

VINICIUS OGUIDO

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL COMO
FONTE DE ENERGIA ALTERNATIVA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2014

VINICIUS OGUIDO

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL COMO
FONTE DE ENERGIA ALTERNATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Ambiental – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro.

LONDRINA

2014



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná**

Campus Londrina
Coordenação de Engenharia

Ambiental

TERMO DE APROVAÇÃO



Título da Monografia

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL COMO
FONTE DE ENERGIA ALTERNATIVA**

por

Vinícius Oguido

Monografia apresentada no dia 28 de fevereiro de 2014 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi
(UTFPR)

Prof. Dr. Alexandre Sordi
(UTFPR)

Profa. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Joseane Theodoro
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus e a toda minha família e minha namorada, por me darem apoio e me aguentarem a superar todos os momentos difíceis que tive em toda essa jornada.

Em segundo lugar, mas não menos importante, gostaria de agradecer meu orientador Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro, por quem sou muito grato, pela sua dedicação e orientação em todos os momentos, abrindo mão de seus compromissos e até de suas férias, para que este trabalho fosse realizado com êxito.

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Paraná, campus Londrina, por disponibilizar o laboratório.

Aos meus chefes de estágio, Sandra, Fernando e Audinil, pela compreensão nos momentos em que necessitei abrir mão dos serviços para que conseguisse acabar este trabalho.

À todos os meus amigos que sempre estiveram presentes no meu dia-a-dia, e tornaram vários dias cansativos em dias engraçados e cheio de histórias para contar.

Por fim, agradeço a todos, que participaram desta luta comigo, com certeza não citei todos que gostaria de agradecer, mas podem ter certeza que vocês possuem todas minhas considerações.

RESUMO

OGUIDO, V. **Utilização do glicerol como fonte de energia alternativa: caracterização eletroquímica.** p. 66. 2014. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

A necessidade energética com a evolução da população se torna algo preocupante, e com a grande quantidade de glicerol no mercado do biodiesel, foi trabalhado na eficiência energética na geração de hidrogênio com este sub produto. O trabalho tem como proposta o estudo das características eletroquímica tanto do ânodo, como do cátodo para descrever o comportamento em uma célula do tipo PEM (membrana trocadora de prótons). O cátodo utilizado foi o níquel depositado em substrato de aço inox poroso como eletrodo de difusão de gás (GDE). Foi realizado experimento em ácido sulfúrico 0,5 molar, glicerol com NaCl, mimetizando a solução do sub produto gerado na produção do biodiesel, NaOH 0,1 M, NaCl 0,86 M, e em glicerol com Na₂SO₄. O ácido sulfúrico foi utilizado pois o cátodo não entra em contato com a solução, apenas com a membrana Náfion®, representando o seu comportamento em um eletrolisador normal. O ânodo foi a platina maciça, sendo seu comportamento identificado em diversas soluções que mimetizam o glicerol gerado da produção do biodiesel. Por fim foi analisado o comportamento do cátodo prensado na membrana de Náfion®. Certas dificuldades foram encontradas na utilização do glicerol de origem do biodiesel sem mudanças em sua composição, devido a problemas com pH, cloretos e quantidades de água na solução que atrapalham na eficiência da célula PEM. A utilização do Níquel no substrato apresentou-se eficiente em relação ao substrato de Aço Inox sem depósito, apresentando uma corrente mais elevada para potenciais mais baixos. Constatou-se por voltametria cíclica e curva de polarização as influências que cada característica citada acima interfere.

Palavras-chave: Eletroquímica, voltametria cíclica, glicerol, cátodo, ânodo.

ABSTRACT

OGUIDO, V. **Use of glycerol as a source of alternative energy: eletrochemical characterization.** p. 66. 2014. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014

The increasing energy demand in modern society in order to accommodate the population growth is an issue of great concern nowadays. There is a glycerol surplus currently in the market mainly from the biodiesel production as glycerol is a by-product of this process. Glycerol becomes then a suitable candidate for use in energy generation, particularly, its use as a fuel for hydrogen generation. This paper aims to study the electrochemical characteristics of both the anode and the cathode in residual glycerol media in order to achieve a description and assessment of the behavior of a PEM (proton exchange membrane) cell for electrochemical hydrogen production from glycerol. The cathode used was deposited on nickel substrate such as porous stainless steel gas diffusion electrode (GDE). Experiments were performed in 0.5 molar sulfuric acid, and glycerol/ NaCl solution, which mimics byproduct generated in the production of biodiesel, 0.1 M NaOH, 0.86 M NaCl, and glycerol with Na₂SO₄. The sulfuric acid was used in the cathode evaluation as the cathode is not in contact with the solution, only with Nafion® membrane in a normal electrolyzer. The anode was a solid platinum, with its behavior identified in various solutions that mimic the glycerol generated from biodiesel production. Finally, we analyzed the behavior of the membrane-electrode assembly (MEA) in the glycerol media. Certain difficulties were encountered in the use of glycerol from biodiesel by-product related to its composition, pH, chloride content and water content in the solution. These combined factors hinder the efficiency of the PEM fuel cell.

Keywords: Electrochemical cyclic voltammetry, glycerol, cathode, anode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: reação do biodiesel.	15
Figura 2: Caminhos da eletro oxidação do glicerol em meio ácido.	21
Figura 3: Reação de oxidação do glicerol para eletrodos de Au e Pt.....	22
Figura 4: Rotas da reação de oxidação do glicerol.	23
Figura 5: Célula PEM representativa.....	24
Figura 6: Estrutura polimérica do Náfion [®]	24
Figura 7: Eletrodos de caracterização do substrato de Aço Inox e Aço Inox com Níquel.....	28
Figura 8: Eletrodos de caracterização da Platina.	29
Figura 9: Célula de trabalho.	30
Figura 10 (a) (b): Placas de alumínio em prensa hidráulica para acoplamento da membrana.	31
Figura 11: Ponteciostato/Galvanostato.	35
Figura 12: Voltametria cíclica do Aço Inox em H ₂ SO ₄ 0,5 M.	38
Figura 13: Voltametria do Aço Inox em H ₂ SO ₄ 0,5 M + Cl ⁻ 0,01 M e em H ₂ SO ₄ 0,5 M...	39
Figura 14: Solução com Aço Inox dissolvido por ataque de Cloreto.	39
Figura 15: Deposição de níquel em H ₂ SO ₄ 0,5 M + NiCl ₂ 1 M.	40
Figura 16: Placa a esquerda com níquel, e a direita sem níquel.....	41
Figura 17: Voltamograma do substrato + Ni e do substrato.	42
Figura 18: Dissolução de Níquel na solução.	42
Figura 19: Curva de polarização do substrato + Ni e de substrato.....	43
Figura 20: Voltametria cíclica da platina em NaOH 0,1 M.	45
Figura 21: Voltametria do glicerol/NaCl e NaOH 0,1 M.	46
Figura 22: Voltametria cíclica do NaCl 0,86 M e em NaOH 0,1 M.....	48
Figura 23: Voltametria cíclica glicerol/NaCl e em NaCl 0,86 M.	49
Figura 24: Voltametria cíclica do glicerol/Na ₂ SO ₄ , glicerol/NaCl e em NaCl 0,86 M.	51
Figura 25: Curvas de polarização do glicerol/NaCl, glicerol/Na ₂ SO ₄ e em NaCl 0,86 M.	52
Figura 26: Voltametria do substrato com Náfion [®] /H ₂ SO ₄ 0,5 M e em H ₂ SO ₄ 0,5 M.	54
Figura 27: Curva de polarização em Náfion [®] /H ₂ SO ₄ 0,5 M e em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	55

Figura 28: Curva de polarização em Náfion®/H ₂ SO ₄ 0,5 M e em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	56
Figura 29: Curva de polarização de Náfion/glicerol 83% (pH = 5,12) e em Náfion/H ₂ SO ₄ 0,5 M (pH = 0,75).....	57
Figura 30: Curva de polarização Náfion/glicerol 83% (pH = 5,12).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das placas.	27
Tabela 2: Composição da glicerina no processo de produção do biodiesel, 2012-2013.	32
Tabela 3: Composição do Glicerol.	33
Tabela 4: pH das soluções de trabalho.	34

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Biopar	Bioenergia do Paraná
GDE	Eletrodo de difusão de gás
MEA	Conjunto membrana-eletrodo
M	Molar
Ni	Níquel
PA	Para análise
PEM	Membrana trocadora de prótons
Pt	Platina
pH	Potencial hidrogeniônico
REDOX	Redução e Oxidação
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
REO	Reação de evolução de oxigênio
REH	Eletrodo reversível de hidrogênio
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVOS GERAIS	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 FONTES DE ENERGIA ALTERNATIVA: O BIODIESEL.....	14
3.2 PROCESSO ETÍLICO E METÍLICO PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	15
3.3 GLICEROL	16
3.4 VIAS ALTERNATIVAS DE ELETROXIDAÇÃO DE ALCOÓIS	19
3.5 PROBLEMAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA NA ELETROXIDAÇÃO	20
3.6 ELETROXIDAÇÃO PARCIAL E QUEBRA DA LIGAÇÃO C-C	21
3.7 ELETROLISADORES PRÁTICOS E ESTRUTURA DA CÉLULA PEM.....	23
3.7.1 Membrana de Náfion®.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 SUBSTRATOS ELETRÓDICOS.....	27
4.2 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE AÇO INOX E AÇO INOX COM NÍQUEL.....	27
4.3 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA PLATINA	28
4.4 ELETRODEPOSIÇÕES DE NÍQUEL	29
4.5 PREPARO DA CÉLULA UNITÁRIA DO ELETROLISADOR	29
4.6 PREPARO CONJUNTO ELETRODO/MEMBRANA	30
4.7 SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	31
4.7.1 Glicerol.....	32
4.7.2 NaOH 0,1 M E H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	33
4.7.3 pH das soluções de trabalho	34
4.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 SUBSTRATOS ELETRÓDICOS.....	37

5.2 DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL	40
5.3 CATODO COM NÍQUEL DEPOSITADO (CURVA DE POLARIZAÇÃO)	43
5.4 COMPORTAMENTO DO ÂNODO.....	44
5.5 EFEITOS DO GLICEROL.....	49
5.6 INIBIÇÃO DA OXIDAÇÃO PELA PRESENÇA DE CLORETO	50
5.7 COMPORTAMENTO DO CÁTODO COM NÁFION®	52
6. CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel no Paraná nunca alcançou escala comercial, pelo menos nas décadas de 1980/90. Por outro lado, o Paraná se manteve entre os Estados brasileiros pioneiros no processo de desenvolvimento tecnológico voltado à produção e ao uso de biodiesel, desenvolvendo pesquisas para a utilização do biodiesel no Estado (GARCIA, et al. 2012).

Caminhões e ônibus no Brasil rodam desde 2008 com uma porcentagem de biodiesel feito com óleos vegetais ou gordura animal adicionado ao tradicional diesel de petróleo. No início eram 2% e a partir de 2010 a presença do combustível renovável subiu para 5%. Com o crescimento da produção, aparece um problema, a abundância do glicerol, resultante da produção de biodiesel (VASCONCELOS, 2012).

Assim, para aumentar a competição de biodiesel no mercado nacional é necessária a redução de custos agregando valor aos subprodutos gerados, como o glicerol. O glicerol é uma matéria-prima abundante com baixo custo, possuindo um potencial químico para o desenvolvimento de produtos com valor econômico.

Atualmente, o glicerol é utilizado normalmente para uso em cosméticos, alimentício, aplicação farmacêutica e outros. Portanto, este trabalho tem como tema a transformação eletroquímica do glicerol para produção de compostos de maior valor comercial, dentre os quais o hidrogênio de elevada pureza e de alto valor como fonte energética alternativa.

O trabalho é de suma importância para identificação do desempenho de um eletrolisador, com um ânodo específico, sendo analisada, levando em consideração a produção de hidrogênio em termos de consumo de glicerol e energia elétrica viabilizar economicamente a reforma eletroquímica do glicerol.

A escolha pelo tema foi motivada pela atual preocupação mundial com a grande quantidade de glicerol liberado na produção do biodiesel, com custos para a empresa produtora e com a necessidade de um processo alternativo para aumentar o valor econômico do glicerol.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Estabelecer com fundamentação teórica a adequação de catalisadores de nano partículas de níquel disperso para a eletro oxidação do glicerol, pela identificação de potenciais ótimos para geração de hidrogênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma solução padrão, de propriedades controladas e bem definidas, que mimetizam as características da solução residual da produção de biodiesel, conforme obtidas da revisão bibliográfica;
 - Identificar as características eletroquímicas, tanto do cátodo como do ânodo de trabalho;
 - Analisar o comportamento de uma célula do tipo PEM (membrana trocadora de prótons)
 - Analisar a geração de hidrogênio e transporte de prótons na membrana de Náfion®.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 FONTES DE ENERGIA ALTERNATIVA: O BIODIESEL

No Brasil, a produção do biodiesel vem crescendo consideravelmente ao longo dos anos, muitos estudos estão focados em diferentes matérias primas, por este ser uma fonte de energia alternativa e renovável. Este crescimento ocorre devido à alta do petróleo e a preocupação da instabilidade energética das fontes não renováveis e por questões ambientais.

De acordo com o Biopar, o Biodiesel é um combustível que tem por meta em sua proposta de desenvolvimento a sustentabilidade socioeconômica e ambiental. Esta questão vem de encontro à crescente preocupação mundial com o meio ambiente e com as desigualdades sociais advindas do atual modelo de desenvolvimento que se baseia no uso em larga escala de combustíveis fósseis, principalmente o petróleo.

Entre os parâmetros instituídos nas normas, encontram-se os que são provenientes da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises de óleos vegetais. Parâmetros como viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas, embora tenham origem na normatização do diesel mineral, fornecem resultados bastante esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O biodiesel foi inserido definitivamente na matriz energética brasileira a partir da criação e aprovação de seu marco regulatório, pela lei 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 14/01/2005 (BRASIL, 2005). Esta lei estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o território nacional. Dentre os estados brasileiros, o Paraná foi um dos pioneiros na utilização de biodiesel no Brasil. Em 2003 foi criado o Programa Paranaense de Bioenergia pelo Decreto 2101 de 10 de Novembro de 2003, publicado no Diário Oficial Nº 6602 de 10/11/2003 (PARANÁ, 2003), cujos objetivos são gerir e fomentar ações de pesquisa e desenvolvimento para aplicação e uso da biomassa no Estado do Paraná.

3.2 PROCESSO ETÍLICO E METÍLICO PARA PRODUÇÃO DO BODIESEL

Pelo processo de transesterificação, se obtém o biodiesel, envolvendo a reação do óleo vegetal com um álcool (metanol ou etanol), utilizando como catalisador o hidróxido de sódio ou potássio, no caso da catálise alcalina. O resultado dessa reação, apresentado na Figura 1, é um éster (biodiesel), e o seu principal subproduto é o glicerol (glicerina) (FANGRUI, 1999). A Figura 1 abaixo exemplifica uma reação de transesterificação.

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para preparação do biodiesel, no qual aparecem em maior número os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, babaçu, cevada e coco e a composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel. Óleos vegetais usados também são considerados como uma fonte promissora para obtenção do biocombustível, em função do baixo custo e por envolver reciclagem de resíduos (GERIS et al., 2007).

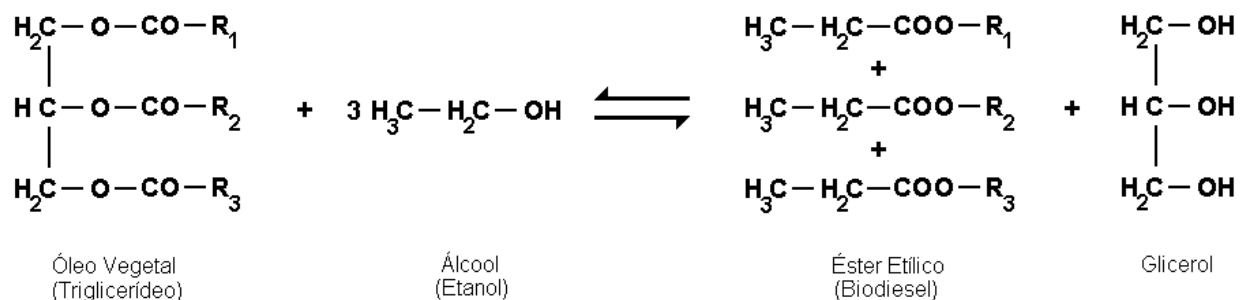


Figura 1: reação do biodiesel.

O agente transesterificante ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular, como o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) (MA; HANNA, 1999) permitindo a separação simultânea do glicerol. A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo

com baixo teor de água para levar à separação do glicerol (SCHUCHARDT et al., 1998).

3.3 GLICEROL

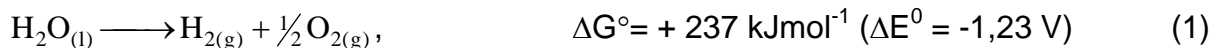
O biodiesel é o produto da transformação química do óleo vegetal ou gordura animal através de uma transesterificação, que ocorre por adição de álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (NaOH ou KOH). O produto da transesterificação é uma massa constituída por duas fases que podem ser separadas por decantação ou centrifugação. A fase mais densa é a glicerina bruta, contendo geralmente 80% de glicerol e várias impurezas (CARVALHO et al., 2013), e a menos densa é o biodiesel, igualmente impregnado de impurezas. Para cada tonelada de biodiesel, são produzidos aproximadamente 100 kg de glicerina bruta (OLIVEIRA et al., 2013).

O glicerol é utilizado em sua maioria, com produtos de baixo valor econômico, devido à falta de alternativas melhores e sua abundância, com o crescimento do biodiesel no país. Para aumentar a competição de biodiesel no mercado nacional é necessária que se reduza custos na produção do biodiesel, agregando um valor econômico mais elevado para seus subprodutos, como o glicerol.

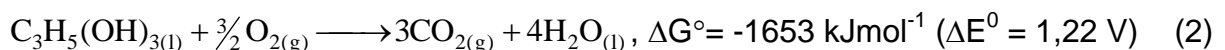
A busca por fontes alternativas de energia está se tornando um aspecto importante no cenário atual, devido à diminuição das reservas de petróleo e aumento da poluição ambiental. A produção de hidrogênio a partir da biomassa tem grande interesse devido ao potencial de aplicação em células a combustível. Com o aumento da produção de biodiesel, uma quantidade excessiva de glicerol ($C_3H_8O_3$) é esperada no mercado mundial. É, portanto um subproduto que se caracteriza pelo seu baixo custo, alta disponibilidade e por ser renovável. Um caminho promissor seria utilizar esta solução aquosa devidamente diluída para produzir hidrogênio por reforma a vapor (SHEN et al., 2006). O produto final da reforma a vapor pode ter diferentes aplicações no mercado, podendo ser utilizado em célula a combustível após separar o hidrogênio, sendo necessárias unidades de remoção de CO, incorporadas ao reformador. Os eletro catalisadores empregados nas células a

combustível devem apresentar tolerância ao CO residual, no qual reduzem bastante a eficiência da célula a combustível (VIELSTICH; LAMM; GASTEIGER, 2001). Estas impurezas são ausentes no hidrogênio, produzido pela eletrólise da água, mas se levar em consideração o alto custo para a geração do mesmo, o torna inviável se comparado ao processo de reforma a vapor do glicerol (MARSHALL; HAVERKAMP, 2008; LEVIN; CHAHINE, 2010).

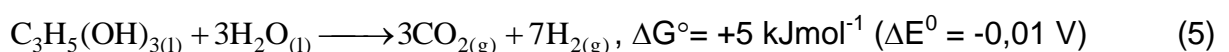
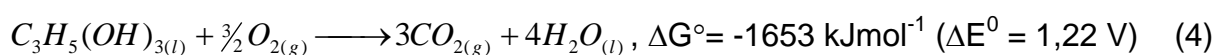
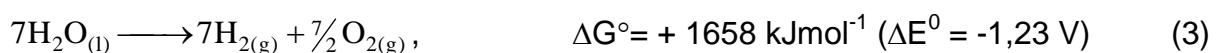
A eletrólise da água apresenta um alto custo devido à alta diferença de potencial necessária para o processo, necessitando pelo menos 1,23 V (Equação 1) para a operação do eletrolisador e podendo atingir em torno dos 1,48 V para potencial termo neutro da reação, considerando o suprimento de energia térmica. Devido aos sobre potenciais associados a perda resistiva e polarização por ativação dos eletrodos, nas operações práticas de estudo a voltagem chega a variar de 1,8 a 2,0 V. A reação de quebra da água é um processo bastante endergônico, causando uma alta diferença de potencial padrão de equilíbrio entre o cátodo (reação de desprendimento de hidrogênio – RDH, $E^0 = 0$ V) e o ânodo (reação de evolução de oxigênio – REO, $E^0 = 1,23$ V):



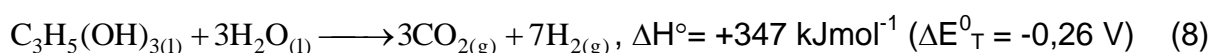
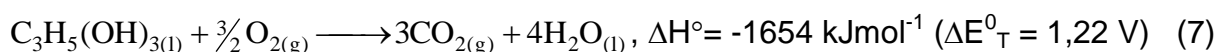
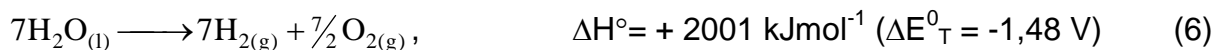
A reação de oxidação do glicerol é um processo exergônico (Equação 2).



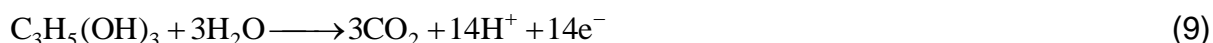
Esta reação poder ser acoplada ao processo de quebra da água, fornecendo a maior parte da energia livre necessária, aproximadamente de 99%, sendo a base energética do processo de reforma. Na situação da eletroquímica da reforma, apenas a energia livre complementar deveria ser fornecida eletricamente, ou seja, a voltagem do eletrolisador seria drasticamente reduzida (Equação 3, 4, 5):



Ao considerar o fornecimento de energia térmica para o processo na forma de energia elétrica, a diferença de potencial mínima para operação do eletrolisador de glicerol passa a ser 0,26 V, substancialmente inferior aos 1,48 V necessários para a eletrólise da água (Equação 6, 7, 8):



A produção de hidrogênio pela eletrólise do glicerol envolve a reação de desprendimento de hidrogênio no cátodo e ânodo neste caso, seria responsável pela oxidação do próprio glicerol para formar CO_2 (Equação 9):



Como analisado anteriormente, o potencial reversível do ânodo seria muito próximo ao do cátodo (REH) de forma que a principal fonte de perda de eficiência da reforma eletroquímica do glicerol seria devida aos sobre potenciais do ânodo. Em ânodos de platina lisa, o sobre potencial da reação acima fica definido pelos processos de adsorção-desidrogenação, formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo e quebra da ligação C-C. A oxidação do glicerol sobre platina começa a ser observadas na faixa de 0.4 V a 0.7 V. Pouco acima destes valores de potencial, a reação de oxidação do glicerol ocorre com maiores densidades de corrente, quando a reação pode seguir uma rota de 14 elétrons e formação de CO_2 (KWON; KOPER, 2010). Esses valores de potencial anódico indicam que a produção eletrolítica de hidrogênio pela reforma eletroquímica do glicerol é potencialmente viável. Uma vantagem desse processo em relação à reforma a vapor é que, a reforma eletroquímica sendo feita num eletrolisador utilizando uma membrana trocadora de próton (PEM) resulta em hidrogênio puro, dispensando etapas de enriquecimento de hidrogênio (reação de shift) e de purificação. Tal raciocínio se aplica igualmente aos outros álcoois, porém, no caso de eletrolisadores do tipo PEM

o glicerol é particularmente interessante, pois não provoca o inchaço da membrana observado no caso de metanol e etanol (ARECHEDERRA, 2007).

3.4 VIAS ALTERNATIVAS DE ELETROXIDAÇÃO DE ALCOÓIS

A eletro oxidação de álcoois em sistemas práticos ocorre num ânodo constituído de um substrato condutor eletrônico sobre o qual o eletro catalisador é disperso na forma de nano partículas para obtenção da maior área superficial possível a partir de uma quantidade mínima de material do catalisador (usualmente platina ou uma liga de platina com metal menos nobre em sistemas de baixas temperaturas).

O sobre potencial do ânodo está relacionado principalmente ao alto sobre potencial necessário para a eletro oxidação de monóxido de carbono sobre platina (CO é formado como intermediário adsorvido) (Vielstich, 2003; Watanabe; MOTOO; 1975b) e as perdas devido à oxidação parcial do álcool levando à formação de intermediários solúveis. A via de oxidação do álcool até CO₂ é a que produz maior rendimento em relação a produção de hidrogênio, envolvendo a transferência mais elétrons por molécula de combustível. No caso da eletro oxidação parcial do metanol, há formação de formaldeído e ácido fórmico (GASTEIGER, 1993; Watanabe; MOTOO, 1975a). No caso de polióis esse fator está em parte relacionado com a eficiência do catalisador para a etapa de quebra de ligação carbono-carbono (ALCALÁ, 2003). No caso de etanol, a baixa eficiência para a quebra da ligação C-C leva à formação de acetaldeído e o ácido acético (DE SOUZA, 2002) e no caso de glicerol, já foram identificados o gliceraldeído, os ácidos glicólico, oxálico, tartrônico, além dos ácido fórmico e acético (ROQUET, 1994; KWON; KOPER, 2010). Por fim, uma vez quebrada a ligação C-C, a formação de CO ocorre como no caso de metanol. Feliu et al (2010 apud Wieckowski; Neurock, 2011), demonstrou que as superfícies de Pt (554) e (110) promovem a quebra de ligações C-C e a formação de CO₂, mas a ainda com velocidade de reação (turnover) baixa pra aplicações práticas.

3.5 PROBLEMAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA NA ELETROOXIDAÇÃO

A platina é o melhor catalisador para eletroxidação de moléculas orgânicas pequenas devido a sua grande atividade para adsorção e desidrogenação destes compostos. Sua desvantagem está relacionada ao alto sobre potencial para oxidação de CO formado como produto da reação de desidrogenação. Esta dificuldade em oxidar CO tem sido atribuída aos altos valores de potencial necessários para formar espécies oxigenadas a partir da água (Equação 10):



Para contornar este problema, ligas bi-metálicas de Pt com metais menos nobres, principalmente Pt-Ru, têm sido estudada. A idéia é o chamado mecanismo bi-funcional, com o metal menos nobre fornecendo sítios para formação de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos. O mecanismo bi-funcional têm sido usado para explicar o desempenho de catalisadores baseados em ligas Pt-Ru, com relativo sucesso no que concerne a razão ótima Pt/Ru nestes materiais frente à eletroxidação de CO e metanol (GASTEIGER, 1993; SHUBINA, 2002). Entretanto, uma complicação adicional a este cenário vem da observação de mudanças na energia de ligação Metal-CO para sistemas bi-metálicos com relação aos metais individuais. A importância deste efeito, referido em geral como efeitos eletrônicos, foi reconhecido após trabalhos teóricos de Nørskov (HAMMER; NØRSKOV, 1995) correlacionando o centro da banda d destes metais com a energia de adsorção e suas implicações na atividade catalítica de superfícies metálicas. As previsões teóricas de Nørskov se casam perfeitamente com resultados experimentais de energia de ligação de CO adsorvido em superfícies de metais de transição (HAMMER; MORIKAWA; NØRSKOV, 1996), fornecendo assim, base teórica para discussão da relação entre propriedades morfológicas de eletrodos de metais de transição modificados e atividade catalítica (PINHEIRO, 2005 e 2006). Este mesmo efeito aparentemente substancia o efeito da presença de defeitos superficiais na atividade catalítica de superfícies metálicas: os defeitos geram átomos superficiais

com elevada atividade devido ao menor número de coordenação, o que contribui com o deslocamento do centro da banda d.

3.6 ELETROXIDAÇÃO PARCIAL E QUEBRA DA LIGAÇÃO C-C

Kwon et al (2010), observaram que o glicerol é mais facilmente oxidado sobre catalisadores de metais nobres em meio alcalino (NaOH) do que em meio ácido. Roquet et al (1994), utilizaram eletro catalisadores de Pt/C para eletro oxidação de glicerol em diferentes potenciais e pH e concluíram que a partição entre os produtos de oxidação entre aldeídos e ácidos é predominantemente função do potencial aplicado. O pH tem pouca influência na seletividade dos produtos de eletro oxidação. Estes autores propuseram que o processo de adsorção de glicerol em baixos potenciais (0,75 V vs RHE) envolve sítios de platina, que ainda não são oxidados e este pode se desorver na forma de gliceraldeído, após ser parcialmente oxidado. Por outro lado, em altos potenciais (1,30 V vs RHE), forma a superfície de oxido platina mais estáveis, tais como Pt-O. Uma molécula de oxigênio ativo agora pode interagir com a molécula de glicerol e quebras a ligação C-C, o que leva a formação de ácido fórmico e ácido glicólico. A figura 2 esquematiza a diferença as distintas rotas propostas por esses autores.

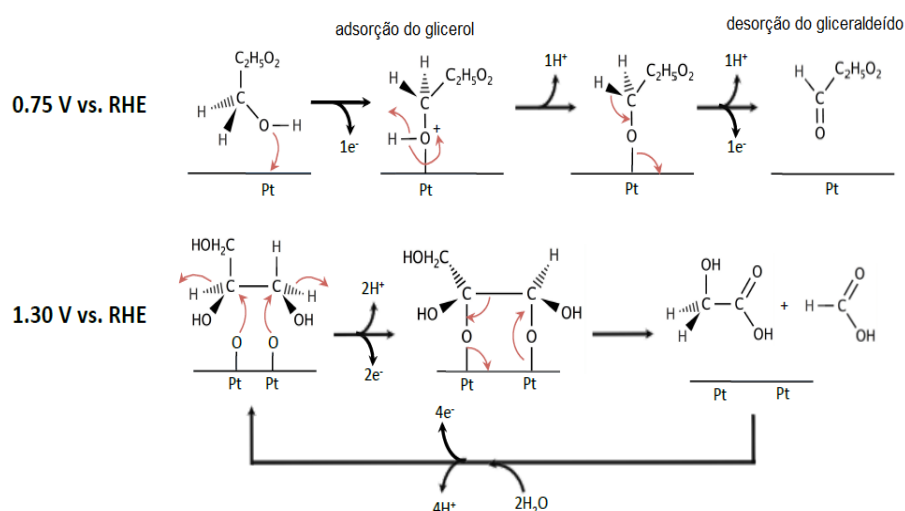


Figura 2: Caminhos da eletro oxidação do glicerol em meio ácido.

As perdas devido à oxidação parcial dos alcoóis pela formação de intermediários solúveis é um problema encontrado nas etapas iniciais no processo de eletro oxidação, particularmente nos processos associados à adsorção dissociativa (desidrogenação) e a quebra da ligação C-C nesta fase, envolvendo complexas reações acopladas.

Embora os subprodutos solúveis possam ser oxidados a CO_2 em etapas subsequentes, parte dessas espécies é perdida irreversivelmente por difusão. As propriedades morfológicas dos eletro catalisadores de platina pura dispersa, associados com a distribuição do tamanho de partículas, possuem grande influência na seletividade do catalisador por rotas mais eficientes que levam à oxidação completa (BERGAMASKI, 2006).

No caso de polióis, a maior complexidade do mecanismo de oxidação acrescenta nesse quadro a coexistência de rotas paralelas de oxidação que não envolve a quebra da ligação C-C e que levam a produtos finais muito estáveis e solúveis. Kwong e Koper (2010) identificaram algumas possíveis rotas para a oxidação de glicerol sobre platina e ouro em meio básico, baseado nos produtos detectados, reproduzidas na Figura 3.

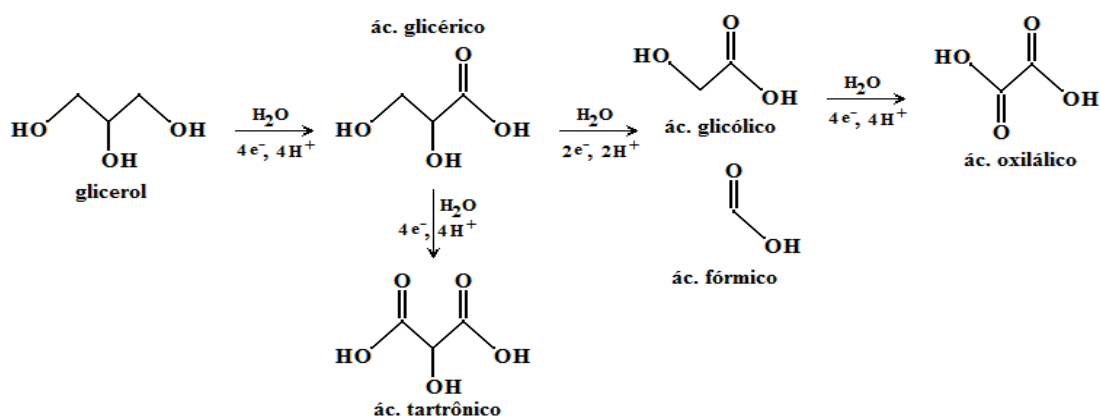


Figura 3: Reação de oxidação do glicerol para eletrodos de Au e Pt.

A oxidação até CO_2 produz maior rendimento e o favorecimento desta etapa envolve efetivamente a quebra das ligações C-C. De acordo com Okada (2013), outras rotas podem ocorrer devido à oxidação do glicerol, porém cada rota

geralmente é controlada pela gestão dos catalisadores e das condições da reação, apresentadas na Figura 4 abaixo:

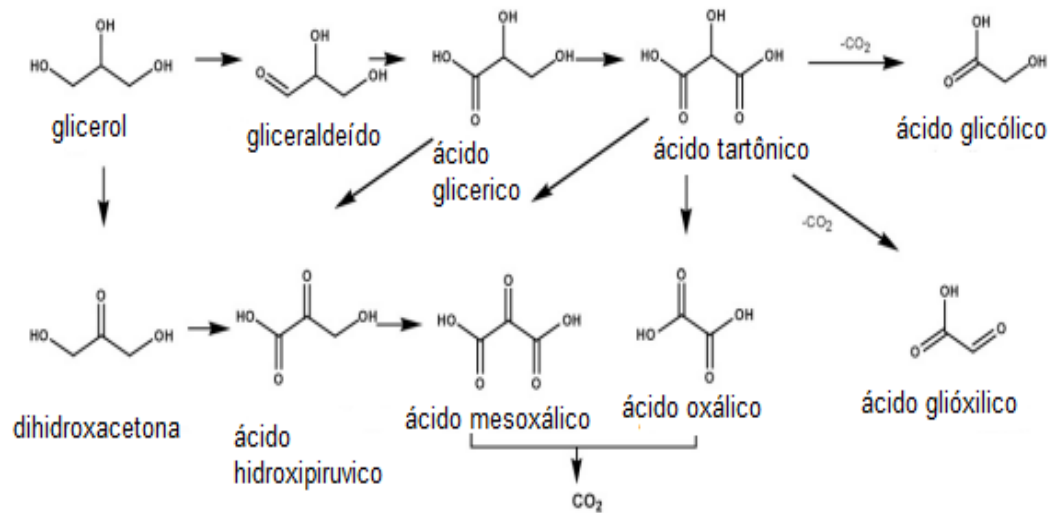


Figura 4: Rotas da reação de oxidação do glicerol.

3.7 ELETROLISADORES PRÁTICOS E ESTRUTURA DA CÉLULA PEM

Os eletrolisadores práticos para produção de hidrogênio são compostos de células unitárias com membranas trocadoras de íons separando os compartimentos do cátodo e do ânodo. Isso para evitar que os produtos dos processos de oxidação e redução se misturem. Uma das membranas com grande capacidade de troca iônica é a membrana trocadora de prótons (PEM), em particular o Nafion[®], comercializado pela DuPont. Esta membrana é capaz de suportar densidades de correntes superiores a 1 Acm^{-2} . Células unitárias que utilizam estas membranas são referidas como células PEM. (VIELSTICH et al., 2003; TICIANELLI; GOLZALEZ, 1998)

A célula PEM normalmente é manufaturada na configuração do tipo filtro prensa, e são montados sobre substratos de metal expandido, como aço inox e titânio, facilitando o escoamento dos gases produzidos. Estes eletrodos são chamados de eletrodo de difusão de gás (GDE) (VIELSTICH et al., 2003; TICIANELLI; GOLZALEZ, 1998). O desenho esquemático de uma célula unitária tipo

PEM é mostrada na Figura 5. O compartimento anódico é alimentada pela solução contendo o produto oxidável (Glicerol). O cátodo não entra em contato direto com a solução de trabalho, apenas com a membrana, sempre na presença de H⁺ apenas.

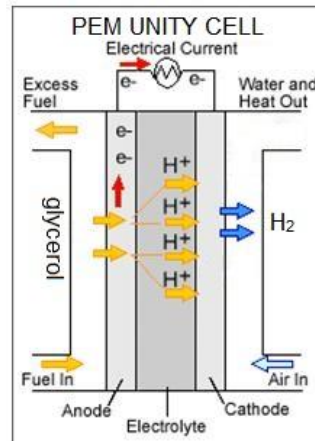


Figura 5: Célula PEM representativa.
Fonte: Adaptação da figura original (WITT, 2008).

3.7.1 Membrana de Náfion®

Membranas de Nafion® são feitas a partir de polímeros carbono-fluorados (Figura 6) (PTFE). O polímero perfluorado proporciona estabilidade química e térmica semelhante ao da resina de fluoropolímero de Teflon®. (DUPONT, 2006)

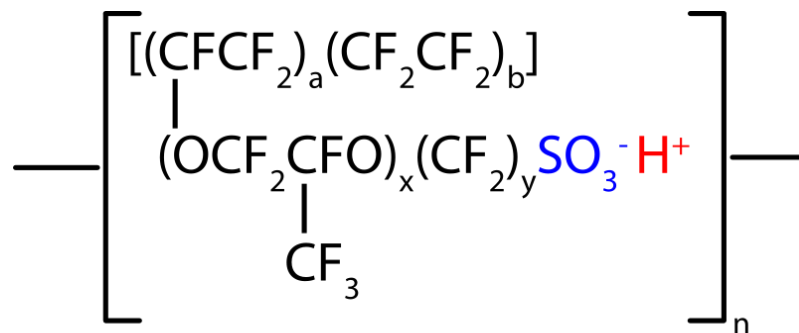


Figura 6: Estrutura polimérica do Náfion®.
Fonte: Clipart, 2014.

A condutividade protônica através da membrana de Nafion® é uma das mais importantes propriedades para aplicação nas células a combustível e eletrolisadores. A condução de prótons é obtida pela adição de grupos sulfônicos $-SO_3$ terminais, que são neutralizados por prótons como contra-íons. Estes últimos são móveis, permitindo a condução catiônica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado na Universidade Tecnologia Federal do Paraná (UTFPR), os materiais utilizados foram adquiridos na própria universidade e algumas peças foram compradas e projetadas para serem feitas em tornos. O laboratório de engenharia de materiais foi de suma importância, utilizando a prensa hidráulica.

Foram feitas as caracterizações eletroquímicas dos materiais do cátodo e do ânodo separadamente, que podem ser utilizadas para descrever o comportamento global de uma célula unitária de um eletrolisador do tipo PEM. O material do cátodo utilizado nos experimentos consistiu de níquel depositado sobre um substrato de aço inox poroso (frita), com configuração de eletrodo de difusão de gás (GDE). O comportamento do cátodo foi investigado em meio ácido sulfúrico diluído uma vez que o cátodo não entra em contato com a solução de trabalho, apenas com a membrana condutora de prótons (Nafion[®]), num eletrolisador do tipo PEM. Dessa forma, o comportamento do cátodo em ácido sulfúrico é representativo do seu comportamento em um eletrolisador real.

O material do ânodo utilizado nos experimentos foi platina maciça. A caracterização da platina deve representar bem o comportamento de ânodos de eletrolisadores práticos, que consistem em Platina depositada sobre um substrato condutor. O comportamento da platina foi investigado em diversas soluções que mimetizam o glicerol residual de plantas de Biodiesel. Dessa forma, os sobre potenciais e atividade para oxidação do glicerol desse material puderam ser avaliados no meio de interesse.

Por fim, foi investigado o comportamento do cátodo prensado à membrana de (Nafion[®]) tanto em meio ácido sulfúrico como em meio contendo glicerol para uma investigação do efeito do transporte de prótons na eficiência da célula unitária.

Nos tópicos seguintes são apresentados os detalhes de cada material utilizado, sua construção, as células eletroquímicas, equipamentos e soluções utilizadas.

4.1 SUBSTRATOS ELETRÓDICOS

Foram utilizadas fritas de aço inoxidável 316 (Upchurch Scientific, A-332X, de elevada resistência a corrosão, com área geométrica de 2,85 cm². As características gerais das fritas são mostradas na Tabela X1

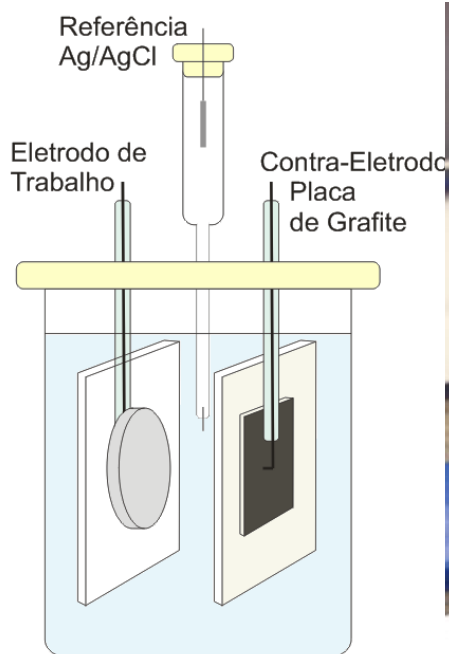
Tabela 1: Características das placas.

Característica das placas de Aço Inox	
Diâmetro	1,91 cm
Área	2,85 m ²
Espessura	1,57 mm
Tamanhos dos poros	2 micrometros
Volume Livre	141,9/micro L

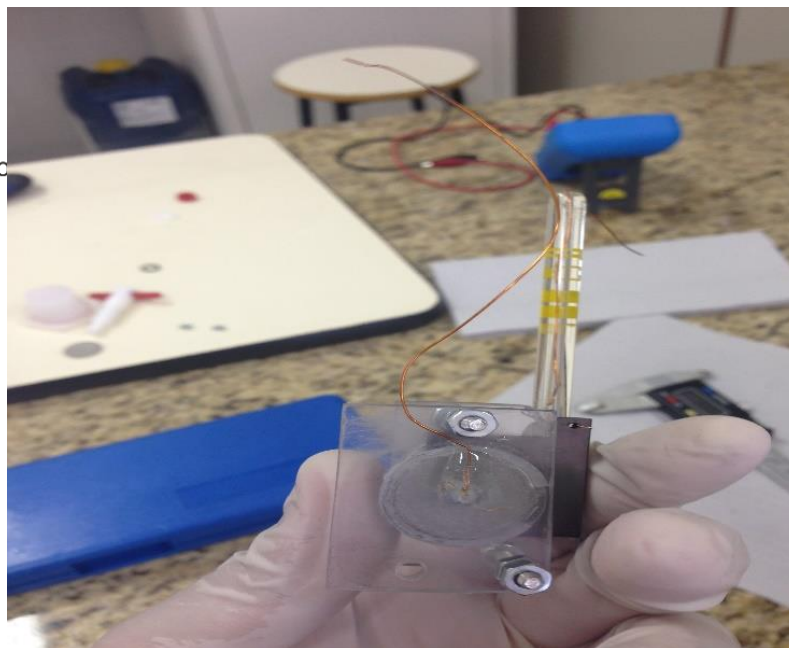
Fonte: Sítio do fabricante (www.upchurch.com).

4.2 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE AÇO INOX E AÇO INOX COM NÍQUEL

Os eletrodos utilizados na caracterização eletroquímica dos substratos de Aço Inox e Aço Inox com Níquel foram embutidos em placas de acrílico (Figura 7). Como contra-eletrodo foi utilizada uma placa de grafite também embutida em suporte de acrílico. As placas foram então montadas de forma a manter o alinhamento dos eletrodos e com a separação entre eles mantida sempre a mesmo. O eletrodo de referência consistiu de um eletrodo de Ag/AgCl. Os contatos elétricos forma feitos por fios de platina ou ouro, soldados a fios de cobre de forma que apenas o metal nobre ficasse em contato com a solução de trabalho. O desenho da célula eletroquímica e eletrodos podem ser vistos na Figura 7



(a)



(b)

Figura 7 (a) (b): Eletrodos de caracterização do substrato de Aço Inox e Aço Inox com Níquel.

4.3 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA PLATINA

Para a caracterização eletroquímica da Platina (99,99%, Johnson & Matthey) foi utilizado uma célula montada em vidro e suporte de teflon[®]. A célula possui estrutura de redes interna de Platina, podendo ser utilizada como contra eletrodo ou eletrodo de trabalho. Antes dos experimentos, foi borbulhado Nitrogênio (99,999%, Linde) por 15 minutos, para eliminar todo o Oxigênio presente na solução. Esse procedimento é necessário pois a Platina é bastante ativa para a reação de redução de oxigênio que pode interferir na caracterização eletroquímica. O desenho da célula eletroquímica e eletrodos para esses experimentos podem ser vistos na Figura 8.

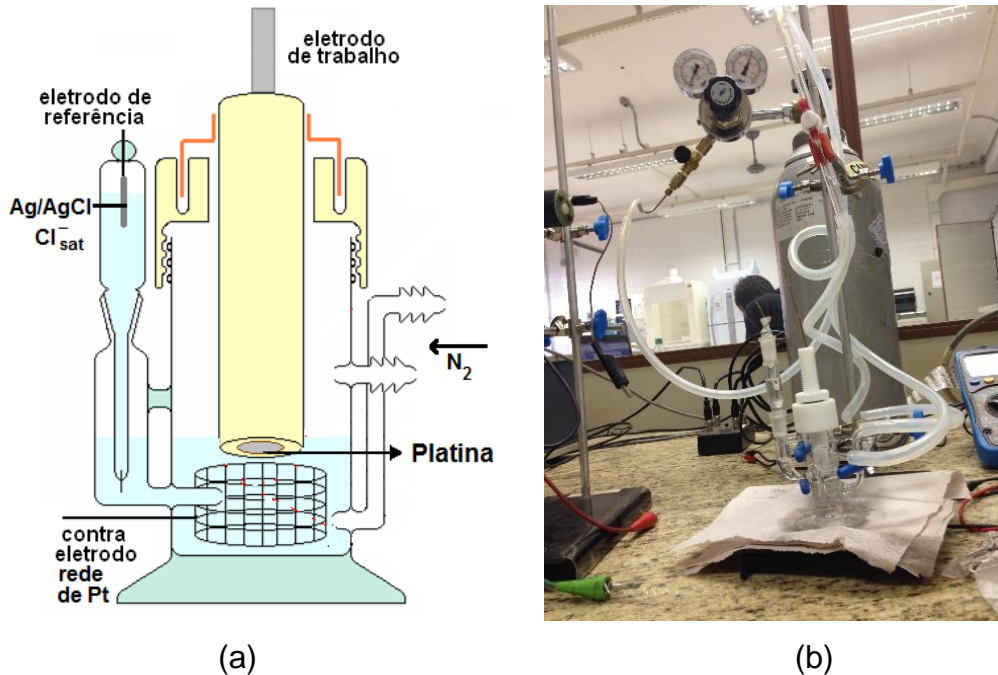


Figura 8 (a) (b): Eletrodos de caracterização da Platina.

4.4 ELETRODEPOSIÇÕES DE NÍQUEL

A eletrodeposição de Ni sobre a frita de aço foi feita a partir de uma solução de NiCl_2 1 M em H_2SO_4 0,5 M. A deposição foi feita em regime de corrente constante de 70 mA (25 mAcm^{-2}) por um tempo de 10 minutos. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com os substrato (eletrodo de trabalho) diretamente embutidos em Teflon[®]. Foi utilizada uma placa de grafite como contra eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl como referência.

4.5 PREPARO DA CÉLULA UNITÁRIA DO ELETROLISADOR

A célula unitária do eletrolisador tipo PEM (Figura 9) consiste de dois compartimentos separados pelo conjunto Eletrodo/Membrana (MEA). A câmara do cátodo contém o contato elétrico de aço inox perfurado de forma a servir como saída para o H_2 produzido nesse compartimento. Ao compartimento anódico, onde ocorre a eletro oxidação do glicerol, foi adaptado um tubo de vidro para acomodar a

solução de trabalho, o contato do eletrodo e o eletrodo de referência. A célula pode ser vista na figura 9.

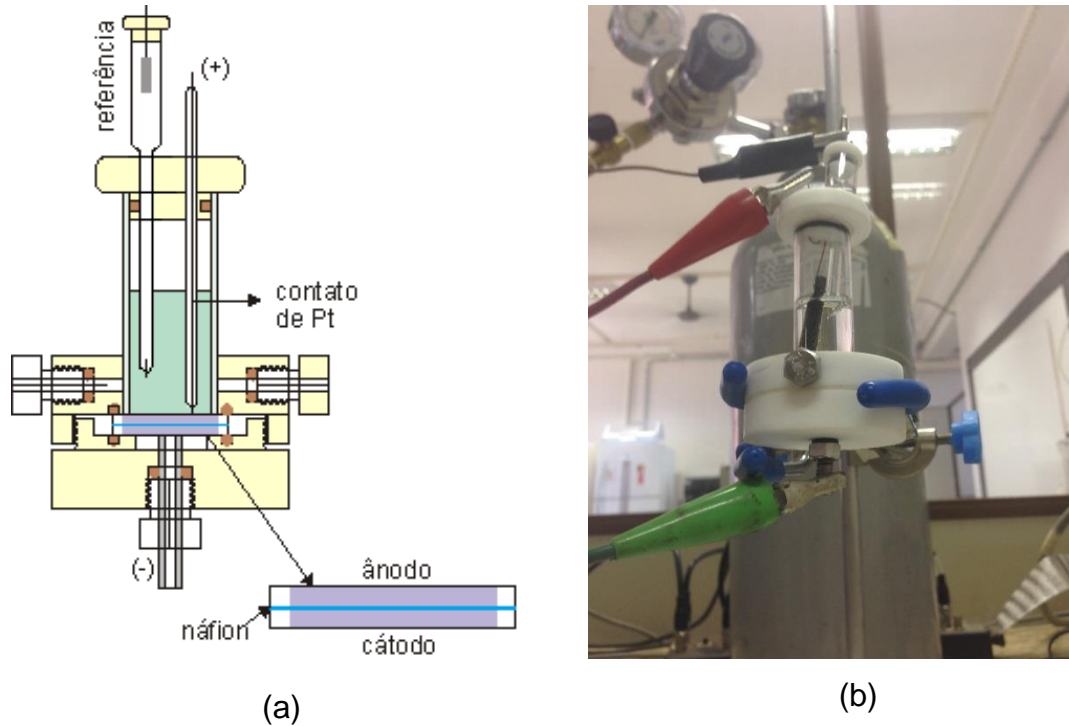


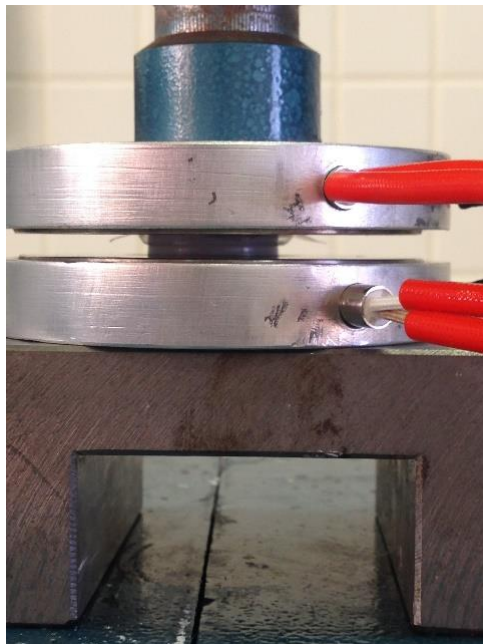
Figura 9 (a) (b): Célula de trabalho.

4.6 PREPARO CONJUNTO ELETRODO/MEMBRANA

O conjunto eletrodo/membrana foi montado pelo procedimento de prensagem a quente (“hot-press”). Inicialmente, a membrana de Náfion[®] 117 CS (Dupont) foi pré-condicionada, através das seguintes etapas:

- Imersão em solução 3% H_2O_2 a 80°C por 1 h, seguido de enxágue em água pura;
- Fervura em água pura por 2 h;
- Imersão em H_2SO_4 0,5 M a 80°C por 1h;
- Enxágue e armazenamento em H_2O .

Em seguida, a membrana foi colocada entre os eletrodos de difusão de gás (catalisador depositado sobre as fritas) e aquecida a 140°C entre duas placas de alumínio às quais foram embutidos dois cartuchos aquecedores e termopares para controle da temperatura Figura 10 (a). Próximo dessa temperatura há a transição vítrea da membrana, que então passa a ser moldável. O conjunto foi então submetido à uma pressão de 150 Mpa (0,5 toneladas para a área dos eletrodos) por 1 minuto Figura 10 (b). Para prensagem foi utilizada a prensa hidráulica do laboratório de Engenharia de Materiais da UTFPR-LD.



(a)



(b)

Figura 10 (a) (b): Placas de alumínio em prensa hidráulica para acoplamento da membrana.

4.7 SOLUÇÕES DE TRABALHO

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas diversas soluções com finalidades específicas para mimetizar a condição de operação real de um eletrolisador do tipo PEM. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura do sistema Milli-Q (Millipore) a partir de reagentes de elevada pureza (PA). Sendo discutidas a seguir.

4.7.1 Glicerol

A formulação da solução de glicerol utilizada foi feita de forma a mimetizar o subproduto do processo de produção de biodiesel, ainda mantendo composição controlada. Foram levantados dados da composição do glicerol residual (Tabela 2).

Tabela 2: Composição da glicerina no processo de produção do biodiesel, 2012-2013.

Parâmetros	Fonte				Média
	A	B	C	D	
Via Etílica	x	-	x	-	
Via Metílica		x	-	x	
Álcool (%)	-	-	0	-	0
Metanol (%)	-	-	-	<0,01	<0,01
Glicerol (%)	74,4	80,5	84,8	80,35	80,01
Matéria seca (%)	-	-	89	-	-
Umidade (%)	9,7	12,8	-	10,08	10,86
Lipídios Totais (%)	7,8	-	2,1	-	4,95
Proteína bruta (%)	-	-	0,06	-	-
Cinzas (%)	5,3	-	5,1	-	-
Fosforo (mg.kg ⁻¹)	541	-	-	-	-
Cálcio (mg.kg ⁻¹)	36,2	-	-	-	-
Sódio (g.kg ⁻¹)	20,8	-	-	-	-
Cloretos (%)	-	6,3	-	7,47	6,89
Ácidos graxos (%)	-	0,4	-	-	-
pH	7,2	-	5,67	-	6,435
Extrato etéreo (%)	-	-	-	1,19	-
Matéria mineral (%)	-	-	-	7,86	-

Fonte: (A) (OLIVEIRA et al., 2013); (B) (CARVALHO et al., 2013); (C) (PELEGRIN et al., 2012); (D) (LEÃO et al., 2012);

Desta tabela, observa-se que o resíduo de glicerol é composto em média de 80% de glicerol, 10% de água, 5% de NaCl e 5% de lipídios. Os demais compostos são irrelevantes ou eletroquimicamente inativos. Além disso, os lipídios, principalmente óleos não convertidos, formam uma fase segregada e não precisam ser incluídos para fins de análise eletroquímica. Ao final, uma solução sintética representativa do efluente de glicerol do biodiesel para análise eletroquímica deve conter 83 % de Glicerol, 10,5 % de água e 6,2 % de NaCl.

Esta solução (assim como o efluente real) contém água em quantidade insuficiente para a reação global do eletrolisador (Equação 5). Por essa reação, a proporção estequiométrica é obtida para uma razão glicerol água de 92/54. Dessa forma, a solução de trabalho foi feita de acordo com a Tabela 3, abaixo, admitindo a

adição complementar de água ao resíduo necessária para a estequiometria da reação de reforma eletroquímica do glicerol.

Tabela 3: Composição do Glicerol.

Glicerol para 340 g de solução		
Glicerina	58,8%	200g
H₂O	36,8%	125g
NaCl	4,4%	15g

Para verificar o efeito da presença de cloreto no comportamento do ânodo, foi elaborada uma solução com as mesmas proporções do resíduo sintético, trocando-se o NaCl por N₂SO₄: 200g de glicerina, 125g de água e 37g de N₂SO₄. Esta solução mantém o pH e força iônica e a proporção relativa Glicerol/H₂O da solução principal.

Ainda, para fins de obter uma solução de referência para se identificar a eletro oxidação do glicerol, foram feitos experimentos utilizando uma solução 0,86 M de NaCl (50g/L), concentração do sal próxima à da solução de trabalho com glicerol.

4.7.2 NaOH 0,1 M E H₂SO₄ 0,5 M.

Para a caracterização voltamétrica do ânodo de platina foi utilizada solução de NaOH 0,1 M, pois o perfil voltamétrico da platina é bem conhecido nesse meio. Isso permite julgar a pureza e limpeza dos materiais eletródicos e das soluções de trabalho.

As soluções de H₂SO₄ 0,5 M foram utilizadas para investigação do comportamento eletroquímico do cátodo. De acordo com Okada apud. Jiang, o H₂SO₄ 0,5M simula o ambiente do eletrólito do Náfion, pois os dois possuem espécies catódicas e anódicas, H⁺ e SO₄²⁻ no ácido sulfúrico, já no Nafion possui H⁺ e sulfonatos no estado imóvel.

4.7.3 pH das soluções de trabalho

As diversas soluções utilizadas possuem diferentes valores de pH, como mostra a Tabela 4. Os valores do pH das soluções foram utilizados para correção do potencial dos eletrodos para aquele do Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE) (Equação 11).

Tabela 4: pH das soluções de trabalho.

Solução	pH
Glicerol/NaCl	5,12
Glicerol/Na₂SO₄	5,35
NaCl	6,25
H₂SO₄ 0,5 M	0,75
NiCl₂ 1 M/H₂SO₄ 0,5 M	0,71

$$E_{RHE} = E_{AgCl} + 0,199 + 0.06 \times pH \quad (11)$$

E_{RHE} é o potencial medido em relação ao RHE;

E_{AgCl} é o potencial medido em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.

Esse procedimento é conveniente para avaliação do desempenho dos eletrodos para produção de hidrogênio e todos os resultados serão apresentados com os potencial referidos ao RHE.

4.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A técnica eletroquímica utilizada foi voltametria cíclica (CV), na qual, o potencial do eletrodo de trabalho é variado de acordo com uma rampa linear em relação ao tempo, velocidade de varredura constante (BARD, 2000), e

cronoamperometria, onde determinado potencial é aplicado a resposta de corrente é registrada no tempo por tempo suficiente para atingir seu valor estacionário. Para diversos valores de potenciais fixos obtém-se as curvas de polarização de estado estacionário. As técnicas eletroquímicas foram aplicadas utilizando-se os equipamentos listados no Quadro 1 e mostrados na Figura 11.

Quadro 1: Materiais para aplicação das técnicas eletroquímicas.

Potenciostato/Galvanostato EG&G PAR M 173
Rampa de Potencial EG&G PAR M175
Interface GPIB (controle de tensão e corrente)
Placa DAQ NI6125E da National Instruments (aquisição de dados)

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com velocidades de varredura de 50 mV/s entre de potenciais de mínimo e máximo apropriados para cada material do eletrodo e solução de trabalho. Em todos os casos foi utilizado o Eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Os dados de voltametria cíclica permite obter várias informações sobre os processos redox ocorrentes no sistema.



Figura 11: Ponteciostato/Galvanostato.

A técnica de voltametria, por si só, apresenta dificuldades por ser uma técnica transiente, registrando sinais decorrentes de processos pseudo-capacitivos associados à formação de espécies adsorvidas, processos difusionais. Por este motivo, a obtenção de curvas de polarização de estado estacionário é bastante apropriada. Este método permite a determinação do comportamento do sistema em longos períodos, aproximando de suas aplicações práticas; os processos pseudo-capacitivos e de relaxamento difusional não interferem na corrente medida, com seus valores estacionários mais fáceis de serem trabalhadas como modelos; a corrente medida tem relação direta com a etapa lenta (determinante) do processo, obtendo-se informações sobre a influência das características do catalisador no processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SUBSTRATOS ELETRÓDICOS

Como teste inicial, foi realizada a voltametria cíclica do Aço Inox em H_2SO_4 0,5 M. O voltamograma foi obtido com potenciais na faixa de -0,5 V a 1 V, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-2}$ e vários ciclos para potenciais abaixo de -0,3 V (Figura 12).

Na região de -0,1 V até o pico em aproximadamente 0 V de varredura anódica (sentido positivo), ocorre a formação de filme passivante, oxidação do Aço Inox e formação de óxido de ferro. Em seguida a corrente permanece constante de 0,2 até 0,7 V. Na região 0,7 V, no qual, é identificado a região onde a corrente começa a subir rapidamente até o potencial limite de transição, podendo ser associada a despassivação e crescimento do filme e dissolução do Fe na forma de íons Fe(II). Não é possível, portanto, utilizar o substrato acima deste potencial. Isso impede sua utilização como suporte do material do ânodo, caso este tenha que operar acima de 0,7 V.

Após a despassivação do eletrodo e dissolução ativa do Fe e crescimento de filmes superficiais, em varredura catódica (sentido negativo) observa-se um pico de redução dos produtos de oxidação entre 1 V até 0,2 V, associado aos processos de redução do filme formado. Pode ser observado que ao se interromper a varredura anódica (sentido positivo) em potencial abaixo de 0,7 V, o pico de redução não é observado. O potencial abaixo de -0,3 V, é associado a processos oriundos da geração de hidrogênio e redução do filme passivante.

Para se constatar o efeito da presença de cloreto na dissolução do substrato, foi realizada a voltametria cíclica do H_2SO_4 0,5 M com 0,1 M de Cl^- , e sobreposto a curva na voltametria em H_2SO_4 0,5 M (Figura 13). Os dois VC foram realizado na mesma velocidade de varredura, de $50 \text{ mV}/\text{s}^2$ e mesma faixa de potencial.

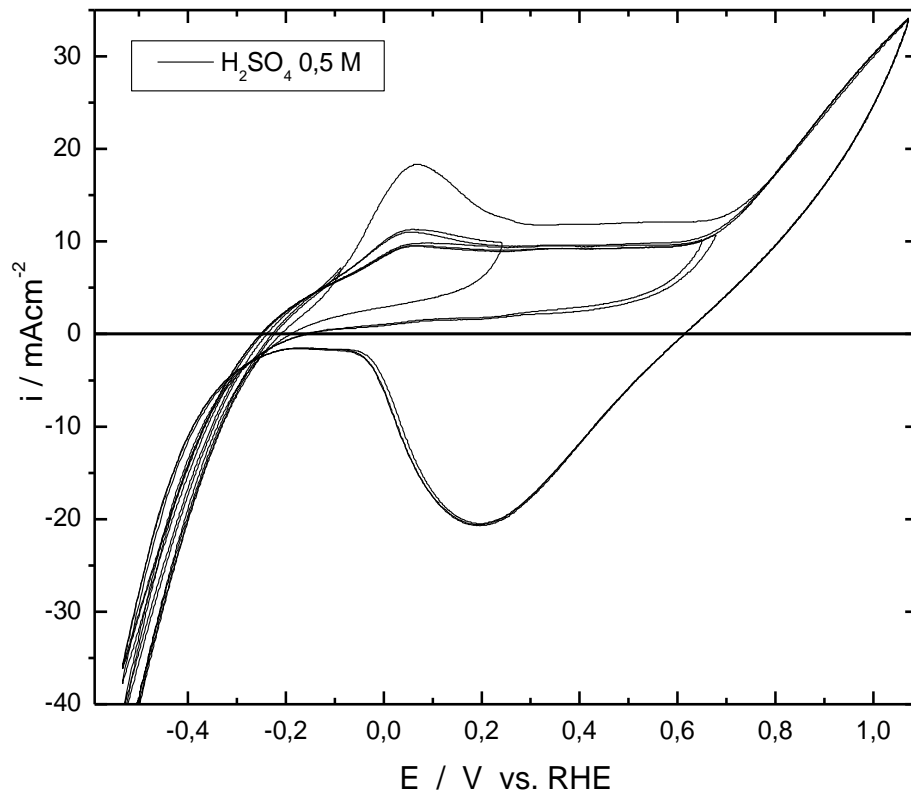


Figura 12: Voltametria cíclica do Aço Inox em H₂SO₄ 0,5 M.

Na figura 13, pode-se observar que na presença de cloreto, não interferiu apreciavelmente no processo de dissolução para potenciais abaixo de 1 V, no entanto para potenciais mais altos, onde há dissolução na forma de íons Fe(III), a influência deve ser marcante, uma vez que o cloreto pode estabilizar essa forma iônica em solução. Esse fato pode ser observado na Figura 14, onde, em potenciais acima de 1,5 V, o cloreto começa a facilitar a dissolução do Aço Inox na forma de Fe(III), tornando a solução amarelada pela presença deste íon.

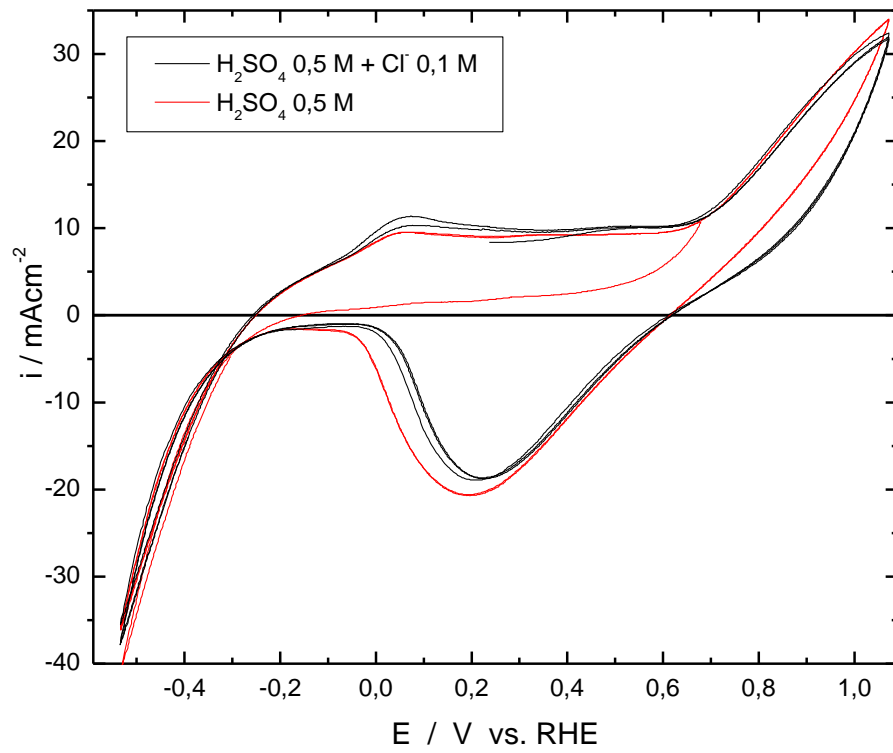


Figura 13: Voltametria do Aço Inox em H_2SO_4 0,5 M + Cl^- 0,01 M e em H_2SO_4 0,5 M

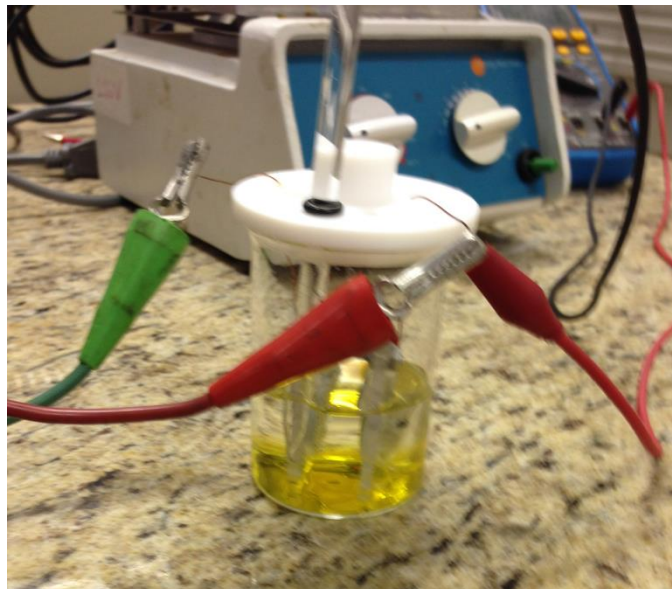


Figura 14: Solução com Aço Inox dissolvida por ataque de Cloreto.

5.2 DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

A deposição do Níquel no substrato poroso de Aço Inox, foi realizada em corrente constante de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ por um tempo determinado de 10 minutos. Nesta situação, o substrato fica polarizado a potenciais abaixo de $-0,7 \text{ V}$, como pode ser visto pela curva de potencial vs. tempo da Figura 15. Dessa forma, a deposição ocorre na região onde há geração de hidrogênio, e a corrente é devida tanto à deposição de Ni como à evolução de hidrogênio. O pico de potencial entre 150 a 300 segundos pode ser atribuído pela maior facilidade de evolução de hidrogênio sobre a região do substrato com o níquel já depositado. Nessa região a passagem da corrente demanda um menor potencial aplicado.

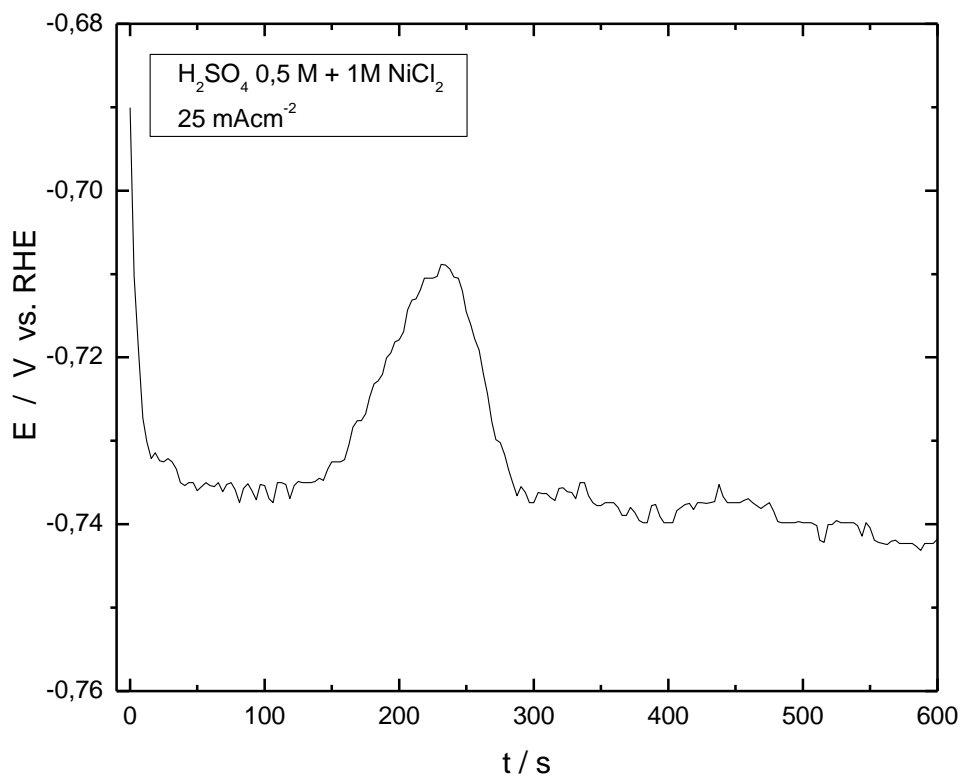


Figura 15: Deposição de níquel em H_2SO_4 0,5 M + NiCl_2 1 M.

Após a deposição, foi possível observar nitidamente as diferenças entre duas placas, sendo uma com o depósito de Ni e a outra sem o depósito, conforme a Figura 16. Esta diferença pode ser facilmente percebida a olho nu, dada a grande quantidade de Níquel depositada por esse procedimento. O fato da corrente elétrica ser oriunda de processos paralelos como a evolução de hidrogênio impede que se possa quantificar a quantidade de Ni depositado pela carga ($i \times t$) que flui pelo sistema durante a deposição, pois parte desta carga foi consumida na evolução de H_2 .



Figura 16: Placa a esquerda com níquel, e a direita sem níquel.

Uma evidência mais objetiva da deposição de Ni sobre o substrato pode ser obtida da Figura 17, que mostra a voltametria cíclica do eletrodo após a deposição maciça de Níquel em meio H_2SO_4 0,5 M. Pode ser observada uma grande modificação do perfil voltamétrico associado aos processos de evolução de H_2 e dissolução do material do eletrodo. Ao analisar a varredura anódica (sentido positivo), pode-se observar que acima de -0,15 V, começa a ocorrer o processo de oxidação/dissolução do Níquel depositado.

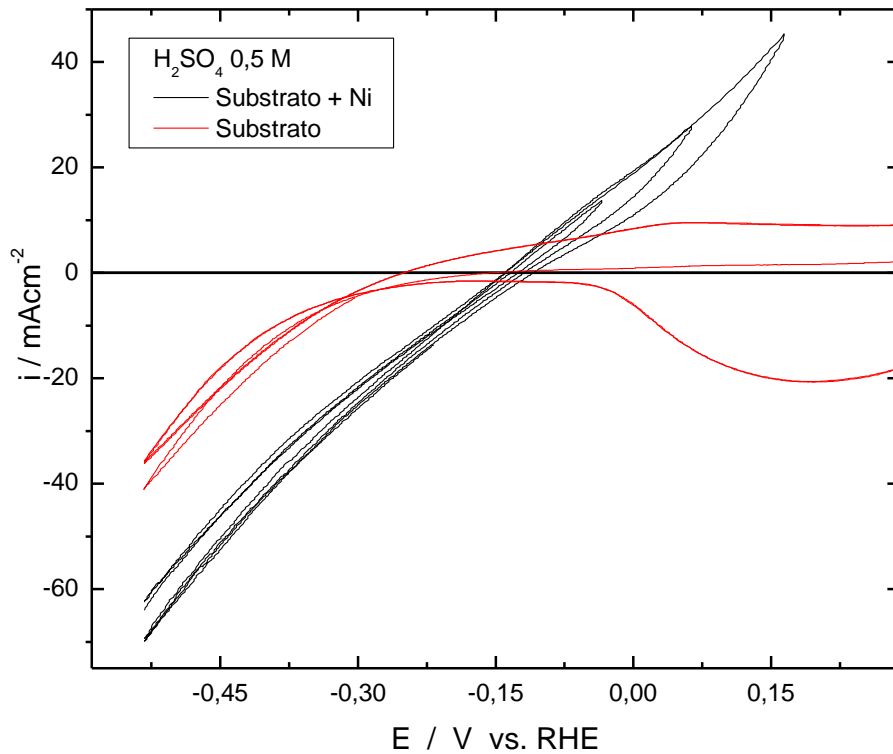


Figura 17: Voltamograma do substrato + Ni e do substrato.

A Figura 18 mostra um experimento onde o eletrodo foi submetido a potencial mais positivo que $-0,15$ V, onde a dissolução de Níquel é indicada pela coloração esverdeada característica do íon Ni(II) . Conseqüentemente, o cátodo deve trabalhar em potenciais abaixo de $-0,15$ V.



Figura 18: Dissolução de Níquel na solução.

5.3 CATODO COM NÍQUEL DEPOSITADO (CURVA DE POLARIZAÇÃO)

Para análise da produção de hidrogênio do substrato com e sem a deposição de Níquel, realizou-se a curva de polarização para ambos os casos (Figura 19), comparando a curva de estado estacionária de ambos.

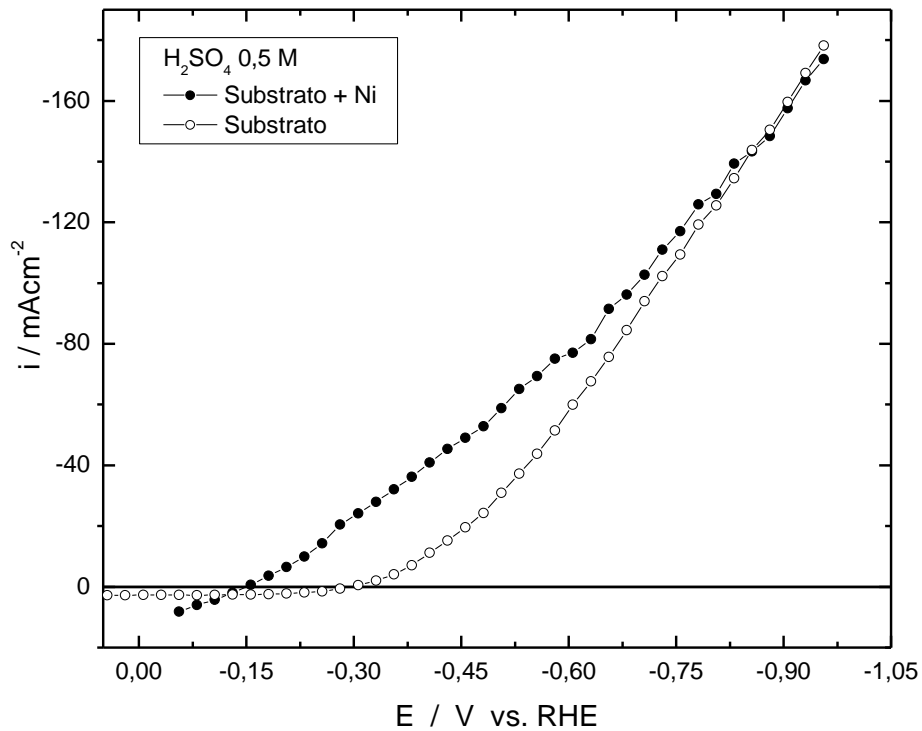


Figura 19: Curva de polarização do substrato + Ni e de substrato.

A grande quantidade de Ni depositado é facilmente reparado ao analisar as curvas de polarização sobrepostas. A evolução de hidrogênio na curva do material com Níquel, começa em -0,15 V, enquanto, que no substrato, a geração só se inicia em -0,3 V. Isso indica que o eletrodo com Ni opera com potencial 0,15 V menor para produzir a mesma quantidade de H₂. O Ni é melhor catalisador para a evolução de H₂ do que o aço inox, mas ainda é inferior à Pt, onde tal processo já começa a

ocorre próximo (abaixo) de 0,0 V. Ainda essa diferença é tolerável considerando-se o alto custo da Pt.

Acima de -0,75 V e corrente a 120 mA/cm², os dois eletrodos possuem as mesmas características na curva i-E. Isso indica que, provavelmente, nessa região os processos difusionais no interior do eletrodo poroso é muito intenso, de maneira que os processos limitantes de corrente sejam apenas as características estruturais do eletrodo poroso e não a atividade catalítica para a reação de evolução de H₂. Como a estrutura dos dois materiais são iguais nos dois casos, o comportamento em elevadas densidades de corrente são similares.

5.4 COMPORTAMENTO DO ÂNODO

A voltametria cíclica da Pt em NaOH 0,1 M é mostrada na Figura 20. Antes dos experimentos a solução foi borbulhada com Nitrogênio (99,999%, Linde) para remoção do oxigênio dissolvido, o qual pode interferir no voltamograma. O voltamograma apresentou-se da mesma maneira que encontrada em outras literaturas, de forma que foi possível confirmar a inexistência de impurezas em sua superfície, pois o voltamograma de Pt é muito sensível a presença de impurezas.

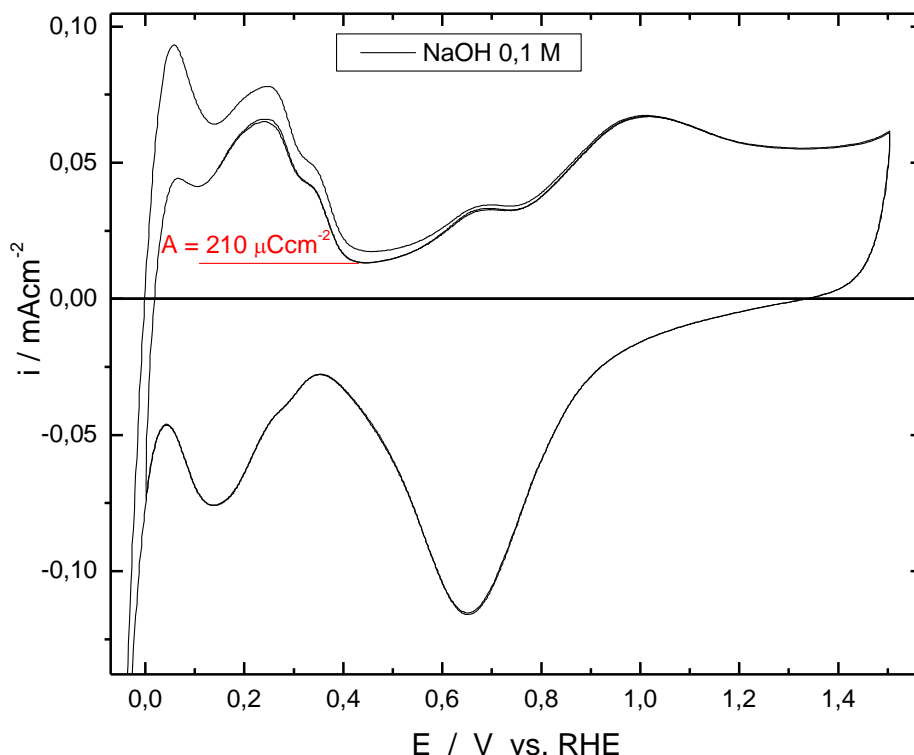


Figura 20: Voltametria cíclica da platina em NaOH 0,1 M.

Ao analisar a varredura anódica, os picos de 0 V e 0,4 V apresentam a oxidação do hidrogênio atômico adsorvido. Este processo corresponde a uma carga de $0,21 \text{ mAcm}^{-2}$. Este fato permite, pela carga, determinar que a rede de platina utilizada possui área real de $19,8 \text{ cm}^2$, sendo este valor utilizado para calcular as densidades de corrente.

O ligeiro pico em 0,7, pode indicar a presença de quantidade de leves traços de impurezas na solução. Já o pico de 1,0 V ocorreu devido a adsorção de OH e formação de óxidos de Platina, de maneira, que acima desse potencial, haveria evolução de O_2 .

Para a varredura catódica, os picos de redução dos óxidos de Platina apresentam-se em 0,7 V, formados na varredura anódica. Abaixo de 0,4 V há adsorção de H até o recobrimento total da Platina e abaixo de 0,0 V, apresenta a evolução de hidrogênio.

A comparação dos voltamogramas de Pt em meio NaOH e em meio Glicerol/NaCl (Figura 21) mostra claramente o efeito destes compostos nos processos eletródicos ocorrentes.

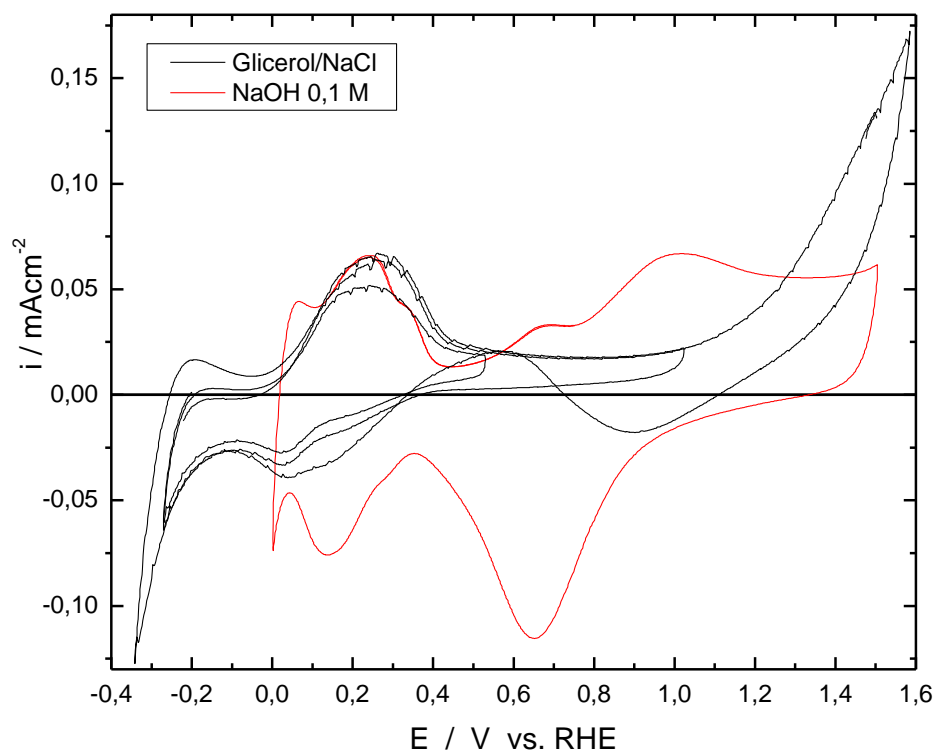


Figura 21: Voltametria do glicerol/NaCl e NaOH 0,1 M.

A evolução de Hidrogênio fica deslocada para -0,25 V devido a presença do glicerol e Cl^- , que se adsorvem fortemente sobre a platina, de maneira que causam a inibição dos processos de adsorção do H atômico. Esse efeito se estende a potenciais mais negativos causando maior dificuldade no processos de evolução de hidrogênio, que fica deslocado em 0,3 V mais negativo.

Observa-se o aparecimento de um par redox, o que pode ser observado nas varreduras anódicas e catódicas na região entre 0,1 V e 0,2 V. Este par redox pode ser devido à adsorção oxidativa de Glicerol, que é rapidamente inibida pela adsorção de Cloreto em potenciais mais altos (acima de 0,3 V aproximadamente).

Na região de potenciais mais positivos, o processo de adsorção de OH fica inibido e só ocorre em potenciais mais altos (relativos à platina em meio NaOH). Isso faz com que a oxidação completa do glicerol ocorra apenas nesses potenciais altos, acima de 1,2 V. A oxidação completa do glicerol necessita da formação de espécies oxigenadas na superfície de Pt. Em potenciais acima de 1,2 V, a superfície de Pt consegue adsorver OH da água nesse meio e se oxidar, tornando possível a oxidação eficaz do glicerol.

Ao analisar a varredura catódica, foi possível observar que a redução de óxidos de platina ocorre em 0,8 V, apesar de os picos de formação de óxido estarem mascarados pela oxidação de glicerol. Após a redução dos óxidos de platina, a superfície é incapaz de oxidar efetivamente o glicerol. Com a remoção dos óxidos na superfície, volta a ocorrer a readsorção do Glicerol e oxidação parcial do par redox (já mencionado). Isso é indicado pela corrente positiva de 0,7 a 0,3 V na varredura catódica. Essa refião é seguida da redução do par redox, resultando na corrente negativa.

A dificuldade de oxidação da Pt e da evolução de H₂ podem ser devido à presença tanto do Glicerol, como do Cl⁻ que são capazes de se adsorverem fortemente sobre a Pt. Para separar os efeitos de cada espécie, foram realizados experimentos com soluções contendo cada uma individualmente. A Figura 22 mostra o voltamograma da platina em solução de NaCl, sem a presença do glicerol.

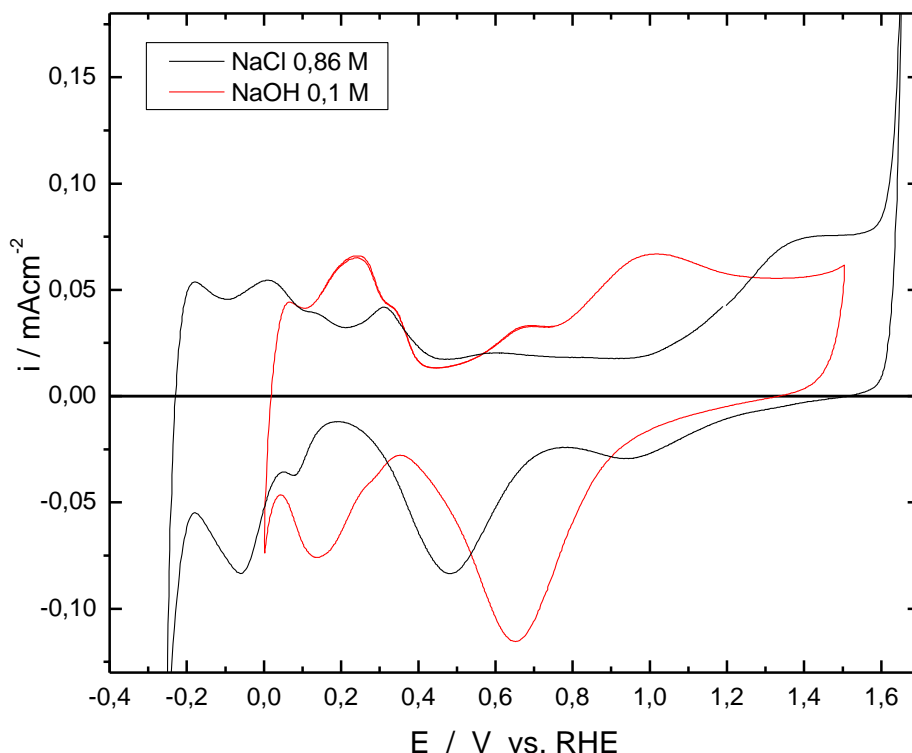


Figura 22: Voltametria cíclica do NaCl 0,86 M e em NaOH 0,1 M.

Ao avaliar a Figura 22, pode-se observar que o Cl^- inibe a evolução de hidrogênio, deslocando o potencial de 0,2 V, porém, ainda é possível identificar a presença de picos de adsorção de H. Isso ocorre em potenciais mais negativos, onde o Cl^- passa a se desorver devido ao excesso de carga negativa no eletrodo. Na região de altos potenciais, a presença de cloreto faz com que os processos de adsorção de OH na platina se desloquem para potenciais acima de 1,1 V, mas esse efeito pode ser também devido a menor concentração de íons hidroxila (OH^-) nessa solução. Ambos contribuem com o efeito observado. Em resumo, esse fato indica que a presença de Cl^- dificulta a oxidação completa do glicerol para CO_2 , pois desloca a formação de OH adsorvido para potenciais mais altos.

5.5 EFEITOS DO GLICEROL

Para separar o efeito do glicerol nos processos catódicos (evolução de H_2), é mais apropriado comparar as voltametrias com e sem glicerol, ambos na presença de cloreto e baixo pH. Isso é feito na Figura 23, que mostra os voltamogramas da platina sobrepostos em meio NaCl e Glicerol/NaCl.

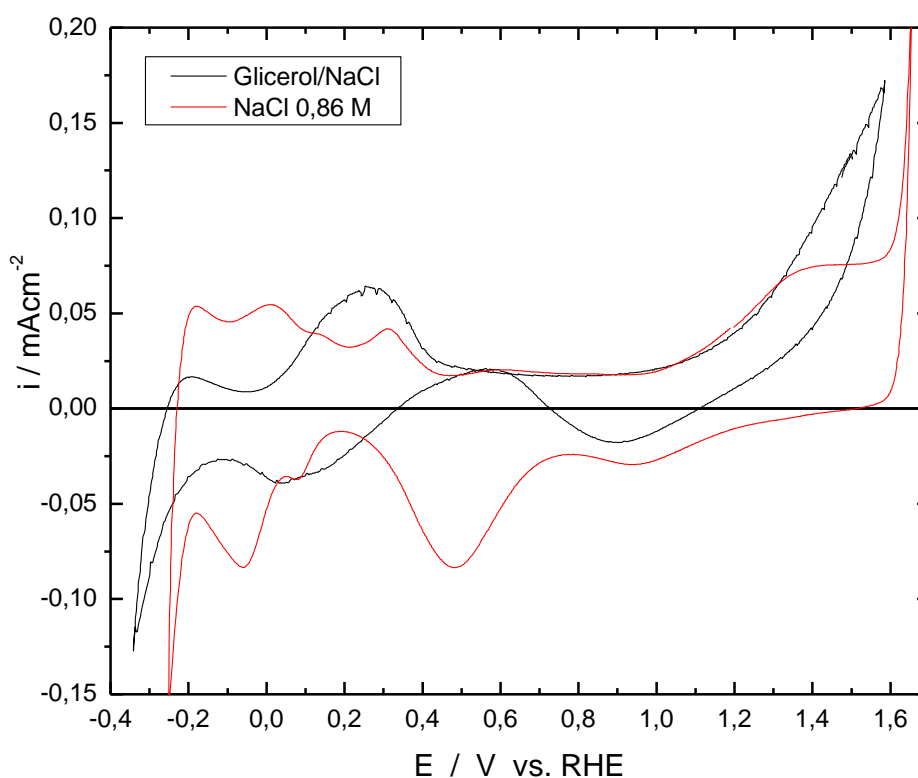


Figura 23: Voltametria cíclica glicerol/NaCl e em NaCl 0,86 M.

Da Figura 23, confirma-se que é o glicerol que proporciona o processo redox, em potenciais acima de 0 V. Este processo deve envolver espécies adsorvidas de glicerol pois ele é responsável pela forte inibição da adsorção do H adsorvido. Além disso, faz com que a evolução de hidrogênio seja ainda mais difícil,

quando comparada a solução com apenas NaCl, onde este processo ocorre abaixo de -0,2V, e com a presença do glicerol passa a ocorrer apenas abaixo de -0,3 V.

Acima de 0,4 V a adsorção de Cl^- é o processo dominante, inibindo tanto a oxidação parcial de glicerol como também deslocando a oxidação completa para acima de 1,2 V por impedir a formação de OH adsorvido abaixo deste potencial. Como apresentado anteriormente, a oxidação sucessiva dos produtos da oxidação parcial só é possível na presença de OH adsorvido. Esta constatação tem uma repercussão direta no tema deste trabalho, pois indica que a presença do cloreto no resíduo de glicerol vai exigir um maior potencial aplicado ao ânodo para que ocorra oxidação completa.

5.6 INIBIÇÃO DA OXIDAÇÃO PELA PRESENÇA DE CLORETO

Para se avaliar a extensão com que a presença de cloreto é penosa ao ânodo em termos de perda de eficiência (demanda de potencial), foram realizados experimentos com a solução de glicerol substituindo-se o íon cloreto por sulfato. Esse experimento ainda corrobora com as conclusões anteriores sobre a adsorção e oxidação parcial (reversível) do glicerol em baixos potenciais (par redox) e seu efeito inibidor nos processos de adsorção e evolução de hidrogênio. As voltametria cíclicas da platina na presença da solução sintética de trabalho (Glicerol/NaCl), NaCl e apenas o Glicerol com Na_2SO_4 são mostrados sobrepostos na Figura 24. Fica evidente que a presença de cloreto inibe consideravelmente a oxidação do glicerol. O efeito do deslocamento do potencial de formação de OH adsorvido sobre platina tinha sido atribuído aos efeitos combinados da presença de Cl^- e da carência de OH^- na solução em pH mais baixos. A figura 24 mostra claramente que o efeito do cloreto é largamente preponderante. A solução de glicerol na ausência de cloreto também pH similar ao da solução sintética de trabalho. A presença de cloreto apenas é responsável pela inibição da corrente de oxidação de glicerol por um fator de uma ordem de magnitude. Se não bastasse, não só as correntes são muito maiores na ausência de cloreto, mas também, nessa situação, há oxidação considerável de

glicerol já em potenciais acima de 0,2 V, em contraste com os 1,2 V necessários na presença de Cl^- .

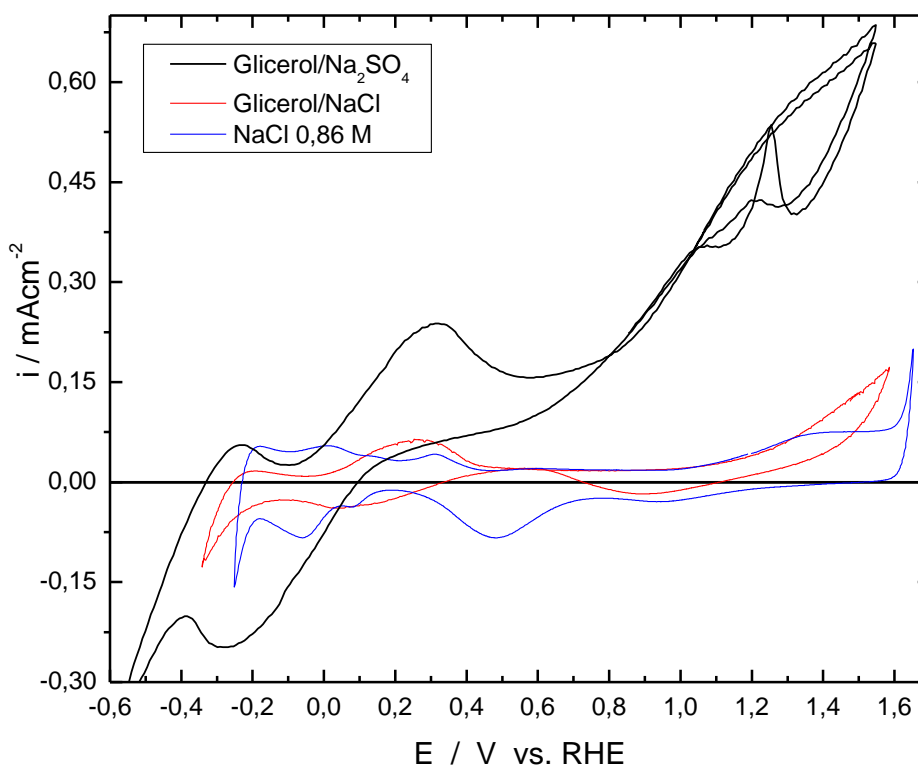


Figura 24: Voltametria cíclica do glicerol/ Na_2SO_4 , glicerol/ NaCl e em NaCl 0,86 M.

A presença de cloreto inibe completamente a corrente de oxidação parcial de glicerol acima de 0,3 V, ao passo que ocorre de forma contínua na ausência de cloreto até que em 0,8 V a oxidação completa do glicerol já começa a ocorrer pela presença de OH^- adsorvido. Esse potencial é deslocando em 0,4 V na presença de cloreto.

As curvas da Figura 24 reproduzem o comportamento dinâmico do eletrodo, em estado transiente. Para se confirmar as observações e conclusões obtidas destas curvas para o sistema operando em estado estacionário, foram levantadas as curvas de polarização do eletrodo de platina nos 3 meios investigados. Estas curvas são

mostradas na Figura 25. Essas curvas mostram os mesmos efeitos mostrados nas curvas voltamétricas.

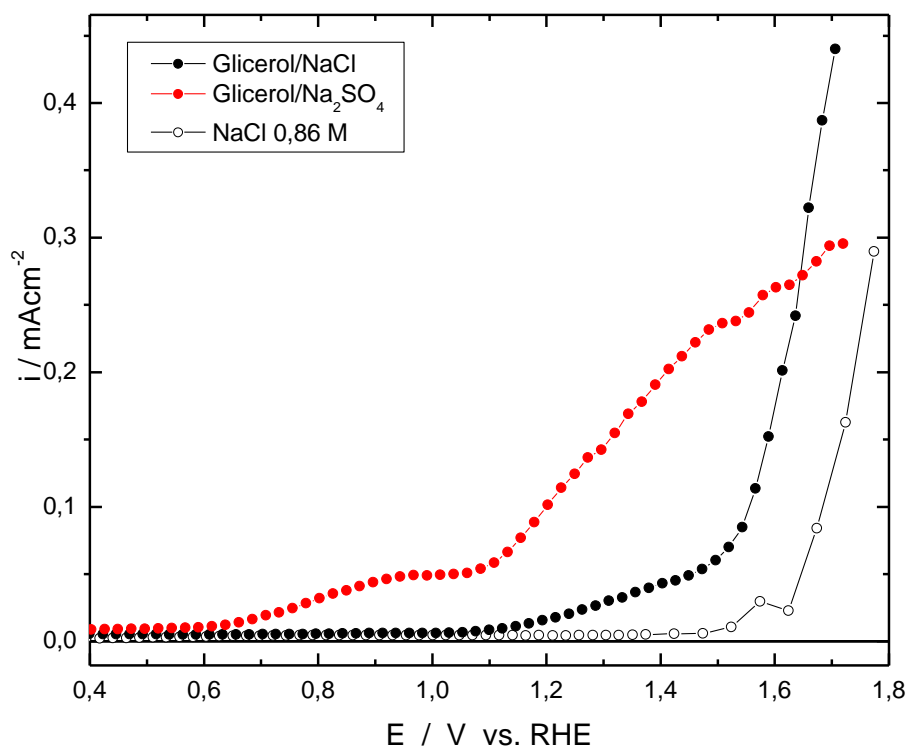


Figura 25: Curvas de polarização do glicerol/NaCl, glicerol/ Na_2SO_4 e em NaCl 0,86 M.

5.7 COMPORTAMENTO DO CÁTODO COM NÁFION[®]

Como parte final das investigações deste estudo, foi feita uma avaliação eletroquímica do comportamento de cátodo em contato com a membrana de Nafion[®] em sua configuração real de eletrolisadores práticos. O comportamento do cátodo em configuração de membrana é muito influenciado pelos processos de condução de prótons através desta e o efeito de tais processos devem ser avaliados dada a peculiaridade do meio investigado (solução sintética de Glicerol).

A Figura 26 mostra os voltamogramas do cátodo em meio H_2SO_4 0,5 M com e sem a membrana de Nafion[®]. As características gerais são muito próximas uma da outra, em termos dos processos ocorrentes e da região de potencial associada a cada processo, já discutidos anteriormente. A grande diferença é no valor de corrente obtida, em cada caso. Com Nafion[®], a corrente é próxima de 20 vezes menor que sem a membrana. Esse fato é facilmente explicado pela porosidade do eletrodo. No caso do eletrodo sem a membrana, toda a área interna do eletrodo poroso fica em contato com o eletrólito, resultando em uma elevada área superficial. Com a montagem da membrana na célula PEM, apenas a superfície externa do substrato entra em contato com a membrana (eletrólito) e não a superfície em seu interior. Dessa forma, a diferença em valores de corrente é apenas devido à diferença de área eletroativa real. Isso indica que o sistema investigado deve ser aprimorado para propiciar um maior contato entre a membrana e o substrato e assim utilizar melhor a área do eletrodo.

Uma segunda diferença é a presença de processos capacitivos, observados pela maior diferença de corrente nas varreduras anódicas e catódicas (o voltamograma fica mais “inflado”). Essas características capacitivas são devido ao relaxamento dos processos de do transporte/acumulo de prótons (carga) na membrana

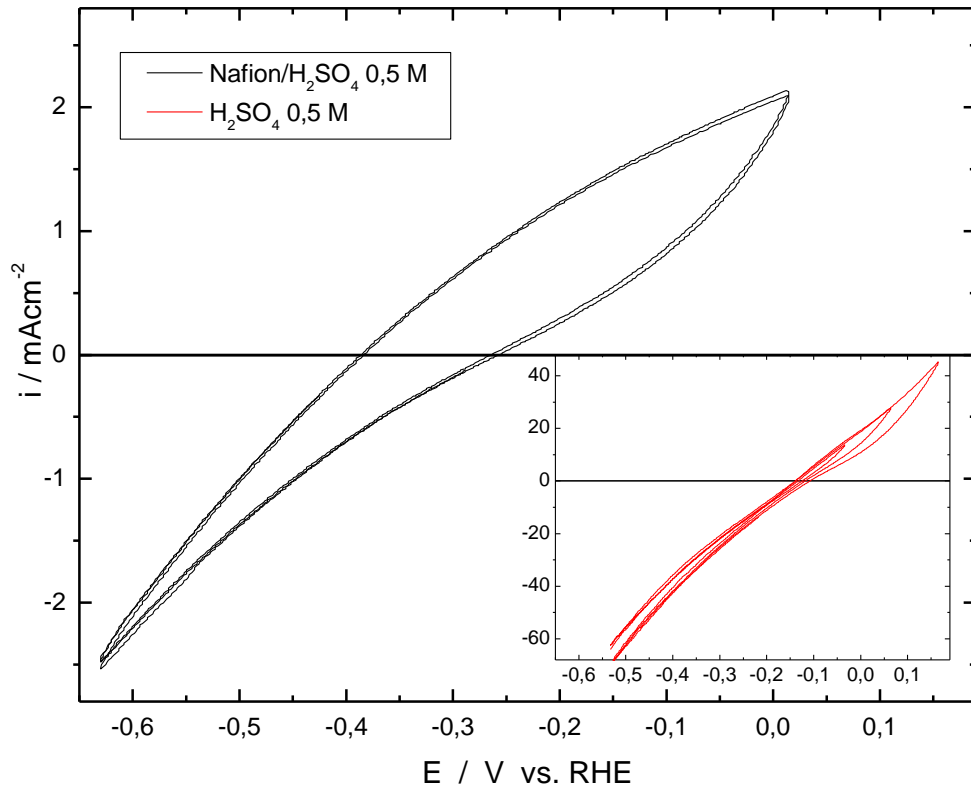


Figura 26: Voltametria do substrato com Náfion®/H₂SO₄ 0,5 M e em H₂SO₄ 0,5 M.

A curva de polarização do eletrodo com a membrana (Figura 27) mostra que na parte de baixos potenciais da curva apresenta um comportamento linear (queda Ohmica ou resistiva). Isto é atribuído à resistência em transporte de H⁺ pela membrana.

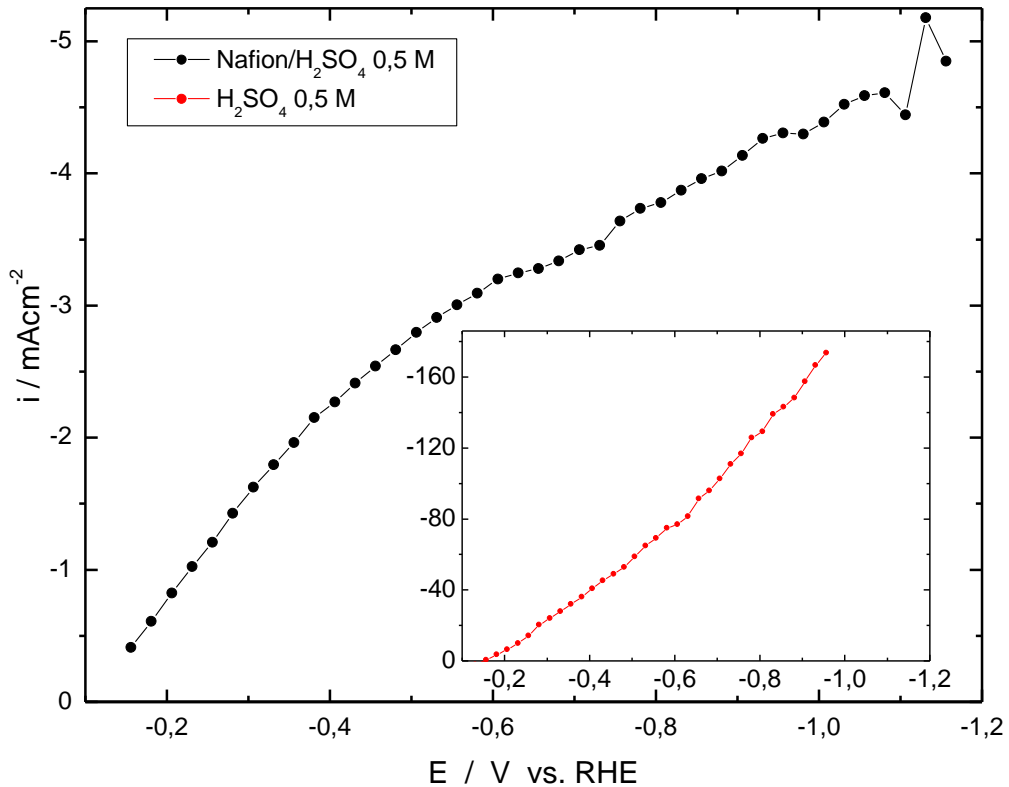


Figura 27: Curva de polarização em Náfion®/H₂SO₄ 0,5 M e em H₂SO₄ 0,5 M.

Acima de 0,6 V, é observada uma mudança de inclinação e o comportamento da corrente se torna instável, exibindo oscilações regulares no tempo. As oscilações são mostradas na Figura 28. Esse comportamento oscilatório é atribuído aos processos de relaxação de pressão de H₂ nos poros do eletrodo de difusão de gás (GDE): em altas correntes, a quantidade H₂ produzida é alta o suficiente de forma que a difusão nos poros do GDE não consegue transportar o gás eficientemente, acarretando em sobre pressão no interior dos poros. Com isso, há um relaxamento na membrana de Náfion® que tem seu contato com o eletrodo dificultado (desprende do eletrodo) e há diminuição da corrente. Com a diminuição da corrente, menos H₂ é produzido e a pressão no poro relaxa, promovendo o contato da membrana com o eletrodo, que aumenta novamente a corrente reiniciando o processo. Essa explicação fica identificada pela Figura 28 interna.

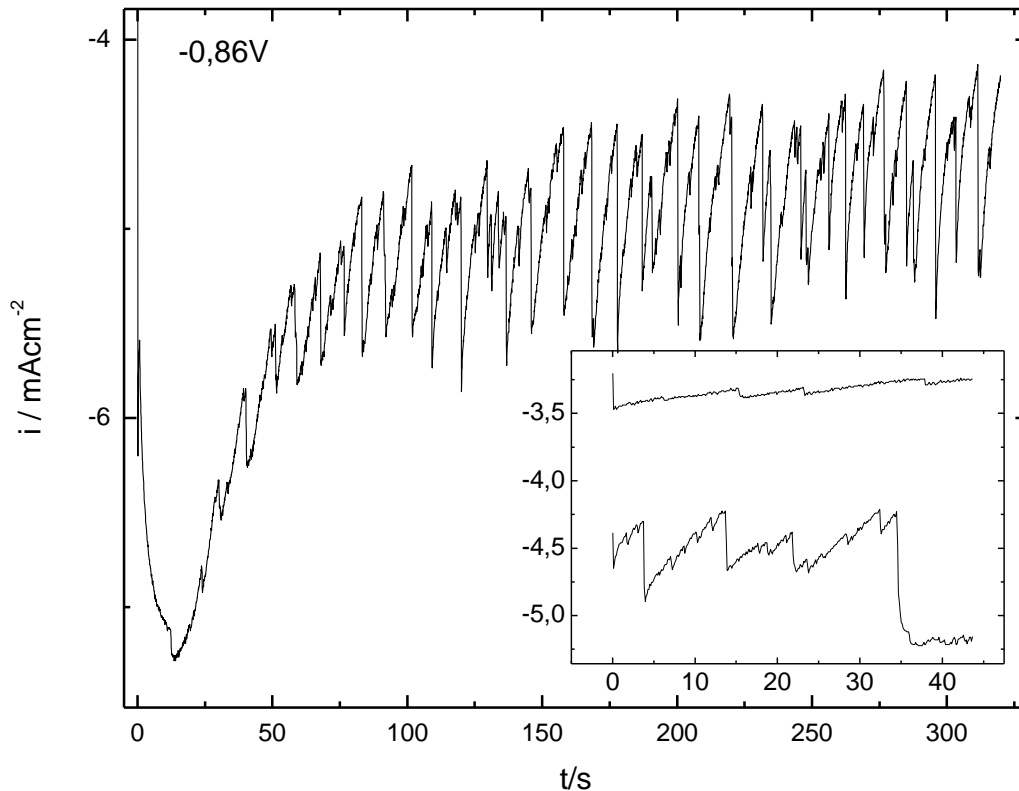


Figura 28: Curva de polarização em Náfion®/H₂SO₄ 0,5 M e em H₂SO₄ 0,5 M.

Nessa figura observa-se que para correntes menores, o tempo de relaxação do processo (período das oscilações) são maiores, pois o H₂ é produzido de maneira mais lentamente nesta situação e assim o tempo para atingir a sobre-pressão nos poros é maior. Isso indica que para a passagem de maiores densidade de corrente, deve-se utilizar substrato porosos com maior tamanho médio de poros.

As curvas de polarização do cátodo com membrana de Náfion® foram também obtidas quando em contato com a solução de trabalho de glicerol 83% com NaCl (pH 5,12). A figura 29 mostra as curvas nesta situação e contato com a solução de ácido sulfúrico 0,5 M e (pH 0,75). Ao avaliar as curvas de polarização, é possível identificar que na solução de glicerol as correntes apresentam-se muito baixas, sendo mais de 10 vezes menores que as correntes em ácido sulfúrico. A curva i-E apresenta comportamento muito linear, indicando a alta resistência da membrana na solução de glicerol. Em contato com essa solução o transporte de prótons é muito dificultado e isso pode ser atribuído a 2 fatores principais:

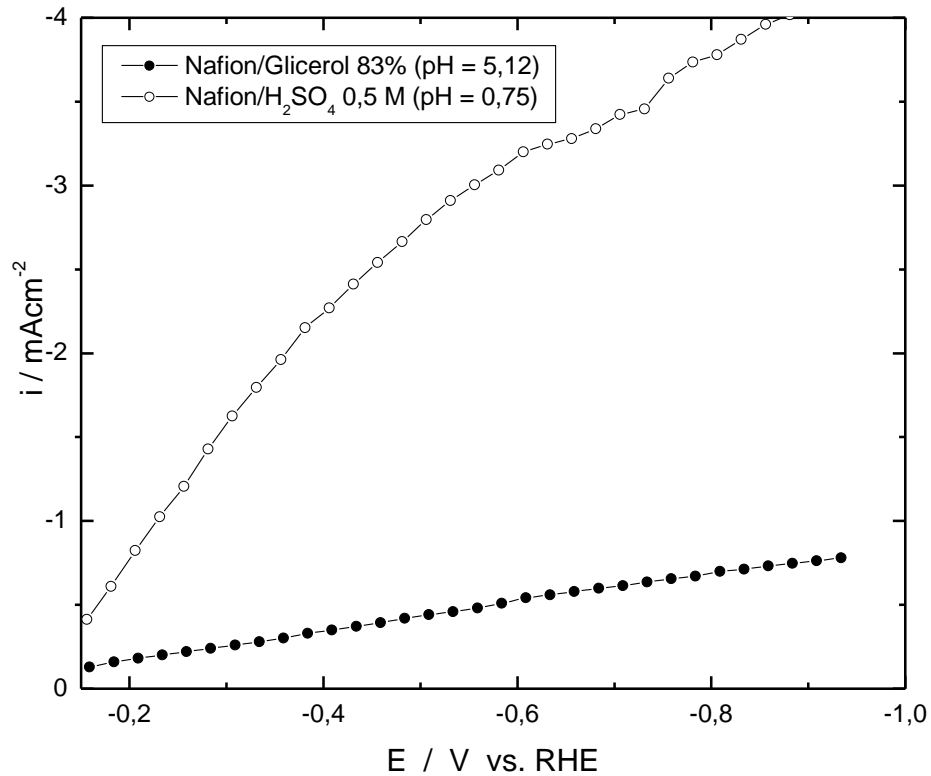


Figura 29: Curva de polarização de Náfion/glicerol 83% (pH = 5,12) e em Náfion/H₂SO₄ 0,5 M (pH = 0,75)

- 1) O pH da solução é bem mais elevado se comparado com o ácido sulfúrico 0,5M, fazendo com que a concentração de H⁺ fique muito baixa. Observe que se fosse utilizado o ânodo de platina disperso sobre o substrato em contato com a membrana (e não o tarugo de grafite) esse fator poderia ser minimizado. Isso porque o glicerol seria oxidado próximo da membrana e este processo produz H⁺ localmente, mantendo o ambiente da membrana em pH local mais baixo.
- 2) Baixa quantidade de água na solução, aproximadamente 36%: a condutividade da membrana PEM depende fortemente do seu grau de hidratação, pois o H⁺ transportado pela membrana arrasta água consigo, desidratando a mesma e reduzindo a condutividade. Este fenômeno piora

quanto maior a corrente. Essa questão da hidratação da membrana pode causar grandes perdas de eficiência do processo de geração H_2 . Isso indica que ao glicerol residual de biodiesel deve ser adicionado água em proporção superior à estequiométrica antes de poder ser utilizado em um eletrolisador PEM.

A dificuldade de hidratação da membrana PEM nesse sistema gera ainda desativação em situações de mais alta densidade de corrente, fazendo com que a operação nestas condições seja comprometida. A Figura 30 mostra um experimento de curva de polarização onde foi observada a perda de condutividade da membrana devido à desidratação.

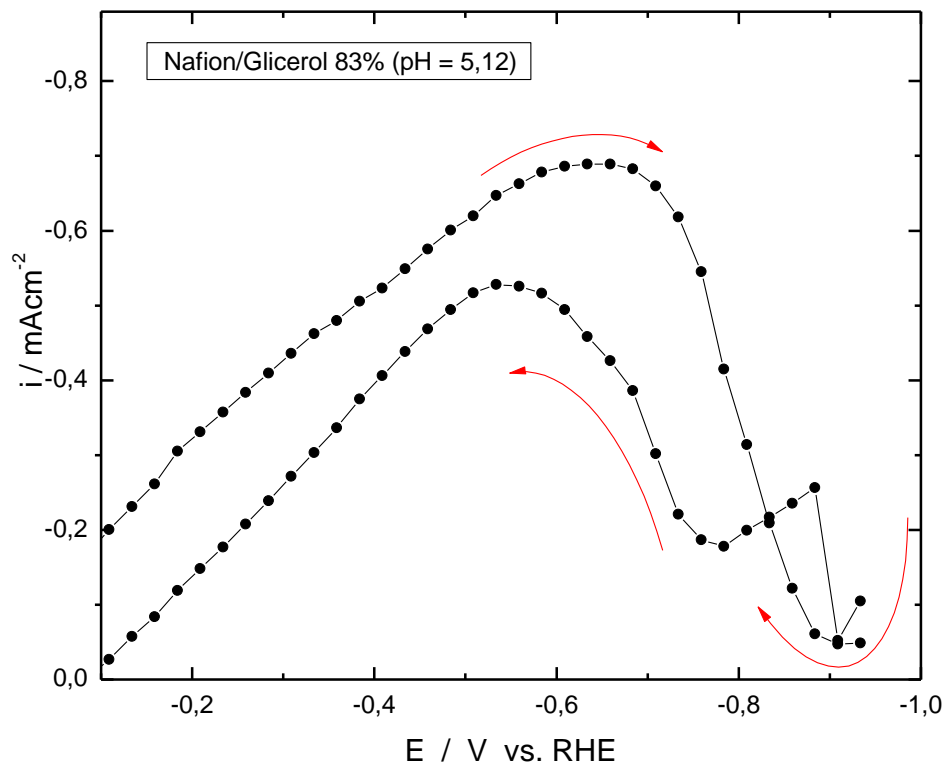


Figura 30: Curva de polarização Náfion/glicerol 83% (pH = 5,12).

As setas indicam a direção em que o sistema foi polarizado. Na curva de potencial decrescente (observe o sinal da polarização), a membrana é sujeita a alta

corrente abaixo de -0,6 V. Nessa condição a solução de glicerol não foi capaz de suprir a membrana com água para mantê-la hidratada e a condutividade cai, resultando na queda de corrente. A curva de polarização no sentido inverso só apresenta valores elevados de corrente acima de -0,5 V quando a membrana consegue se rehidratar e recuperar sua condutividade original.

6. CONCLUSÃO

Com o aumento do processo de geração de energia através do biodiesel, os impactos ambientais por outros meios de adquirir energia por fontes não renováveis vão ser reduzidas, de maneira que impacte menos o meio ambiente. A produção de geração pelo eletro oxidação do glicerol, trará redução de custos na produção e biodiesel e uma nova forma de gerar energia.

Foram analisados os comportamentos de cátodos, ânodos e da membrana PEM para utilização na reforma eletroquímica de glicerol residual (do biodiesel) para produção de hidrogênio em eletrolisadores do tipo PEM. Com isso foi possível levantar as maiores dificuldades esperadas em condições reais de operação do eletrolisador.

O alto conteúdo de íons cloreto no glicerol residual da produção de biodiesel é um forte inibidor para o processo de oxidação do glicerol de forma que, para sua utilização viável com ânodos baseados em platina, deve ser removido do resíduo antes de sua utilização eficiente para produção de hidrogênio.

O teor de íons cloreto no glicerol residual também impõe restrições ao material do suporte do eletrodo de difusão de gás utilizado neste sistema. Para esta aplicação deve-se utilizar materiais tolerantes a cloreto como óxidos de titânio, aplicados atualmente na indústria cloro-soda.

A baixa quantidade de água no resíduo requer adição desta acima da quantidade estequiométrica prevista pela reação global do eletrolisador para que a membrana trocadora de prótons mantenha sua condutividade iônica.

REFERÊNCIAS

ASTM, (2014). **American Society of Testing and Materials**. Disponível em <www.astm.org>. Acesso em: 18 de fevereiro. 2013.

ALCALÁ, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC J.A. DFT studies for cleavage of C–C and C–O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). **Journal of Catalysis**, v. 218, p. 178–190, 2003.

ARECHEDERRA, R.; TREU, B.; MINTEER S. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 173, p.156–61, 2007.

BARAKA, A.; SHAARAWY, H.H.; HAMED, H. A. Electrodeposition of Platinum Metal and Platinum-Rhodium Alloy on Titanium Substrates. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 12, n. 1, p 5 – 13, 2003.

BARD, A. J.; LARRY, R. F. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. ed. 2, 2000.

BERGAMASKI, K.; PINHEIRO, A.L.N.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART F.C. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p 19271 – 19279, 2006.

BIOPAR, (2013). **Bioenergia do Paraná**. Disponível em <www.bioparbrasil.com.br>. Acesso em: 18 de abril 2013.

BRASIL. **Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 24 de jul. de 2013.

CARVALHO, Y. K; ZAVARIZE, K. C; MEDEIROS L. S; BOMBONATO, P. P. **Avaliação do uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel na conservação de peças anatômicas**. *Pesq. Vet. Bras.* v.33, n.1. Rio de Janeiro, jan. 2013.

CLIPART, 2014. **Náfion Protonic Membrane**. Disponível em: <<http://clipartfinder.com/clipart/NafionProtonicMembraneChemicalStructure253.html>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2014.

DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMSKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n. 38, p. 9825 – 9830, 2002.

DUPOND, 2006. **General Information on Nafion® Membrane for Electrolysis**. Disponível em <<http://www.dupont.com/>>. Acesso em 19 de fevereiro de 2014.

FANGRUI M.A.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

GARCIA, J.R & DALLA COSTA, A. J. **O biodiesel no Estado do Paraná: panorama, perspectivas e desafios**. Curitiba, out. 2007.

GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.; ROSS P.N.; CAIRNS, E.J. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys **Journal of Physical Chemistry**, v.97, n. 46, p. 12020 – 12029, 1993.

GERIS, R; SANTOS, N. A. C; AMARAL, B. A; MAIA, I. S; CASTRO, V. D; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Revista Química Nova**. São Paulo, v.30, n.5. 2007.

HAMMER, B.; NØRSKOV, J.K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces **Surface Science**, v. 343, n. 3, p. 211-220, 1995.

HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NØRSKOV, J. K. CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers **Physical Review Letter**, v.76, n. 12, p. 2141 – 2144, 1996.

JIANG, J.; KUCERNAK, A. Investigations of fuel cell reactions at the composite microelectrode vertical bar solid polymer electrolyte interface, hydrogen oxidation at the nanostructured pt vertical bar na_on(r) membrane interface. **J Electroanal Chem**. 2004.

KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol, **Analytical Chemistry Hydrogen Energy**. v. 82, n. 13, p. 5420 – 5424, 2010.

LEÃO, J. P; RAMOS, A. T; MARUO, V. M; SOUZA, D. P. M. S; NEIVA, J. N. M; RESTLE, J; MORON, S. E. **Anatomopatologia de amostras de bovinos alimentados com glicerol**. *Ciência Rural*. v.42 n.7. Santa Maria, jul. 2012.

LEVIN, D. B.; CHAHINE, R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4962 – 4969, 2010.

LOBÔ, I. P; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Revista Química Nova**. São Paulo, v.32, n.6. 2009.

MA, F; HANNAB, M. A. Biodiesel Production: a review. **Bioresource Technology** .v.70, p.1-15. 1999.

MARSHALL, A. T.; HAVERKAMP, R. G. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4649 – 4654, 2008.

OLIVEIRA, J. S; ANTONIASSI, R; FREITAS, S. C; MULLER, M. D. Composição química de glicerina produzidas por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Revista Ciência Nova**. Santa Maria, v.43, n.3, mar. 2013.

OKADA, K. **Electrochemical Oxidation of Glycerol in a Proton-Exchange-Membrane Reactor**. University of Michigan, 2013.

PARANÁ Decreto Nº 2101, de 10 de novembro de 2003. Disponível em: <http://www.casacivil.pr.gov.br/>. Acesso em: 25 de jul. de 2013.

PELLEGRIN, A. C. R. S; PIRES, C. C; CARVALHO, S. PACHECO, P. S; LUIS, F. V. P; GRIEBLER, L; VENTURINI, R. S. **Glicerina bruta no suplemento para cordeiros lactentes em pastejo de azevém**. *Ciência Rural*. v.42, n.8. Santa Maria, aug. 2012.

PEREZ, J, PINHEIRO, A.L.N.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Processo de Obtenção de Catalisador de Platina Dispersa Ancorada em Substrato Através de Redução por Ácido**, Patente nº PI9702816-9 do Instituto Nacional de Propriedade Industrial- INPI, Brasil. Depositada (1997). Concedida (2005).

PINHEIRO, A.L.N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA E.C., PEREZ, J.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Electrocatalysis on Noble Metal and Noble

Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, p. 1-8, 2003.

PINHEIRO, A.L.N.; ZEI, M.S.; ERTL, G. Electro-oxidation of carbon monoxide and methanol on bare and Pt-modified Ru(10_10) electrodes **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 6, p. 1300 – 1309, 2005.

PINHEIRO, A.L.N.; ZEI, M.S.; LUO, M.F.; ERTL, G. The epitaxial growth of Pd electrodeposition on Au(100) studied by LEED and RHEED **Surface Science**, v. 600, n. 3, p. 641-650, 2006.

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, n. 16, p. 2387-2394, 1994.

SADANANDAM, G; STREELATHA, N; SHARMA, M. V. P; REDDY, S. K; SIRIVINAS, B; VENKATESWARLU, K; KRISHNUDU, T; SUBRAHMANYAM, M; KUMARI, V. D. SteamReforming of Glycerol for Hydrogen Production over Ni/SiO₂ Catalyst. **ISRN Chemical Engineering**. 2012.

SCHUCHARDTA, U; SERCHELIA, R; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, 199-210, 1998.

SHEN, W; ZHANG, B; TANG, X; LI, Y. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 32, p. 2367 – 2373, 2007.

SHUBINA, T.E.; KOPER M.T.M. Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochimica Acta**. v. 47, n. 22-23, p 3621-3628, 2002.

SOARES, R.R; SIMONETTI, D.A.; DUMESIC, J.A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3982 –3985, 2006.

TICIANELLI, E. A; GOLZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. Princípios e Aplicações. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.

UPCHURCH, (2014). **Upchurch Scientific**. Disponível em <www.upchurch.com>. Acesso em: 19 de fevereiro. 2014.

VASCONCELOS, Y. Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. **Revista Fapesp**. Edição 196, jun. 2012.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. (Eds.), **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003.

WATANABE M.; MOTOO S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 267 – 273, 1975.(a)

WATANABE M.; MOTOO S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III: enhancement of oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 275-283, 1975.(b)

WIECKOWSKI, A; NEUROCK, M. Contrast and Synergy between Electrocatalysis and Heterogeneous Catalysis. **Advances in Physical Chemistry**. 2011.

WITT, M. A. **Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos**. Florianópolis, fev, 2008.