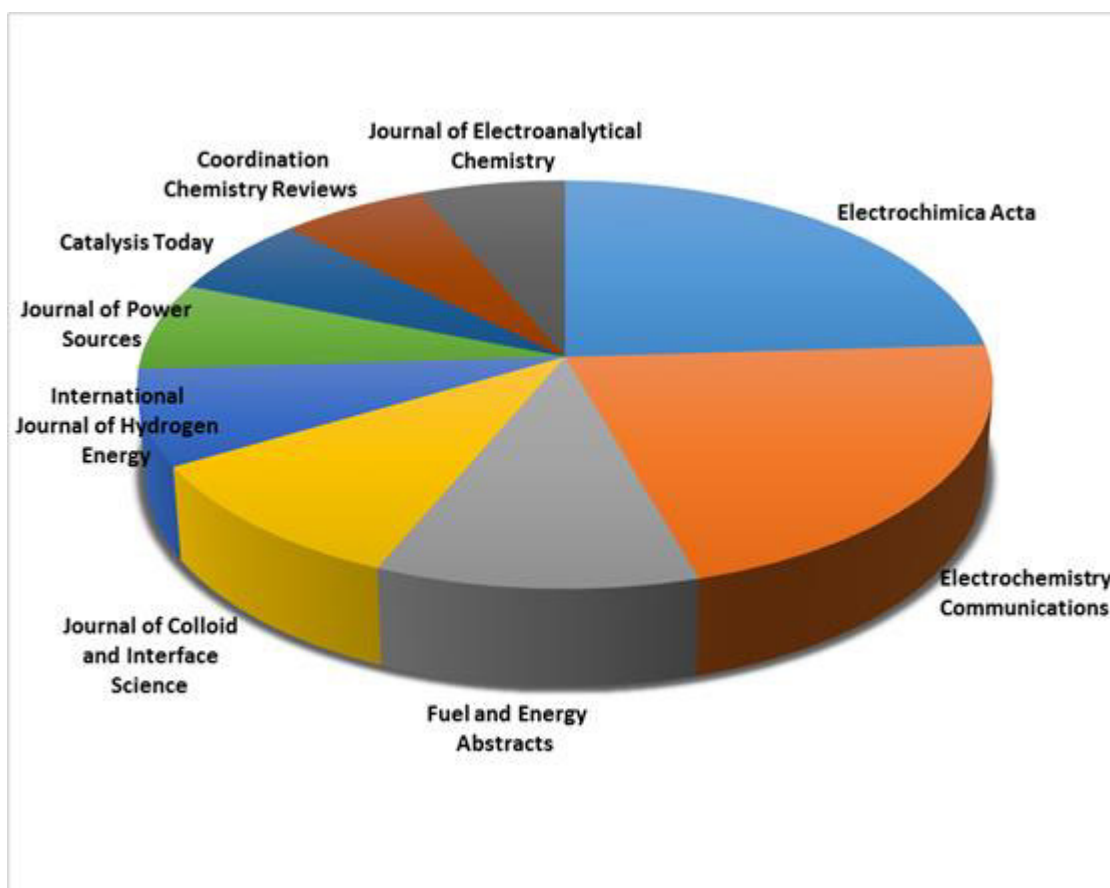


Fonte: Autoria própria (2017)

Na Figura 5 é possível verificar as revistas que mais publicam sobre o tema, sendo selecionadas apenas revistas acima de 10 publicações, onde verifica-se que a revista indexada na base de dados Web of Science (Thomson Reuters) no período de 2008-2017 que mais publicou foi a *Electrochimica Acta* com 38 artigos, seguida pela *Electrochemistry*

Communications com 34 artigos, as demais 7 revistas selecionadas ficam com publicações na casa das dezenas, sendo que as nove revistas enumeradas apresentam publicações brasileiras com alto fator de impacto, entre 2 e 3.

Figura 5: Distribuição por Revistas com maiores numeros de publicações selecionadas na base de dados Web of Science (Thomson Reuters) no período de 2008-2017.



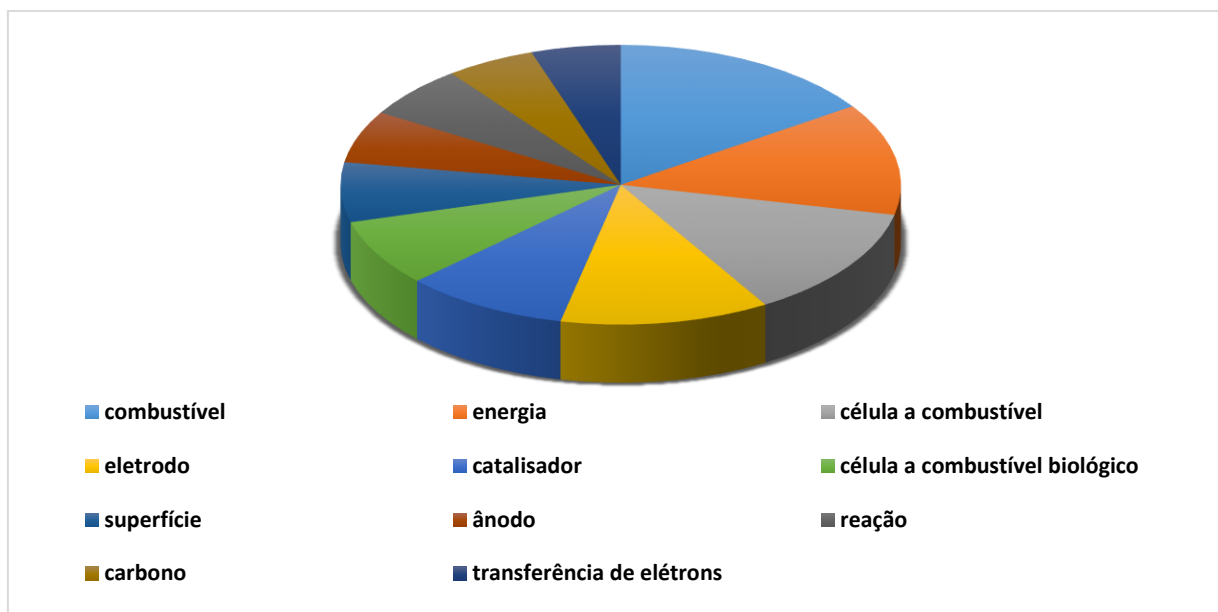
Fonte: Autoria propria (2017)

A figura 6 mostra os conteúdos de interesse que mais aparecem nos artigos analisados. Outro ponto importante a ressaltar é o foco de interesse das publicações acerca de oxidação eletroquímica de glicerol, 60% dos artigos abordam sobre síntese e uso de catalisadores para esta finalidade, 35% abordam sobre os produtos de reações da oxidação de glicerol em diferentes meios com abordagem para a obtenção de produtos com maiores valores agregados que o glicerol, e os 5% apresentam artigos com outros interesses.

Observa-se ainda que a Eletroquímica tem desempenhado papel importante na resposta aos desafios do mundo contemporâneo. Sua grande contribuição no desenvolvimento de novos materiais, novas formas de energia, estudos de superfície e de reações, etc.. tem resultado em grandes avanços no mundo cotidiano na área de células a combustível. Além das contribuições

ao estudo da termodinâmica e cinética de reações, conversão de energia, síntese e modificação de compostos químicos, ainda tem demonstrado grande aplicabilidade no desenvolvimento de novos métodos analíticos.

Figura 6: Distribuição por assuntos de interesse abordados nas publicações selecionadas na base de dados Web of Science (Thomson Reuters) no período de 2008-2017.



Fonte: Autoria própria (2017)

Considerações finais

A pesquisa a partir da prospecção tecnológica sobre o tema de interesse constatou que o número de patentes relacionadas ao uso de métodos eletroquímicos para a oxidação de glicerol ainda é pouco explorado, consistindo de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento tendo alto potencial para gerar inovação. E através da prospecção em trabalhos publicados em revistas, foi possível observar o interesse da comunidade científica especialmente na área química em dar destino ao glicerol oriundo da produção de biodiesel, através da oxidação eletroquímica por catalisadores. Dessa forma, a pesquisa por novos métodos e materiais para a oxidação de glicerol mostra-se promissora e relevante para contribuição para o avanço da ciência, com reflexos no desenvolvimento econômico, social e cultural do país.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 25 mar. 2017.

ARECHEDERRA, R. L., TREU, B. L., MINTEER, S. D. *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 156.

ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28, 691.

BELTRÁN-PRIETO, J. C., KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J. A. *Australian Journal of Chemistry*, 2013, 66, 511.

BIODIESELBR. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel-historia.htm> > acesso em: 24 set. 2017.

_____. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/valor-pago-pela-glicerina-bruta-atinge-o-ponto-mais-baixo-em-6-anos-070316.htm>. > Acesso em 06 de set de 2017.

BIOMERCADO. Disponível em: <biomercado.com.br>. Acesso em 06 de set de 2017.

BIANCHI, C.L., CANTON, P., DIMITRATOS, N., PORTA, F., PRATI, L. *Catalysis Today*. 2005, 204, 102.

CIRIMINNA, R., PAGLIARO, M. Published online. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2424, 2016.

CIRIMINNA, R., PINA, C. D., ROSSI, M., PAGLIARO, M. *European Journal of lipid. Science and tecnology*. v.116; p.1432-1439, 2014.

DERWENT. Derwent Innovations Index. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW_GeneralSearch_input.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIucG&preferencesSaved=>>. Acesso em: 05 de set 2017.

DIFIGLIO, C. *Energy Strategy Reviews*, 2014, 5, 48.

EPO. European Patent Office. Disponível em: <<http://www.epo.org/searching/free/espacenet.html>>. Acesso em: 18 de set de 2017.

GOMES, J. F; GIZ, M. J.; MARTINS, C. A.; CAMARA, G. A. *Journal of Catalysis*. 2013, 301, 154.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pPI/jsp/patentes/PatenteSearchAvancado.jsp>>. Acesso 10 de set de 2017.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Publicação Oficial Classificação Internacional de Patentes (IPC). Disponível em: <<http://inpi.gov.br>>. Acesso em: 10 de set de 2017.

KISS, A. A.; IGNAT, R. M.. *Applied Energy*. 99, p. 146-153, 2012.

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

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.

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

OTTONI, C. A.; SILVA, S. G.; SOUZA, R. F. B.; NETO, A. O. PtAu Electrocatalyst for Glycerol Oxidation Reaction Using a ATR-FTIR/Single Direct Alkaline Glycerol/Air Cell In Situ Study. *Electrocatalysis*. v. 7, p.22–32, 2016.

PINTO, B. P., MOTA, C. J. A., 2017. *Rev. Virtual Quim.* **2017**, 9(1), 135-149

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.

SCIENCE DIRECT. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em 03 de junho de 2017.

VILLA, A.; DIMITRATOS, N.; CHAN-THAW, C. E.; HAMMOND, C.; PRATI, L.; VALLEA, W. F., Juncoa, G. G., Profetia, D.; Olivib, P.; Profetia, L.P.R. Glycerol electrocatalytic oxidation on Pt(1–2x)Ru_xSn_xO_y/Ti electrodes prepared by the polymeric precursor method. *Chemical Physics Letters*. v. 640, p.31–35, 2015.

WIPO. World Intellectual Property Organization. Disponível em: <<http://www.wipo.int/portal/en/index.html>>. Acesso em 07 de maio de 2017.