



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPGEQ)

FERNANDO MIGUEL DE AMORIM LINO

**REFORMA ELETROQUÍMICA DE GLICEROL EM SISTEMA ACIDO-ALCALINO  
COM CATALISADORES DE PALÁDIO**

GOIÂNIA  
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

FERNANDO MIGUEL DE AMORIM LINO

#### 3. Título do trabalho

**REFORMA ELETROQUÍMICA DE GLICEROL EM SISTEMA ACIDO-ALCALINO COM CATALISADORES DE PALÁDIO**

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

**a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **José Joaquin Linares Leon**, **Usuário Externo**, em 02/08/2024, às 17:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Miguel De Amorim Lino**, **Usuário Externo**, em 21/08/2024, às 12:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4716058** e o código CRC **112AE93A**.

---

FERNANDO MIGUEL DE AMORIM LINO

**REFORMA ELETROQUÍMICA DE GLICEROL EM SISTEMA ACIDO-ALCALINO  
COM CATALISADORES DE PALÁDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG) como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Química

Linha de pesquisa: Engenharia Eletroquímica

Orientador:

Professor Doutor José Joaquín Linares Leon

Coorientador:

Pesquisador Doutor Rossano Gambetta

GOIÂNIA  
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Lino, Fernando Miguel de Amorim  
Reforma Eletroquímica de Glicerol em Sistema Ácido-Alcalino com Catalisadores de Paládio [manuscrito] / Fernando Miguel de Amorim Lino. - 2023.  
XVI, 132 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. José Joaquín Linares Leon; co-orientadora Dra. Rossano Gambetta.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2023.

Bibliografia. Anexos.  
Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Reformador Ácido-Alcalino. 2. Hidrogênio. 3. Macaúba. 4. Eletrocatalise. 5. Carvão ativado. I. Leon, José Joaquín Linares, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

### ATA IQ 64/2024

Ata nº 64 da sessão da Defesa de Mestrado de **FERNANDO MIGUEL DE AMORIM LINO**, que confere o título de **Mestre em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **20 (vinte) dias do mês de setembro de 2023 (dois mil e vinte e três)**, a partir das **09h00m**, via **videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado intitulada "**REFORMA ELETROQUÍMICA DE GLICEROL EM SISTEMA ACIDO-ALCALINO COM CATALISADORES DE PALÁDIO**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. José Joaquín Linares León (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior (UFG) e Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva (UNB)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. José Joaquín Linares León, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 20 (vinte) dias do mês de setembro de 2023 (dois mil e vinte e três).



Documento assinado eletronicamente por **José Joaquin Linares Leon, Usuário Externo**, em 06/03/2024, às 10:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **FÁBIO MOREIRA DA SILVA, Usuário Externo**, em 12/03/2024, às 07:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavio Colmati Junior, Professor do Magistério Superior**, em 13/03/2024, às 15:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4430726** e o código CRC **61B89B3F**.

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Geraldo Morim Lino (*in memoriam*) e Maria Odete Lima de Amorim Lino.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelas bênçãos em minha vida e pelos Iluminados que Ele colocou em meu caminho, pela força, determinação e saúde para seguir a minha jornada.

Agradeço aos meus pais, Geraldo Lino (*in memoriam*) e Maria Odete por acreditar, incentivar e prestigiar minhas lutas e desafios com amor. Agradeço, ao João Vitor, meu filho, pela paciência, compreensão, companheirismo e pelos momentos maravilhosos. Agradeço aos meus irmãos e familiares pelo firme apoio e paciência, sempre fundamentais em todos os momentos da minha vida.

Reservo um agradecimento especial pela imensa gratidão que guardo aos pesquisadores Dra. Simone Palma Favaro e ao Dr. Rossano Gambetta da Embrapa Agroenergia pela oportunidade, paciência, confiança, orientações e conhecimento. Deixo aqui registrado também um especial agradecimento ao meu orientador, Dr. José Joaquín Linares Leon sobretudo pela confiança, paciência, dedicação, ensinamentos e pela fantástica orientação na pesquisa.

Agradeço também às excelentes pessoas e sobretudo profissionais de excelência com as quais tive o prazer de aprender muitos dos “ossos do ofício” em especial o Juarez, o Felipe, o Diogo, o Wesley e a Larissa que muito me auxiliaram nas atividades na Área de Plantas Piloto e no Laboratório de Processos Químicos na Embrapa Agroenergia, que sem as suas contribuições este trabalho seria moroso.

Da mesma forma, agradeço à Lenine, ao Cléber e ao Allan pelo auxílio a Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Agradeço imensamente, porém com enorme pesar, ao João Paulo (*in memoriam*) do Laboratório de Materiais e Combustíveis pelo grande auxílio analítico. Agradeço também à Betânia pelo treinamento, orientação e valiosas conversas e auxílio nas análises de fisissorção.

Agradeço à Universidade Federal de Goiás (UFG), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e aos eminentes docentes pelo elevado nível de conhecimento e dedicação na formação de pesquisadores.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e à Embrapa Agroenergia pela oportunidade que tornaram este trabalho possível.

Por fim e certamente mais importante, agradeço à República Federativa do Brasil pela oportunidade única de poder contribuir para uma sociedade melhor mediante desenvolvimento da ciência e tecnologia.

## RESUMO

Na incessante busca por mudar a atual matriz energética global, principalmente mediante a redução da dependência das fontes fósseis, o hidrogênio vem ganhando importância como vetor energético e alavancando a substituição dos motores a combustão por células a combustível. Entretanto, o desafio tecnológico está em produzir hidrogênio que não proceda de fontes fósseis, destacando-se o de origem eletrolítico. Para fechar o ciclo verde de sustentabilidade, é possível conectar a produção deste H<sub>2</sub> a fontes renováveis de forma a fornecer a energia limpa necessária para sua produção. O custo atual do hidrogênio eletrolítico varia entre 3,4 a 12 USD por kg de acordo com dados da Agência Internacional da Energia em sua revisão sobre o status global das tecnologias do hidrogênio em 2023 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023), valores três vezes superiores ao H<sub>2</sub> “fóssil”. Nesse sentido, para alavancar o desenvolvimento do hidrogênio verde são necessárias alternativas que permitam a desoneração do custo do hidrogênio eletrolítico.

Este trabalho apresenta uma alternativa tecnológica mediante o desenvolvimento e otimização de um sistema de reforma eletroquímica ácido-alcalino de glicerol para cogeração de hidrogênio e eletricidade, mediante a aplicação de um gradiente de pH transmembrana com emprego de uma membrana de troca catiônica (*Cation Exchange Membrane*). Além disso, este trabalho propõe valorar o endocarpo e a casca do fruto da macaúba e sua utilização como suportes carbonáceos. Os materiais carbonosos foram caracterizados quanto à área superficial, distribuição do tamanho de poros, grupos funcionais e grau de defeitos e cristalinidade. Todos os suportes empregados foram submetidos a funcionalização química com soluções de ácidos sulfúrico, nítrico, clorídrico e de peróxido de hidrogênio com o intuito de gerar grupos oxigenados superficiais. Com os referidos suportes, foram produzidos eletrocatalisadores de Pd/C pelo método de redução com ácido fórmico em meio alcalino. Os eletrocatalisadores de Pd/C foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e em área eletroquimicamente ativa mediante eletro-oxidação de CO previamente adsorvido na superfície do Pd (*stripping* de CO). Como referencial suporte, foi usado o negro de fumo Vulcan XC-72 seguindo o mesmo protocolo que os carvões oriundos dos resíduos do fruto da macaúba. Os resultados preliminares evidenciam o potencial dos suportes carbonosos alternativos justificando sua aplicação como anodo em reformador eletroquímico ácido-alcalino. Otimizou-se a vazão e a temperatura de operação tendo como variável resposta a produção de hidrogênio. Realizaram-se experimento preliminares de reforma sob as condições ótimas em condições galvanostáticas, sendo avaliada a produção de hidrogênio, de eletricidade, junto com os produtos obtidos da eletro-oxidação do glicerol. Com o material Pd/C com melhor performance (Vulcan XC-72 tratado com peróxido de hidrogênio), foi

possível obter uma produção de H<sub>2</sub> de 0,528 Nm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> com uma produção de energia concomitante de 0,725 kWh m<sup>-2</sup>. Além disto, foi possível obter produtos de maior valor agregado como o ácido glicérico, tartrônico e oxálico na eletroxidação do glicerol. O sistema eletrolítico mostrou-se uma alternativa à valoração da glicerina, principal subproduto de produção de biodiesel, capaz de diversificar o portfólio de produtos (hidrogênio e produtos de química fina) dessa indústria com implicações diretas no fluxo de caixa e na sustentabilidade do processo. Além disso, este trabalho também demonstra a viabilidade do uso de carvão ativado obtido de valoração termoquímica de resíduos lignocelulósicos do processamento do fruto da macaúba (endocarpo e casca).

**Palavras-Chave:** Reformador ácido-alcálico; Macaúba; Carvão ativado; Eletrocatalise; Glicerina; Hidrogênio.

## ABSTRACT

In the incessant search for change in the energy model by reducing the dependence on fossil fuels, hydrogen is gaining importance as an energy vector and lever to replace combustion engines with fuel cells. Nevertheless, producing hydrogen from non-fossil fuel sources is still a challenge, with an emphasis on electrolytic hydrogen. To close the green cycle, it is possible to connect hydrogen production to renewable sources to supply the required energy. A shortcoming of this process is the high price of the electrolytic hydrogen, between 3.4 and 12 USD per kg, according to the International Energy Agency in its 2023 annual report about the global status of hydrogen technologies (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023), three times higher than “fossil” H<sub>2</sub>. To boost green hydrogen development, alternatives are mandatory to reduce the cost of electrolytic hydrogen.

This dissertation presents an alternative by developing and optimizing an acid-alkaline glycerol electrochemical reformed to cogenerate hydrogen and electricity by applying a transmembrane pH gradient through a Cation Exchange Membrane. Moreover, this work proposes valorizing the endocarp and shell of the macauba wastes to obtain carbon support by hydrothermal treatment. The prepared materials were characterized by measuring the surface area, pore size distribution, functional groups, and the degree of defects and crystallinity. All the used supports were chemically functionalized by treating them with sulfuric, nitric, chlorohydric acid, and hydrogen peroxide to add oxygenated surface groups. With these supports, Pd/C electrocatalysts were prepared by chemical reduction with sodium formate in alkaline medium. The Pd/C electrocatalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Transmission Electron Microscopy, and quantifying the electrochemically active surface area by CO stripping. Vulcan XC-72 carbon black was used as a reference support, following the same protocol as the macauba carbon supports. The preliminary electrochemical results evidenced the potential of the alternative carbon supports, stimulating their ulterior application in the acid-alkaline electrochemical reformer. The temperature and the flow rate were optimized, taking the hydrogen produced as the output variable. Preliminary electroreforming experiments under the optimum conditions were galvanostatically carried out, evaluating the amount of hydrogen, electricity, and glycerol oxidation products obtained. With the best Pd/C material (Vulcan XC-72 treated with hydrogen peroxide), it was possible to produce 0.528 Nm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub> with a concomitant energy of 0.725 kWh m<sup>-2</sup>. In addition, it was possible to obtain high-added-value products such as glyceric, tartronic, and oxalic acid as the most abundant glycerol electro-oxidation products. The system demonstrated to be an alternative for glycerine valorization, the main by-product of biodiesel synthesis, capable of diversifying the portfolio (hydrogen and fine chemicals) of this industry with direct implications on the cash flow and the process sustainability. Finally,

this work also evidences the feasibility of using activated carbon from the thermochemical valorization of lignocellulosic wastes from the macauba processing (endocarp and shell).

**Keywords:** Acid-alkaline reformer; Macaúba; Activated charcoal; Electrocatalysis; Glycerin; Valorization; Hydrogen.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Perfil da demanda energética nas diferentes regiões globais segundo dados da <i>International Energy Agency</i> (2022).....	4
Figura 2 - Histórico do consumo energético global nos últimos 50 anos segundo a IEA (Fonte: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, (2022)).....	5
Figura 3 – Histórico de investimentos em tecnologias energéticas para fontes fósseis e energia limpa segundo dados de 2023 da IEA.....	6
Figura 4 - Matrizes energéticas global e do Brasil em 2022 segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (Fonte: EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS (2023)).....	7
Figura 5 - Matriz elétrica mundial e brasileira em 2022 segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (Fonte: EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS (2023)).....	7
Figura 6 - Esquema simplificado de processos da indústria oleoquímica demonstrando o portfólio de produtos e a geração de glicerina como subproduto (Fonte: CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (2010)).....	9
Figura 7 - Principais fontes de triglicerídeos para produção de biodiesel em 2022 .....	10
Figura 8 – Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos em excesso de metanol para a produção de biodiesel (Fonte: CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (2010)).....	10
Figura 9 - Histórico de produção de glicerol e glicerina bruta de 2015 a 2022 de acordo com a Análise de Conjuntura de Biocombustíveis da Empresa de Pesquisa Energética.....	11
Figura 10 - Geração de hidrogênio, eletricidade e produtos de química fina a partir de reforma eletroquímica de glicerol. ....	12
Figura 11. Esquemas dos diferentes tipos de eletrolisadores .....	19
Figura 12 - Representação esquemática de alótropos de carbono, suas hibridizações e grafitação (adaptado de F. DE MATOS <i>et al.</i> (2017) and FALCAO; WUDL (2007)).....	21
Figura 13 - Representação do fruto de macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ) e suas partes morfológicas (fonte: Caixeta Vieira (2020)) .....	25
Figura 14 - Carvão ativado de endocarpo de macaúba e o respectivo carvão ativado em pó empregado neste estudo.....	26
Figura 15- Monitoramento do pH e condutividade elétrica dos suportes catalíticos em função do número de lavagens em água deionizada.....	29
Figura 16 - Aparato empregado na funcionalização dos diferentes suportes catalíticos.....	30
Figura 17 - Determinação de umidade total, carbono fixo, material volátil e cinzas nos diferentes materiais carbonáceos. ....	34
Figura 18 - Análise da composição elementar dos materiais. ....	35
Figura 19 – Determinação do ponto de carga zero dos diferentes materiais carbonáceos.....	36
Figura 20 - Quantificação de grupos ácidos oxigenados e grupos alcalinos totais pelo método de Boehm para os diferentes materiais carbonáceos submetidos a uma pré-etapa de lavagem.....	37
Figura 21 - Grupos funcionais superficiais quantificados por titulação de Boehm nos diferentes materiais funcionalizados por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A), HNO <sub>3</sub> (B), HCl (C) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (D).....	38
Figura 22 - Análise dos Componentes Principais nos suportes sem funcionalização.....	39

Figura 23 - Análise dos Componentes Principais nos suportes funcionalizados.....	39
Figura 24 - Análise de Agrupamento clássica usando a distância de Mahalanobis como Índice de similaridade (CC=carvão casca; CE-1 e CE-2 = carvão endocarpo; CB=carbon black; A, B, C e D= funcionalizados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HCl e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , respectivamente).....	40
Figura 25 – Espectros de infravermelho de materiais não funcionalizados.....	41
Figura 26 - Espectro de infravermelho de CE-1 não-funcionalizado (CE-1) e sua série de funcionalizações com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (CE-1 A), HNO <sub>3</sub> (CE-1 B), HCl (CE-1 C) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CE-1 D).....	42
Figura 27 – Difrátogramas de raios x dos materiais carbonáceos sem funcionalização evidenciando reflectâncias (002), (100) e (112). ....	43
Figura 28 – Convolução das bandas gama (110), pi (002) e envelope obtidas a partir de dados de difração do material CB lavado. ....	43
Figura 29 - Espectroscopia Raman na análise do <i>carbon black</i> (CB), carvão do endocarpo (CE-1, CE-2) e carvão da casca (CC) do fruto da macaúba funcionalizados em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (D). ....	45
Figura 30 - Convolução por ajuste Lorentz-Gaussiano cruzado demonstrando os picos componentes do material CB-A. ....	46
Figura 31 – Isotermas de fisissorção com nitrogênio a 77K obtidas na caracterização microestrutural dos diferentes suportes carbonáceos.....	48
Figura 32 - Áreas específicas totais, de mesoporos, microporos e áreas externas dos diferentes materiais.....	51
Figura 33 - Volumes específicos de microporos e mesoporos e raio médio de mesoporos para os diferentes materiais carbonáceos.....	51
Figura 34 - Nanopartículas de Pd presentes no filtrado sem funcionalização do suporte (A). Ausência de evidência de nanopartículas de Pd presentes no filtrado com o emprego de suporte funcionalizado (B). ....	57
Figura 35 - Difrátogramas correspondentes aos catalisadores suportados em CB indicando o plano de difração (002) correspondente ao carbono cristalino do suporte e os planos de (111), (200), (220), (311) e (222) dos planos de difração do paládio suportado constituindo a fase ativa do catalisador. ....	61
Figura 36 – Comparação do tamanho médio de cristalito influenciado pela funcionalização dos suportes CB e CE-2.....	62
Figura 37. Imagem de MET dos diferentes catalisadores preparados no trabalho .....	62
Figura 38 - Área eletroquimicamente ativa (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) determinada nos diferentes catalisadores de paládio.....	64
Figura 39 - Caracterização eletroquímica dos catalisadores suportados em CB, normalizados pela carga metálica de paládio e pela área eletroquimicamente ativa determinada por <i>stripping</i> de CO....	65
Figura 40 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de glicerol obtidos na avaliação do desempenho eletrocatalítico dos catalisadores suportados em CB, CE-1, CE-2 e CC evidenciando os efeitos da funcionalização do suporte na atividade do catalisador. ....	66
Figura 41 - Espectros de foto emissão apresentando a especiação química superficial da fase ativa e do carbono superficial dos catalisadores CB-D e CE-2D.....	69

Figura 42- Espectros de foto emissão apresentando a especiação química superficial da fase ativa e do carbono superficial dos catalisadores CE-1D e CC-A. ....	70
Figura 43 - Produtos de química fina obtidos a partir da eletro-oxidação de glicerol em sistema de reforma eletroquímica (Fonte: Adaptado de Namdeo <i>et al.</i> (2023) e Simões; Baranton; Coutanceau, 2012)).....	74
Figura 44 – O arco-íris do hidrogênio, classificação das tecnologias de produção de hidrogênio com base no esquema de cores visando informar a sustentabilidade do processo de geração.....	79
Figura 45 - Visão da célula unitária e do sistema durante realização dos ensaios de performance. ...	81
Figura 46 – Ilustração do preparo das camadas catalíticas e difusora mediante pintura com tinta catalítica. ....	82
Figura 47 - Componentes estruturais da célula unitária indicando a simetria estrutural em relação à membrana eletrolítica.....	85
Figura 48 - Montagem da célula unitária. ....	86
Figura 49 - Sistema de reforma ácido-alcalina.....	86
Figura 50 - Superfície de resposta de produção de hidrogênio considerando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). ....	88
Figura 51 - Superfície de nível resposta de produção de hidrogênio considerando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	89
Figura 52 - Prova de conceito com resultados experimentais do funcionamento do sistema em eletrólise da água sem gradiente de pH, eletrólise da água com gradiente de pH, eletrólise de glicerol 1M sem gradiente de pH e eletrólise de glicerol 1M com gradiente de pH. ....	90
Figura 53 – Exemplo de ambientação do sistema por LSV usando CB-A. ....	91
Figura 54 - Curvas de polarização e de densidade de potência do catalisador CB obtidas às temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e no ponto ótimo (PO). ....	92
Figura 55 - Curvas polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CB-A e CB-D.....	93
Figura 56 - Curvas de polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CE-1A e CE-1D.....	94
Figura 57 - Curvas de polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CE-2A e CE-2D.....	95
Figura 58 - Curvas de polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CC-A e CC-D.....	96
Figura 59 -Curvas de densidade de corrente durante ensaio de estabilidade com o catalisador CB sem tratamento de funcionalização química. ....	98
Figura 60 - Curvas amperométricas de estabilidade e desempenho dos catalisadores avaliados. ....	98
Figura 61 - Produção de hidrogênio em função do catalisador empregado na GOR.....	100
Figura 62 - Cromatogramas dos produtos da oxidação do glicerol usando catalisador CE-1D nos modos contínuo e reciclo de alimentação da célula unitária. ....	102
Figura 63 - Seletividade de produtos de oxidação de glicerol em modo reciclo e contínuo, respectivamente. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os Dozes Princípios da Química Verde e sua importância no desenvolvimento de processos verdes e sustentáveis (Fonte: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2023)).....	6
Tabela 2 - Principais vetores energéticos disponíveis.....	13
Tabela 3 - Principais características dos diferentes tipos de eletrolisadores .....	17
Tabela 4 - Materiais carbonáceos empregados na funcionalização e dos diferentes suportes catalíticos .....	29
Tabela 5 - Rendimentos gravimétricos de funcionalização. ....	30
Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos obtidos por difração de raios x dos diferentes materiais carbonáceos submetidos à lavagem e funcionalização. ....	44
Tabela 7 - Parâmetros microestruturais obtidos na caracterização dos materiais por Raman.....	47
Tabela 8 - Parâmetros microestruturais dos materiais carbonáceos obtidos pelos métodos de BET, t-Plot e BJH para caracterização de microestrutura porosa. ....	50
Tabela 9 - Reagentes e suportes empregados na síntese de nanocatalisadores de paládio suportados em diferentes suportes catalíticos. ....	57
Tabela 10 - Dados dos tamanhos de cristalitos suportado nos catalisadores produzidos .....	60
Tabela 11 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CB pelo teste de Tukey.....	67
Tabela 12 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CE-1 pelo teste de Tukey.....	67
Tabela 13 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CE-2 pelo teste de Tukey.....	67
Tabela 14 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CB pelo teste de Tukey.....	68
Tabela 15 - Composições percentuais superficiais do paládio e carbono.....	68
Tabela 16 - Classificação das Técnicas de geração de hidrogênio (adaptado de Adaptado de Çelik e Yildiz (2017)). ....	78
Tabela 17 - Ensaios experimentais do Delineamento Composto Central Rotacional realizados na otimização do sistema .....	87
Tabela 18 - Parâmetros de desempenhos dos catalisadores em condições ótimas de operação em célula unitária. ....	96
Tabela 19 - Comparação do desempenho dos catalisadores pelo Teste de Tukey em modo reciclo ao nível de significância de 0.05. ....	100
Tabela 20 - Comparação do desempenho dos catalisadores pelo Teste de Tukey em modo contínuo ao nível de significância de 0.05. ....	101

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>4</b>
2.1. PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL E BRASILEIRO .....	4
2.2. OS BIOCOMBUSTÍVEIS E O BIODIESEL .....	8
2.3. OS VETORES ENERGÉTICOS.....	12
2.4. O HIDROGÊNIO .....	14
2.5. ELETRÓLISE .....	16
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS CARBONÁCEOS .....</b>	<b>21</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	21
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
<b>3.3.1 Materiais.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.2 Metodologia para caracterização dos suportes catalíticos.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.3 Funcionalização dos suportes catalíticos.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier em Reflexão Difusa (DR-FTIR) .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.5 Titulação de Boehm .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.6 pH de potencial de carga zero (pH<sub>pcz</sub>).....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.7 Análise microestrutural por isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.8 Difração por raios-X.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.9 Espectroscopia RAMAN .....</b>	<b>33</b>
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
3.4 CONCLUSÕES .....	52
<b>CAPÍTULO 4. ELETROCATALISADORES DE PALÁDIO.....</b>	<b>53</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	53
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
<b>4.2.1 Síntese dos catalisadores de paládio suportados em carvão. ....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.2 Voltametria cíclica (CV) .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.3 Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.4 Difração por raios-x .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.5 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão.....</b>	<b>60</b>
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60

4.4 CONCLUSÕES .....	70
<b>CAPÍTULO 5 - REFORMA ELETROQUÍMICA DE GLICEROL .....</b>	<b>72</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	72
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	80
<b>5.2.1 Materiais .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2.2 Métodos .....</b>	<b>80</b>
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	89
5.4 CONCLUSÕES .....	106
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>107</b>
<b>CAPÍTULO 7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>108</b>
<b>CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO C .....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO D .....</b>	<b>130</b>

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Por conta das necessidades ambientais, econômicas e sociopolíticas, existe um anseio de transição da matriz energética global para o uso de fontes energéticas e materiais renováveis em detrimento do uso de fontes fósseis. Nesse sentido, o desenvolvimento de processos verdes, o estabelecimento de uma economia de base circular e a mitigação de seus efeitos ambientais são pilares fundamentais para um desenvolvimento sustentável. Do ponto de vista químico, a valoração e o reciclo de materiais em processos, a produção de energia de melhor qualidade e seu uso mais eficiente são desafios tecnológicos atuais.

A biomassa constitui-se como a fonte de matéria-prima renovável e o desenvolvimento de formas de sua valoração são fundamentais. Dentre as tecnologias disponíveis, a valoração termoquímica, bioquímica e eletroquímica são áreas de intensa pesquisa com o objetivo comum o desenvolvimento de processos sustentáveis. Nesse contexto, há grande interesse no desenvolvimento de biocombustíveis (biodiesel, bioetanol, butanol), de novas plataformas químicas (etanol, glicerol) e, sobretudo, no estabelecimento de uma economia baseada no hidrogênio, denominada a economia do hidrogênio visando mitigar problemas tanto energéticos quanto ambientais.

O desenvolvimento e estabelecimento da economia do hidrogênio já é uma realidade global e intensamente fomentada por governos e iniciativas privadas. O hidrogênio é hoje o principal vetor energético devido à sua importância ambiental, química e energética. Sua produção e uso sustentáveis estão fundamentadas no desenvolvimento e emprego das tecnologias de células eletrolíticas e células combustíveis, pilares fundamentais da economia do hidrogênio e a base do nosso futuro energético. Nesse sentido, há um esforço gigantesco em produzir hidrogênio de forma sustentável e eficiente a partir de processos mais limpos e fontes renováveis como forma de promover a descarbonização da economia mundial. De acordo com a IEA, menos de 1% do hidrogênio total produzido em 2022 procede de fontes limpas, majoritariamente de processos baseados em fontes fósseis com captura de carbono. Apenas 100 kt das 95 Mt produzidas em 2022 provêm do hidrogênio eletrolítico. Apesar das particularidades regionais no tocante à fonte empregada, esse cenário é global e ilustra ainda a enorme dependência de matérias-primas não-renováveis.

O Brasil possui um parque energético diversificado e com ampla participação de fontes renováveis, portanto, possui potencial para se desenvolver tecnologicamente e explorar a produção de hidrogênio sustentável a menores custos. No contexto internacional, o país reúne características estruturais e tecnológicas para se tornar um *player* no processo de inserção do hidrogênio na matriz energética mundial. Dentro deste contexto, pode-se encaixar a possibilidade de produção de hidrogênio verde a partir da valorização de resíduos de biomassa (por ex., glicerina subproduto da produção de biodiesel). Uma das possíveis vias é

a reforma, neste caso, a reforma eletroquímica do glicerol, onde é possível obter  $H_2$  de alta pureza junto com produtos de eletroxidação, os quais possuem maior valor agregado que o glicerol e que representa também uma plataforma tecnológica promissora. Além disso, se for aplicado e mantido um gradiente apropriado de pH, além de produzir hidrogênio, o sistema será capaz de produzir eletricidade. Diferentemente dos processos de reforma tradicionais, as condições da reforma eletroquímica são mais brandas que os processos clássicos de reforma catalítica, em alinhamento com o desenvolvimento de processos mais sustentáveis preconizados pela química verde.

Considerando os pontos acima expostos, o presente trabalho visa contribuir para o estabelecimento de uma economia circular mediante criação de elos entre processos, mitigar a formação de resíduos e promover o desenvolvimento econômico e social, termos alinhados com os objetivos de desenvolvimento sustentável promovidos pela Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas.

Desta forma, a presente dissertação é dividida em vários capítulos, sendo este primeiro de apresentação do trabalho e descrição de seus objetivos, seguido de um referencial teórico. Os subseqüentes capítulos se focam em cada um dos elementos explorados no trabalho, a preparação dos materiais carbonosos oriundos de resíduos de endocarpo e casca da macaúba e sua caracterização físico-química (capítulo 3). O capítulo 4 se foca no preparo, caracterização e análises preliminares eletroquímicas dos eletrocatalisadores de Pd/C suportados sobre estes materiais. Os materiais com melhor desempenho foram levados para a realização dos ensaios no reformador eletroquímico ácido-alcálico, cujos resultados em termos de curvas de polarização, produção de hidrogênio, de eletricidade e dos produtos de eletro-oxidação do glicerol são analisados e discutidos no capítulo 5. Finalmente, apresentam-se as conclusões gerais do trabalho no capítulo 6, recomendações no capítulo 7, para encerrar o texto com o referencial bibliográfico no capítulo 8. Destaca-se que os capítulos 3 a 5 apresentam uma estrutura similar à de um manuscrito, com um breve referencial teórico, seguido da parte experimental, resultados e discussão, e conclusões finais do capítulo.

Com estas premissas descritas, o presente trabalho tem como objetivo central o desenvolvimento e a otimização de um reformador ácido-alcálico de membrana de troca catiônica para produção concomitante de hidrogênio e eletricidade, além de produtos de química fina da eletro-oxidação do glicerol através do uso de eletrocatalisadores de Pd suportados em matrizes carbonosas procedentes da valoração termoquímica de resíduos de processamento da macaúba. Este objetivo geral, por sua vez, pode ser dividido nos seguintes objetivos parciais:

- Desenvolvimento do método de preparação dos materiais carbonosos a partir do tratamento termoquímico;

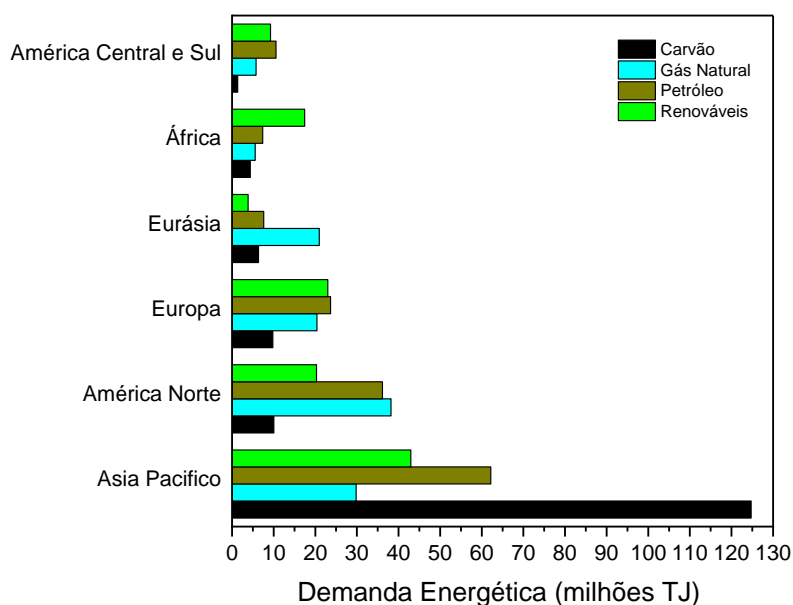
- Caracterização físico-química dos materiais carbonosos preparados;
- Síntese e caracterização físico-química dos eletrocatalisadores de Pd/C suportado sobre os diferentes materiais carbonosos propostos;
- Realização dos estudos de reforma eletroquímica e otimização das condições de operação para maximizar a produção de hidrogênio;
- Obtenção e avaliação do desempenho e estabilidade dos nanocatalisadores em reformador ácido-alcálico;
- Caracterização dos produtos de eletro-oxidação por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) quanto à seletividade.

## CAPÍTULO 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL E BRASILEIRO

O desenvolvimento tecnológico, o crescimento industrial e a melhoria no padrão de vida da sociedade acompanham a evolução do consumo energético e consequentemente o aumento na demanda de recursos energéticos (HU; CHEN; YANG, 2022). Nesse panorama, três pontos caracterizam o atual cenário energético global: (1) uma enorme demanda energética, (2) matriz energética predominantemente fóssil com horizonte repleto de incertezas e (3) a geração de energia de baixa qualidade devido à emissão de grande quantidade de gases de efeito estufa (GEE) (BEZERRA LEITE NETO *et al.*, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2020). A Figura 1 apresenta o atual cenário de consumo energético primário nas diferentes regiões do globo segundo dados de 2022 da *International Energy Agency* (IEA) evidenciando a grande parcela de fontes fósseis e a participação de fontes renováveis como hidrelétrica, nuclear, eólica, solar, fotovoltaica e biomassa (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022).

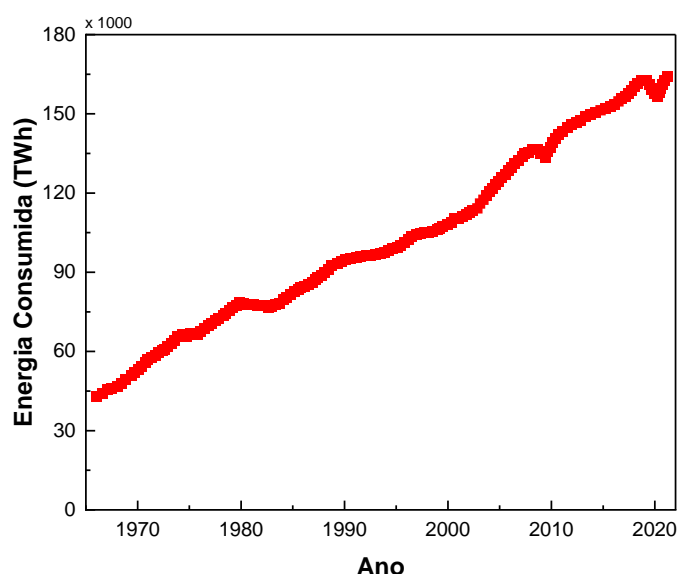
Figura 1 - Perfil da demanda energética nas diferentes regiões globais segundo dados da *International Energy Agency* (2022)



De forma geral, como apresentado na Figura 1, o carvão mineral, o gás natural e o petróleo são os protagonistas da matriz energética global, motivo pelo qual constitui-se numa matriz extremamente poluente em termos energéticos e bastante susceptível à volatilidade e

incerteza dos mercados em decorrência de conflitos regionais e interesses geopolíticos (CNI, 2022). Apesar disso, segundo dados apresentados em 2022 pela IEA (2022) (Figura 2), nos últimos cinquenta anos houve um incremento vertiginoso na demanda energética global atribuído ao crescimento populacional, à crescente industrialização em países emergentes, sobretudo do leste asiático.

Figura 2 - Histórico do consumo energético global nos últimos 50 anos segundo a IEA (Fonte: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, (2022))



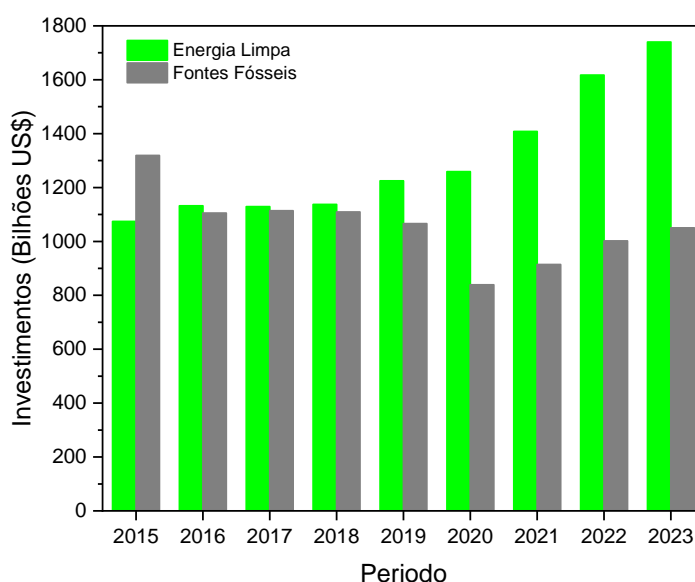
Além do crescimento populacional e forte industrialização, a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) cita também o atraso tecnológico como um fator importante no estabelecimento do atual panorama energético (CHENG *et al.*, 2021; SHAHZAD *et al.*, 2022). Com base no panorama acima apresentado e nas atuais projeções, com destaque para projeção da *U.S. Energy Information Administration* publicada em 2023, a publicação indica um recrudescimento acentuado dos atuais problemas até 2050 fomentado sobretudo pela previsão no aumento de cerca de 50% na demanda energética em relação aos níveis atuais (U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2023).

De modo geral e sob uma perspectiva histórica, os fatores acima apontados alteraram o padrão e intensificaram o consumo de fontes energéticas não-renováveis. Além dos sérios problemas ambientais devido à emissão de grandes quantidades de gases de efeito estufa, como o agravamento da poluição, o aquecimento global, a degradação dos ecossistemas, destruição da camada de ozônio, chuvas ácidas, o impacto é global e responsável pelas alterações climáticas atuais (MACEDO, 2023).

Em virtude dos problemas apresentados, há um esforço global para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos, mais eficientes e sustentáveis, com apelo ao uso de fontes energéticas renováveis com o objetivo comum de promover a descarbonização da matriz

energética global mediante produção de energia limpa, estabelecimento de uma economia sustentável, circular e baseada no hidrogênio como principal matriz energética, assim denominada de economia do hidrogênio (OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021; YAP; MCLELLAN, 2023). Nessa perspectiva global, o fomento ao desenvolvimento de energias limpas ganhou notável importância estratégica principalmente a partir de 2016 (Figura 3) devido ao pesado investimento em tecnologias alternativas para obtenção de energias limpas (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022, 2023; U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2023).

Figura 3 – Histórico de investimentos em tecnologias energéticas para fontes fósseis e energia limpa segundo dados de 2023 da IEA



No contexto atual, apesar do uso de fontes energéticas renováveis ainda serem ainda pouco expressivas na maioria dos países do mundo, há interesse e um forte apelo da comunidade internacional no desenvolvimento de processos mais sustentáveis e alinhados com os doze princípios da Química Verde cujo objetivo é a sustentabilidade e melhoria no desenvolvimento de processos (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2023; ZHANG, 2020). Os 12 princípios são fundamentais (Tabela 1) no atual cenário visando reduzir a dependência de combustíveis fósseis e aliviar a crise climática global (DING; CAI; WEN, 2021).

Tabela 1 - Os Doze Princípios da Química Verde e sua importância no desenvolvimento de processos verdes e sustentáveis (Fonte: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2023))

Princípio	Conceito
1. Prevenção	Prevenir a geração de resíduos é melhor que destiná-lo
2. Economia Atômica	Maximizar a incorporação dos reagentes ao produto
3. Sínteses menos perigosas	Menos tóxico significa menor risco no local de trabalho e para o meio ambiente
4. Projeto produtos seguros	Na fase de projeto, a toxicidade química deve ser minimizada.
5. Solventes mais seguros	Solventes devem ser substituídos por alternativas menos tóxicas

6. Eficiência Energética	Métodos sintéticos com condições de equilíbrio próximas a $T_{\text{ambiente}}$ e $P_{\text{atm}}$ .
7. Matérias-primas renováveis	Matérias-primas renováveis devem ser usadas em vez de esgotar as fontes não-renováveis.
8. Redução de resíduos	Derivatizações desnecessárias devem ser minimizadas ou evitadas, se possível, pois requerem reagentes adicionais e geram resíduos.
9. Catálise	A eficiência e o rendimento da síntese devem ser aumentados.
10. Projetando a degradação	No final da vida útil, os itens devem ser facilmente degradados.
11. Análise em tempo real	Monitoramento em processo antes da formação de substâncias perigosas
12. Química mais segura	Matérias-primas e produtos químicos devem ser inerentemente seguros

O Brasil destaca-se mundialmente pelo uso de fontes renováveis em suas matrizes energética e elétrica como pode ser constatado nas Figura 4 e Figura 5, as quais evidenciam os acentuados contrastes nos perfis energéticos quando comparado com as matrizes mundiais.

Figura 4 - Matrizes energéticas global e do Brasil em 2022 segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (Fonte: EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS (2023)).

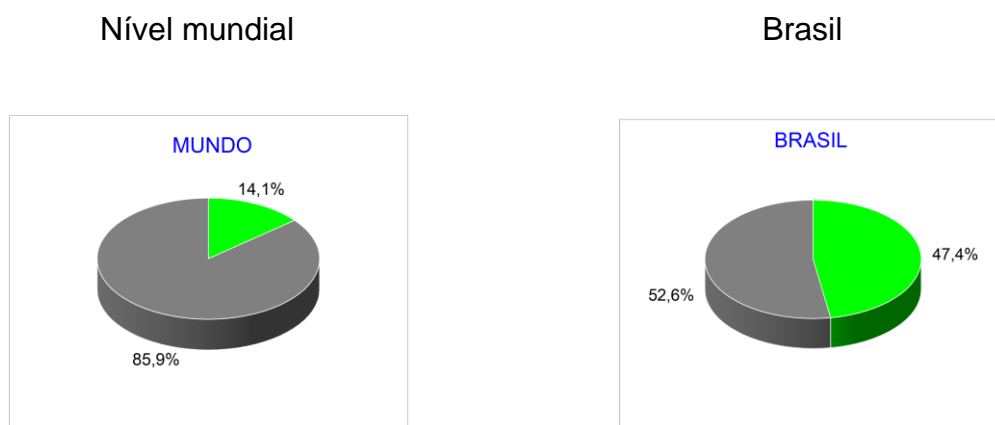
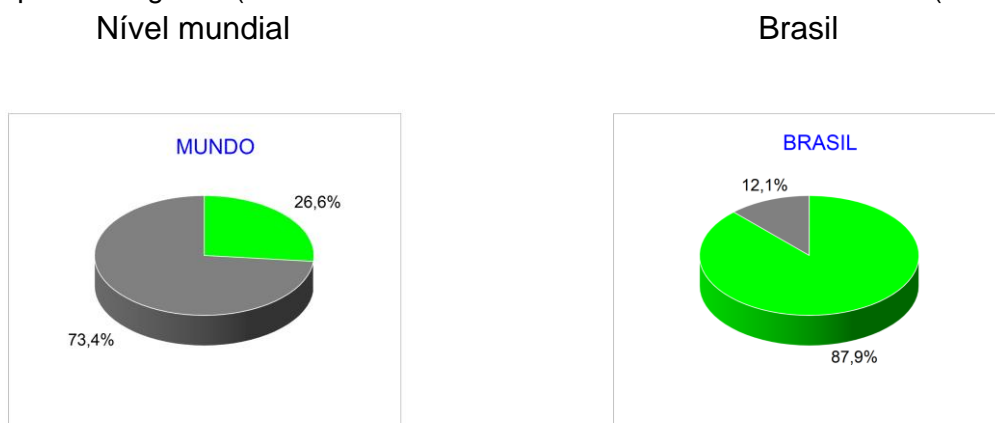


Figura 5 - Matriz elétrica mundial e brasileira em 2022 segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (Fonte: EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS (2023)).



Como pode ser observado nas Figuras 4 e 5, a matriz energética e elétrica brasileira se destacam pela elevada participação das fontes renováveis, o que dá ao Brasil uma posição preponderante no panorama energético mundial. Dentro deste *mix* energético, destaca-se o papel fundamental desempenhado pela biomassa, com especial ênfase no papel da indústria álcoolquímica, de biodiesel e a gaseificação devido ao estado da maturidade tecnológica já alcançado (EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS, 2023a).

## 2.2. OS BIOCOMBUSTÍVEIS E O BIODIESEL

No contexto brasileiro, os biocombustíveis representam cerca de 25% do volume ofertado ao setor de transportes com destaques para o bioetanol que compõe 27% da mistura à gasolina e o etanol carburante (E100) responsáveis por abastecer a frota veicular adaptada com tecnologia FlexFuel (BRAGA *et al.*, 2022; DE OLIVEIRA GONÇALVES *et al.*, 2023). Além do etanol, o biodiesel foi inserido na matriz energética brasileira em 2005 pelo marco do biodiesel (Lei 11.097/2005) e representa 9,6% do combustível disponível como B10 na frota de veículos pesados (EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS, 2023a).

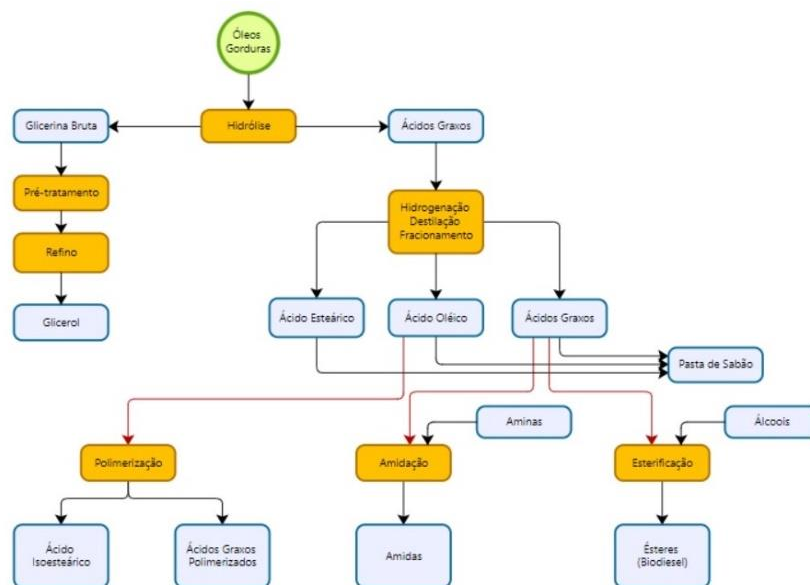
O Brasil destaca-se pelo uso de fontes energéticas renováveis e suas políticas de diminuição da dependência de insumos energéticos não-renováveis materializado pelos programas do Proálcool (STOLF; OLIVEIRA, 2020) e Renovabio (STOLF; OLIVEIRA, 2020), por exemplo. A participação de fontes renováveis confere independência internacional e maior segurança energética frente às instabilidades e volatilidades dos mercados (RABBI *et al.*, 2022).

Como pode ser observado, a realidade energética brasileira é atípica e alguns fatores contribuem para esse panorama, dentre eles, a diversidade e disponibilidade de fontes energéticas renováveis (lenha, carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana, solar, fotovoltaica), a extensão territorial, a baixa densidade demográfica, topografia favorável, condições climáticas propícias e ampla disponibilidade de terras aráveis (EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS, 2023a). No entanto, apesar dessas vantagens estratégicas, alguns desafios ainda precisam ser superados, pois apesar de apresentar uma das energias mais limpas é também uma das mais caras, sobretudo devido a decisões regulatórias e políticas públicas que têm contribuído para o encarecimento nos últimos anos (AUDI, 2022).

O biocombustíveis são fontes energéticas renováveis obtidos da biomassa e à semelhança das energias eólica, solar e hidroelétrica constituem alternativas sustentáveis e com pegada de carbono quase nula (TIJJANI USMAN *et al.*, 2022). O forte apelo ambiental fomentou alavancou o desenvolvimento de processos oleoquímicos, em especial o processo de transesterificação responsável pela produção de biodiesel (**Erro! Fonte de referência não e**

ncontrada.) que vem disputando importantes faixas de mercado com produtos derivados da petroquímica (PERIN; JONES, 2019).

Figura 6 - Esquema simplificado de processos da indústria oleoquímica demonstrando o portfólio de produtos e a geração de glicerina como subproduto (Fonte: CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (2010))



No cenário global, a produção de biodiesel foi maciçamente alavancada e no contexto brasileiro a produção de se expandiu tornando-se o terceiro maior produtor e consumidor atrás apenas da Indonésia e EUA, respectivamente (SAHARA et al., 2022). Em 2020, a produção de biodiesel atingiu 6,4 bilhões de litros e apresenta uma capacidade instalada de 10,4 bilhões de litros distribuídos entre as quarenta e nove unidades produtoras autorizadas (EPE, 2022). O processamento de biodiesel depende diretamente da demanda de óleos, principalmente do óleo de soja que no panorama brasileiro tem aporte de cerca de 72% (Figura 7), segundo dados de um informe do BNDES em 2022 (YABE MILANEZ et al., 2022).

O Brasil tem na produção do óleo de soja a sua principal fonte de triglicerídeos, matéria-prima para a produção de biodiesel e o assim denominado “complexo da soja” está estruturado sobretudo nas macrorregiões sul e centro-oeste, principais produtoras desse insumo. Além da soja, espécies oleaginosas como o dendê, algodoeiro, girassol, amendoim, mamona, macaúba são de grande interesse econômico em virtude de sua elevada produtividade, sobretudo para a macaúba, fortalecendo a integração dessas espécies oleaginosas com a cadeia de produção do biodiesel e expandindo a capacidade produtiva brasileira (AMPESE et al., 2023; COLOMBO et al., 2018; FAVARO et al., 2022).

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos e gorduras, é atóxico, não-inflamável, biodegradável, alternativa sustentável ao diesel do petróleo e

comumente referido como B100 podendo ser usado puro ou em mistura em motores Diesel (LIU; ZHONG; LAWAL, 2022). No processo de transesterificação (

Figura 8), a tecnologia predominante é a catálise alcalina de óleos e gorduras formando uma mistura de monoalquil ésteres de cadeia longa (biodiesel).

Figura 7 - Principais fontes de triglicerídeos para produção de biodiesel em 2022

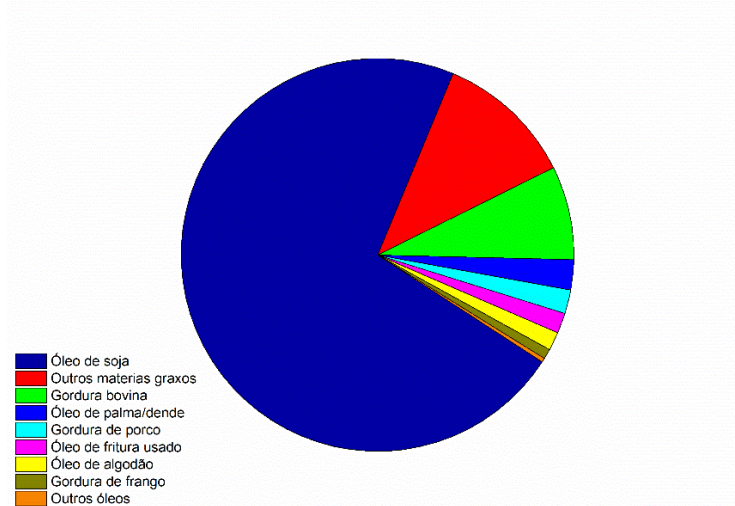
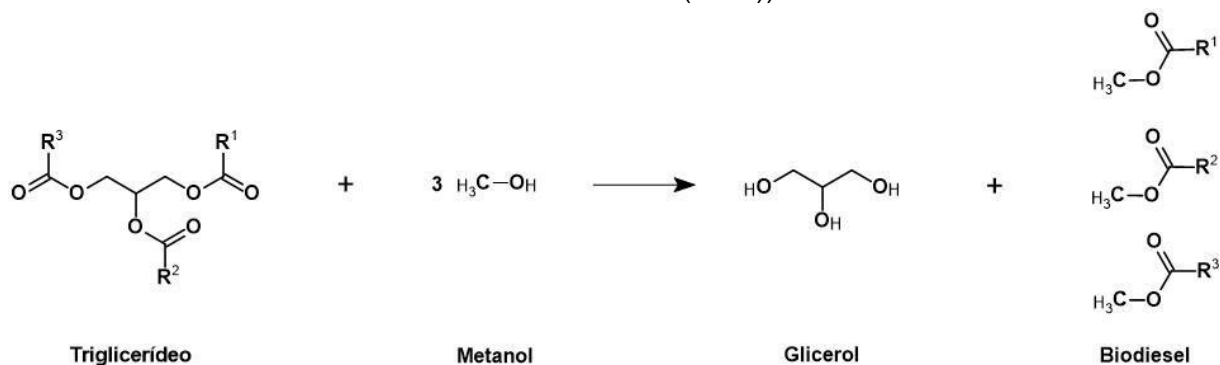


Figura 8 – Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos em excesso de metanol para a produção de biodiesel (Fonte: CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (2010)).

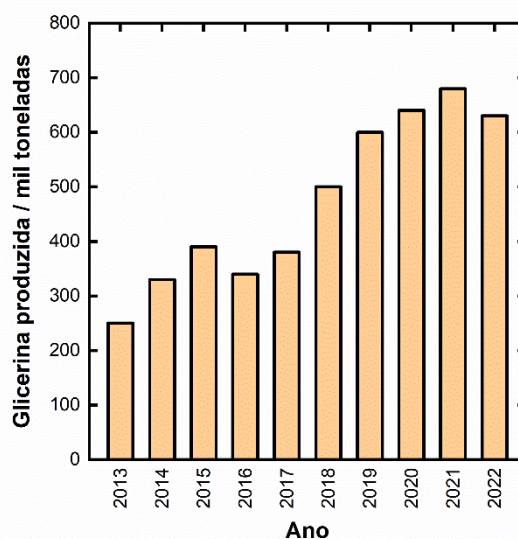


A transesterificação via catalise alcalina tem como característica a cogeração de glicerina como principal coproduto onde a cada 100 quilos de óleo vegetal são empregados 10 quilos de metanol para formar 100 quilos de biodiesel e 10 quilos de glicerol (LIU; ZHONG; LAWAL, 2022). Este fato vem recebendo uma atenção especial devido à destinação desse produto assim como à possibilidade de melhoria na sustentabilidade e economia desse processo (LIU; ZHONG; LAWAL, 2022). O glicerol produzido em grande escala tem um impacto na sustentabilidade e no futuro da indústria de biodiesel uma vez que gerará cerca

de 10% em peso do produto como subproduto. Além do glicerol proveniente do biodiesel, a produção de etanol contribui com cerca de 4% de glicerol para a oferta no mercado (MONTEIRO *et al.*, 2018; NAVARRETE; NIELSEN; SIEWERS, 2014).

Devido ao desequilíbrio entre a oferta e demanda, o valor de mercado da glicerina representa um problema de sustentabilidade e onera o custo de produção de biodiesel (CHILAKAMARRY *et al.*, 2021). De acordo com a Análise da Conjuntura dos Biocombustíveis, em 2022 a produção de biodiesel foi de aproximadamente 630.000 toneladas, sendo exportado, fundamentalmente à China, aproximadamente um 56% da produção. O preço de mercado da glicerina bruta é de aproximadamente 600 UDS por tonelada. Já no caso do glicerol, glicerina refinada, com uma melhor saída de mercado, o preço estabelecido para exportação é de 1230 UDS por tonelada (EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS, 2023b). A Figura 9 apresenta a série histórica de produção de glicerina bruta de acordo com os dados recolhidos nas séries de Análise de Conjuntura de Biocombustíveis da Empresa de Pesquisas Energéticas desde 2013 até 2022 .

Figura 9 - Histórico de produção de glicerol e glicerina bruta de 2015 a 2022 de acordo com a Análise de Conjuntura de Biocombustíveis da Empresa de Pesquisa Energética

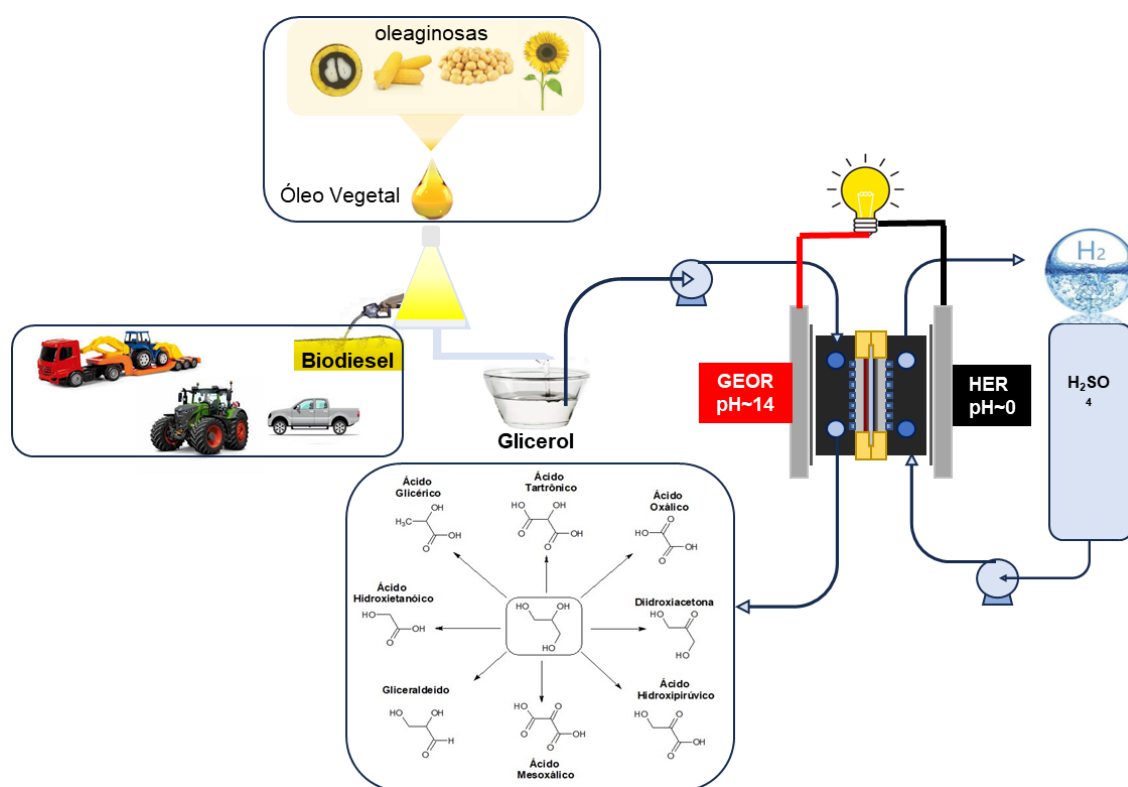


Devido ao baixo valor comercial, a valoração da glicerina representa um estímulo a propostas de sustentabilidade na produção de biodiesel e também uma oportunidade de negócios pela diversificação do portfólio de produtos uma vez que o glicerol representa uma plataforma química de interesse tecnológico podendo resultar em produtos de maior valor agregado, eletricidade e hidrogênio (KHADEMI; ALIPOUR-DEHKORDI; NALCHIFARD, 2023; MOKLIS; CHENG; CROSS, 2023). Na literatura existem diferentes abordagens e propostas para a sua valoração, dentre elas, o uso aditivo em combustíveis, a conversão química, reforma a vapor, fermentação anaeróbica conversão catalítica a hidrocarbonetos, olefinas,

síntese de precursores poliméricos entre outros (ASOPA; BHOI; SAHARAN, 2022; CHECA *et al.*, 2020; GOYAL; HERNÁNDEZ; COCHRAN, 2021; GUJAR; MODHERA, 2023; MOREIRA *et al.*, 2021).

Uma das rotas mais interessantes para a valorização do glicerol é através da produção de hidrogênio já seja através da via fermentativa escura/acidogênica, através da reforma catalítica a vapor ou através da reforma eletroquímica. A possibilidade de geração simultânea de hidrogênio de elevada pureza (99,999%), e produtos de química fina mediante processos catalíticos de valorização do glicerol é um ponto crucial em um contexto que se desenha para uma matriz energética fundamentada na economia do hidrogênio (HU; HE; XU, 2021). Na Figura 10 se apresenta um esquema de um sistema de reforma eletroquímica para produção de hidrogênio a partir de glicerol (AMORIM; CRISAFULLI; LINARES, 2022).

Figura 10 - Geração de hidrogênio, eletricidade e produtos de química fina a partir de reforma eletroquímica de glicerol.



### 2.3. OS VETORES ENERGÉTICOS

Descrito o panorama energético com a cada vez mais relevante participação das fontes renováveis, é importante salientar os prós e contras das energias renováveis (HALKOS; GKAMPOURA, 2020):

- Inesgotáveis se comparadas às fontes fósseis por sua rápida regeneração ou “infinita” disponibilidade;
- Mínima emissão de gases de efeito estufa em termos líquidos;
- Possibilidade de implementação em locais remotos;
- Autonomia energética ao país;
- Incentivos à pesquisa para melhoras tecnológicas.

Apesar destas notáveis vantagens, as fontes renováveis de energia apresentam algumas limitações:

- Altos investimentos iniciais;
- Disponibilidade irregular do recurso em função das condições climáticas;
- Impactos ambientais pontuais.

O segundo fator é especialmente relevante para os fornecedores dos sistemas elétricos, podendo trazer importantes prejuízos, como cortes elétricos por consequência de desajustes entre a oferta e a demanda de eletricidade. Para resolver estes eventuais descompassos emerge a figura dos vetores energéticos. De acordo com Orecchini (2006) um vetor energético é um material gasoso, líquido ou sólido capaz de transportar e/ou armazenar energia, em espaço tempo. O papel do vetor adquire relevância quando analisada sua função. Em caso de oferta energética superior à demanda, os vetores seriam capazes de armazenar este excesso para, em momento de demanda superior à oferta, disponibilizar a energia anteriormente armazenada.

Tabela 2 - Principais vetores energéticos disponíveis

Vetor energético	Mecanismo de transferência de energia
Eletricidade	Energia elétrica
Hidrogênio	Energia química
Fluídos de troca de calor	Energia térmica

Dentro do papel fundamental desempenhada pela eletricidade, destacam-se as baterias, visto que apresentam capacidade de armazenamento de energia, podendo esta ser usada à demanda, o que se ajusta aos padrões de um vetor energético. Contudo, muitos dos materiais usados nas baterias são tóxicos e apresentam uma vida útil limitada. Os principais tipos de baterias são de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico, níquel-zinco, íon lítio, sódio-enxofre. Os supercapacitores também são capazes de armazenar energia elétrica. Usam-se em comum com as baterias durante momentos de pico de demanda. Contudo, não se trata de uma tecnologia ainda suficiente, sendo necessárias melhoras no

tempo de vida útil, tensão, faixa de temperaturas de operação e densidade energética. Os dois tipos de supercapacitores mais importantes são os eletrolíticos e de dupla camada (ORECCHINI *et al.*, 2013).

No caso do armazenamento com ajuda de líquidos térmicos, não é possível seu armazenamento para serem transportados a longas distâncias nem por tempos prolongados. Contudo, esta forma de armazenamento apresenta algumas vantagens, como a alta capacidade de armazenagem, alta eficiência, segurança e alta capacidade de reutilização. Este tipo de fluídos podem ser classificados em função do tipo de calor trocado, sensível, latente e através de uma reação química reversível. No primeiro caso, usam-se líquidos como a água, óleos ou sais fundidos, permitindo trabalhar desde 25 até 300 °C no caso de usar óleos ou sais fundidos. Caso forem usados sólidos, como rochas ou materiais cerâmicos, as temperaturas chegam a alcançar o valor de 1400 °C. No caso dos sistemas de mudança de fase, aproveita-se o calor associado ao processo de fusão/solidificação, devido à menor variação de volume comparado a outras mudanças de fase. Alguns compostos são sais hidratados, parafinais, poliálcoois, eutéticos. Este tipo de sistemas permite armazenar uma grande quantidade de energia em volumes mais reduzidos. Finalmente, o armazenamento com ajuda de reações químicas se baseia no uso de reações reversíveis, por exemplo, a ação da radiação solar permite uma reação reversível endotérmica acontecer, cujos produtos depois podem sofrer a reação inversa e devolver a energia armazenada. Esta opção possui uma densidade energética elevada e permite armazenar energia por longos períodos. Um exemplo são as transições óxido metálico-metal:  $\text{SnO}_2 + 2 \text{CH}_4 + \text{calor} \rightarrow \text{Sn}^{+2} \text{CO} + 2 \text{H}_2$  e  $\text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2 \text{H}_2 + \text{calor}$ . Outro exemplo típico é o processo de geração de amônia.

## 2.4. O HIDROGÊNIO

Do conjunto de vetores energéticos, o hidrogênio se destaca como o maior e mais importante de todos (ABDIN *et al.*, 2020). O hidrogênio é o mais simples elemento da tabela periódica e o mais abundante, presente em 90% das moléculas com um 70% da massa envolvida. Na natureza é encontrado na forma de molécula diatômica que, em condições padrão de pressão e temperatura, encontra-se no estado de agregação gasoso, sendo um gás incolor, insípido e inodoro. Possui a maior densidade energética em base mássica (poder calorífico inferior de 119900 kJ kg<sup>-1</sup>); contudo, devido à baixa massa molecular (2 kg kmol<sup>-1</sup>), possui uma densidade muito reduzida de 0,083 kg m<sup>-3</sup> em condições padrão, o que faz com que sua densidade volumétrica seja muito reduzida, 10,05 kJ m<sup>-3</sup>. Isto torna um desafio seu armazenamento, sendo necessária sua pressurização até 700 bar, sua liquefação ou sua adsorção em materiais adsorventes ou inclusão em hidretos (MORADI; GROTH, 2019).

A produção de hidrogênio pode envolver diversas matérias primas. Quando produzido com ajuda de fontes renováveis, o hidrogênio pode ser classificado como renovável e ecológico. Quando queimado na presença de oxigênio, apenas é produzido água como produto. Caso for usado o oxigênio de ar, sua combustão na presença de  $N_2$  pode gerar óxidos de nitrogênio. Contudo, ainda é menos poluente que qualquer combustível fóssil. Sua presença na indústria química é fundamental ao ser matéria prima para a produção de fertilizantes, na petroquímica, para produção de alimentos saturados, dentre outros. O conjunto de métodos de produção e usos tem dado lugar à chamada economia do hidrogênio.

Apesar do hidrogênio ser tão abundante, não se encontra naturalmente em sua forma livre. Assim, faz-se necessário o auxílio de processos químicos para sua produção, destacando-se a produção através da reforma do gás natural, gaseificação do carvão, reforma de hidrocarbonetos, eletrólise, além de ser produto secundário do refino do petróleo. Segundo os dados do *Global Hydrogen Review 2023*, a produção total de  $H_2$  em 2022 foi de 95 Mt, com uma participação de 62% da reforma do gás natural sem captura, utilização ou armazenamento do  $CO_2$  gerado, enquanto a gaseificação do carvão é responsável por 21% do  $H_2$  e 16% dos processos de refino. Apenas um 0,7% procede de fontes consideradas limpas, fundamentalmente com sistemas de captura, uso e armazenamento, enquanto somente 100 kt procedem de processos de eletrólise (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023). Com uma previsão de aumento no consumo de hidrogênio com base nos novos setores que demandarão este insumo, como a produção direta de eletricidade, combustíveis verdes, amônia, dentre outros, é possível chegar a uma demanda de hidrogênio superando as 300 Mt em 2050, pelo que se faz mais necessário que nunca a mudança nas formas de produção de hidrogênio para alternativas menos poluentes.

Na busca por mudar essa realidade, os governos a nível mundial têm significativamente estimulado políticas de desenvolvimento de produção de hidrogênio através de fontes limpas, como é o caso da União Europeia (“European Partnership for Hydrogen Technologies”, 2022), Reino Unido, (“UK hydrogen strategy”, 2021) e EUA (“U.S. Department of Energy Hydrogen Program Plan”, 2022). No Brasil, recentemente tem sido implementado o comitê gestor e as diretrizes do Plano Nacional do Hidrogênio que irá marcar as diretrizes de promoção do hidrogênio como ator dentro do setor energético (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2022) Este programas firmemente visam, nos anos vindouros, substituir os veículos de combustão interna por carros elétricos movidos com hidrogênio alimentando células a combustível. Contudo, para poder aplicar estas mudanças é necessário dar atenção aos pilares básicos da economia do hidrogênio, sua produção, seu transporte e o armazenamento. (MOLINER *et al.*, 2016). Neste sentido, os dois processos que estão sendo mais intensivamente desenvolvidos para a produção do hidrogênio sustentável são aquelas

baseados em biomassa, fundamentalmente por fermentação ou termoconversão (LEPAGE *et al.*, 2021) bem como o processo de eletrólise da água. (SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019).

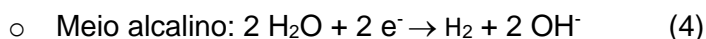
Os processos de termoconversão envolvidos na produção de hidrogênio marrom envolvem a pirólise, reforma catalítica e oxidativa e a gaseificação. Apesar de serem tecnologias maduras, apresentam algumas limitações como baixa eficiência térmica, alto custo e a necessidade de instalação de sistemas de purificação para remoção do CO, CO<sub>2</sub> e outros hidrocarbonetos que são gerados nos processos (DOU *et al.*, 2019). Já os processos biológicos, baseados na fermentação escura e a fotofermentação, não possuem suficiente maturidade tecnológica e umas baixas taxas de produção de hidrogênio, o que leva a um desempenho insuficiente do sistema, além de uma baixa eficiência (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2021). Por consequência das limitações, a eletrólise emerge como a opção mais interessante para produção de hidrogênio verde de alta pureza em condições mais suaves e com uma eficiência mais elevada.

## 2.5. ELETRÓLISE

A História da eletrólise se remonta a finais do século XVIII, quando os mercadores holandeses Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk conseguiram produzir hidrogênio por meio de um gerador eletrostático que enviava descargas elétricas a uns eletrodos de ouro. Mais tarde, Johann Wilhelm Ritter desenvolveu um eletrolisador com ajuda de uma bateria Volta, sendo que até 1888 não se fabricou um primeiro eletrolisador industrial para a obtenção de hidrogênio e oxigênio, por Dmitry Lachinov (CAVALIERE, 2023). Todos estes sistemas se basearam no uso de soluções alcalinas como eletrólito até o surgimento das membranas de troca protônica nos anos 60 do século XX pela General Electric (fundamentalmente as membranas Nafion<sup>®</sup>) que supuseram o surgimento dos eletrolisadores de membrana polimérica.

O funcionamento básico de um eletrolisador se baseia naquele das células eletrolíticas, onde é necessária a aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, ânodo e cátodo, para permitir o desenvolvimento de uma reação eletroquímica. No caso da eletrólise da água, as reações que acontecem se explicitam nas equações 1 a 4 a depender do meio em que ocorre o processo de eletrólise.

- Reação de oxidação da água (evolução de oxigênio):
  - Meio ácido:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$  (1)
  - Meio alcalino:  $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$  (2)
- Reação de redução da água (evolução de hidrogênio):
  - Meio ácido:  $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (3)



Na atualidade, estão disponíveis fundamentalmente três tipos de eletrolisadores com diferentes graus de maturidade tecnológica, os eletrolisadores alcalinos (*alkaline electrolyzers*, AE), os eletrolisadores de membrana polimérica (*polymer electrolyte membrane electrolyzers*, PEME) e os eletrolisadores de óxido sólido (*solid oxide electrolyzers*, SOE). Cada tipo de eletrolisador possui suas próprias características, eletrocatalisadores, eletrólitos, temperaturas de operação, valores típicos de investimento, custo total de produção de hidrogênio etc., parâmetros que são resumidos na Tabela 3 (NASSER *et al.*, 2022).

Tabela 3 - Principais características dos diferentes tipos de eletrolisadores

Características	AE	PEME	SOE
<b>Eletrólito</b>	Solução de KOH 20-40% wt.	Polieletrólito (p. ex. Nafion®)	Ítria estabilizada com zircônia (YSZ)
<b>Íons transportados</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Ânodos</b>	Ni, liga NiMo	Pt, PtPd	Ni/YSZ
<b>Catodo</b>	Ni, liga NiCo	RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub>	Compostos de lantânio, estrôncio ou manganês do tipo perovskita sobre YSZ
Densidade de corrente (A cm <sup>-2</sup> )	0.2-0.4	0.6-2	0.3-2
<b>Tensão de célula (V)</b>	1.8-2.4	1.8-2.2	0.7-1.5
<b>Pressão de operação (bar)</b>	2-10	15-30	< 30
<b>Temperatura de operação (°C)</b>	60-80	50-80	650-1000
<b>Eficiência (referida ao poder calorífico superior)</b>	62-82	67-84	≈ 90
<b>Duração aproximada da entrada em</b>	< 15	< 15	> 60

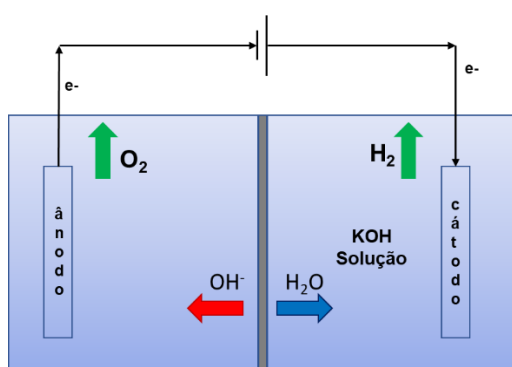
<b>funcionamento (min)</b>			
<b>Durabilidade (h)</b>	< 90.000	< 40.000	< 40.000
Velocidade de produção de hidrogênio ( $\text{m}^3 \text{H}_2 \text{h}^{-1}$ )	< 760	< 40	< 40
Consumo de energia / ( $\text{kWh} (\text{m}^3 \text{H}_2)^{-1}$ )	4.5-6.6	4.2-6.6	> 3.7
Custos de capital / ( $\text{€ kW}^{-1}$ )	1,000-1,200	1860-2320	> 2,000
<b>Custo estimado para 2050 (\$/kWh)</b>	600	750	200
<b>Vantagens</b>	a. Baixo investimento. b. Tecnologia madura. c. Uso de metais não nobres.	a. Desenho simples e compacto. b. Obtenção de hidrogênio de alta pureza. c. Resposta rápida a variações na demanda.	a. Podem ser usadas também como célula a combustível. b. Não usa metais nobres. c. Alta eficiência.
<b>Desvantagens</b>	a. Corrosão. b. Hidrogênio impurificado. c. Entrada em funcionamento lenta. d. Densidades de corrente mais limitadas	a. Uso de metais nobres. b. Membranas poliméricas de alto custo. c. Durabilidade limitada. d. Operação em meio ácido.	a. Eletrodos instáveis. b. Problemas de segurança e selagem do sistema. c. Eletrólito frágil.
<b>Grau de maturidade</b>	Comercial	Comercial	Início da comercialização

A Figura 11 apresenta uma representação esquemática de cada tipo de eletrolisador descrito. Nas representações de cada tipo de eletrolisador se evidencia as diferentes espécies que são transportadas através do eletrólito.

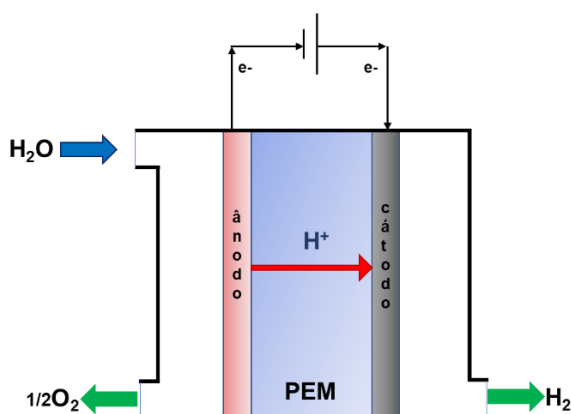
Um das características gerais dos eletrolisadores é a necessidade de aplicação de forças eletromotrizes elevadas para vencer a barreira energética estabelecida pela reação de oxidação da água, com um valor teórico em condições padrão de 1,23 V vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH). Além disto, é necessária a aplicação de um sobrepotencial extra

elevado para permitir que as reações redox ocorram em velocidades suficientemente alta para ter uma produção de hidrogênio significativa, levando a potenciais de célula unitária para os sistemas de baixa temperatura dentre 1,7 a 2 V para densidades de corrente de  $1 \text{ A cm}^{-2}$ . Isto encarece significativamente os custo de operação. Além disto, a necessidade de uso de materiais nobres nos eletrodos, assim como eletrólitos resistentes às condições agressivas de operação dos eletrolisadores levam à necessidade de realizar importantes investimentos iniciais, assim como custos de manutenção, elementos que hoje em dia se constituem nos grandes desafios tecnológicos da eletrólise.

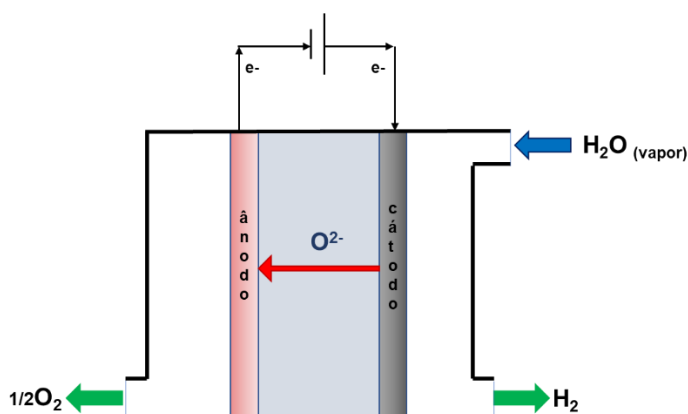
Figura 11. Esquemas dos diferentes tipos de eletrolisadores



Eletrolisador alcalino



Eletrolisador de membrana polimérica



Eletrolisador de óxido sólido

Outro ponto fundamental que deve ser abordado na implementação de eletrólise é a origem da energia que usaremos para alimentar o eletrolisador. O sucesso da implementação do hidrogênio verde se sustenta no acoplamento da eletrólise junto com as energias renováveis em uma sequência que sentaria as bases da economia do hidrogênio. Entretanto, os obstáculos já citados dos altos investimentos e custos operacionais ainda travam o pleno desenvolvimento da produção de H<sub>2</sub> verde eletrolítico. Para ter uma melhor ideia desta situação, basta se referir ao custo do H<sub>2</sub> eletrolítico, de média nos 7,5 USD por kg frente a um custo três vezes inferior para o hidrogênio procedente de fontes fósseis. São, portanto, necessárias melhoras tecnológicas para abater esse número e aproximá-lo ao valor do hidrogênio obtido, por exemplo, por meio da reforma a vapor de gás natural. Estes são os desafios que alentaram a realização deste trabalho de mestrado.

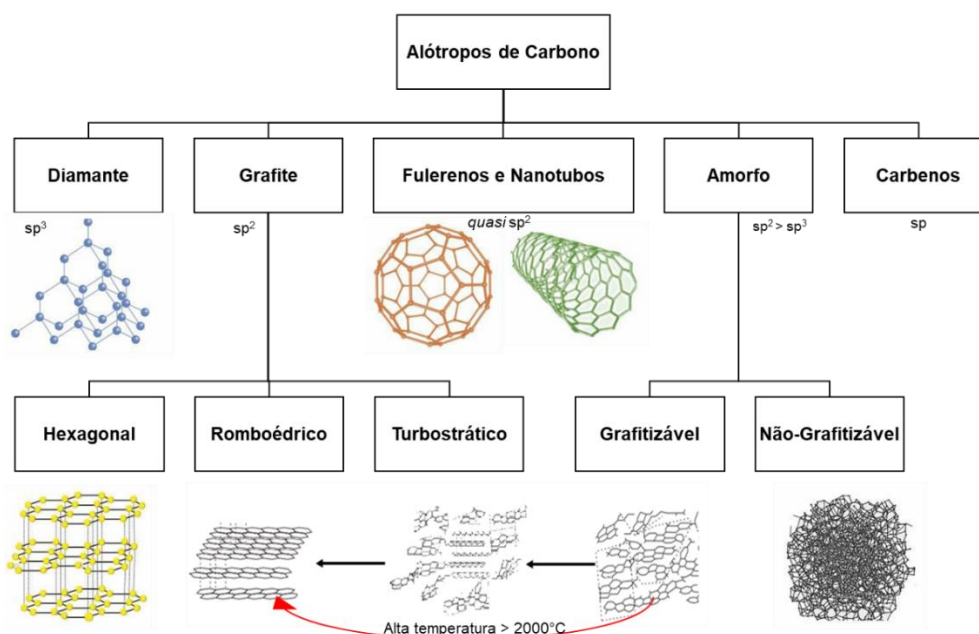
## CAPÍTULO 3. MATERIAIS CARBONÁCEOS

### 3.1 INTRODUÇÃO

Materiais carbonáceos como carvão, biochar, *carbon black*, fibras de carbono e grafite são produtos que têm estruturas que podem variar desde amorfas a cristalinas, ter diferente grau de grafitação e cristalinidade, com efeito em suas propriedades devido à origem da matéria-prima precursora quanto ao tratamento termoquímico empregado (LEE; LEE; ROH, 2021)

As formas alotrópicas do carbono (Figura 12) apresentam propriedades físico-químicas únicas e têm sido empregadas com sucesso em diferentes processos catalíticos (ALBERS *et al.*, 2003)(ALBERS *et al.*, 2003). De forma geral, os materiais carbonáceos podem apresentar diferentes formas cristalográficas que variam desde amorfas (carvão ativado, negro de carbono, coque) a cristalinas (grafite, diamante, fulerenos, nanotubos) estabelecendo uma relação *sui generis* do tipo estrutura-propriedades (FERNANDES BARBOSA; PINHEIRO BRAGA, 2021).

Figura 12 - Representação esquemática de alótropos de carbono, suas hibridizações e grafitação (adaptado de F. DE MATOS *et al.* (2017) and FALCAO; WUDL (2007))



Sob uma perspectiva catalítica, os diferentes materiais carbonáceos são materiais polivalentes apresentando tanto propriedades catalíticas quanto de suporte e desempenhando importantes funções em reações químicas, enzimáticas e biológicas seja na

síntese de produtos químicos, intermediários, vitaminas e produtos farmacêuticos em escala industrial (LAM; LUONG, 2014) ~~(LAM; LUONG, 2014a)~~. Apesar de ser tradicionalmente usado como suporte para fases ativas metálicas, o carbono e seus alótropos vem apresentando aplicações catalíticas promissoras em processos como fotocatalise (RANGARAJAN; YAN; FARNOOD, 2020) ~~(RANGARAJAN; YAN; FARNOOD, 2020)~~, eletrocatalise (NSABIMANA *et al.*, 2018) ~~(NSABIMANA *et al.*, 2018)~~ e processos de oxidação em fase líquida (PCHELAROV *et al.*, 2022; SONG *et al.*, 2017).

Essa polivalência decorre de sua natureza carbonácea e na capacidade da sua estrutura porosa estabelecer parâmetros microestruturais importantes como, por exemplo, elevada área superficial específica, volume de microporos, diâmetro de poros, tipo e distribuição de poros com implicações diretas na performance catalítica (HENNING; VON KIENLE, 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). A densidade química superficial e a especiação de grupos funcionais conferem propriedades superficiais com influência na capacidade adsorptiva, fundamental em catálise heterogênea (JJAGWE *et al.*, 2021). A funcionalização do substrato superficial pode conferir propriedades anfóteras, estabilidade química e melhorar suas condutividades térmica e elétrica.

Em comparação com os catalisadores tradicionais à base de metal, os materiais de carbono têm vantagens como alta resistência em meio ácido e alcalino conferindo um estabilidade suplementar (BURKHOLDER *et al.*, 2022). Catalisadores com fase ativa suportada em carbono têm vantagens sobre os suportes oxofílicos em diferentes reações e constituem atualmente uma nova geração de catalisadores multifuncionais emergentes, derivados de materiais de carbono, como grafeno, nanotubos de carbono e carvão ativado (LAM; LUONG, 2014). Os catalisadores suportados estão presentes na maioria dos processos químicos aumentando a taxa de conversão e controlando a seletividade de produtos (WISNIOWSKI; ZHANG, 2022).

Vantajosamente, materiais de carbono como o carvão ativado podem ser preparados a partir da biomassa residual sendo uma característica atraente por diminuir a “pegada de carbono” e estimular processos sustentáveis na transformação de biomassa num macro contexto de economia circular. Os carvões podem ser obtidos via processos termoquímicos de pirólise e gaseificação (BALAT, 2008a, 2008b, 2008c).

O carvão oriundo de biomassa pode ser ativado mediante processos de ativação físicos ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ) e/ou químicos ( $H_3PO_4$ ,  $KOH$ ,  $ZnCl$ ) visando desenvolver sua microestrutura porosa para aumento de área e volumes específicos (ALBERS *et al.*, 2003; DALAI; AZARGOHAR, 2007). Além disso, o carvão pode ser funcionalizado por via térmica e/ou química, facilitando a ancoragem de nanopartículas metálicas e melhorar sua atividade catalítica específica (CARMO *et al.*, 2006). Ademais, após a vida útil do catalisador suportado em carbono, há a possibilidade de recuperar a fase ativa mediante combustão da matriz

carbonácea favorecendo a mitigação de resíduos de processo e diminuição do elevado custo inerente da fase metálica geralmente constituída de metais nobres (TIBOR; GRANDE, 2022).

O carvão ativado tem vasta aplicação industrial devido às suas propriedades de pureza, porosidade, filtrabilidade, densidade, dureza, inércia química, hidrofobicidade e polaridade (IWANOW *et al.*, 2020). Além disso, o baixo custo da matéria-prima, a boa resistência mecânica, a prevenção de sinterização, a excelente dissipação de calor e a distribuição relativamente homogênea da fase ativa são propriedades importantes em catálise heterogênea. No entanto, devido à sua natureza multivariável, suas propriedades ainda são pouco compreendidas e apresentam comportamentos por vezes antagônicos em decorrência da dificuldade inerente ao seu estudo (CARMO; LINARDI; POCO, 2008).

Conhecer a microestrutura e as propriedades de materiais carbonáceos é de grande importância no contexto de catalisadores suportados, pois existe influência do método de síntese e do suporte catalítico na distribuição da fase ativa com implicações na atividade catalítica. Essa assertiva está bem fundamentada nos trabalhos de Kuznetsov *et al.* (2008) e Gurrath *et al.* (2000) que ilustram a complexidade de previsão do comportamento catalítico, porém estabelecem uma importante relação suporte e desempenho catalítico.

Kuznetsov *et al.* (2008) constataram importantes efeitos da superfície química e da estrutura microporosa de suportes de grafite e antracito em catalisadores de paládio. Os autores avaliaram que o grau de redução do precursor metálico ( $H_2PdO_4$ ), o tamanho das partículas da fase ativa e a sua distribuição superficial variavam dependendo do suporte de carbono empregado. Uma distribuição mais uniforme das partículas nanométricas (1-2 nm) de paládio, com pequenos aglomerados, foi observada em carbono grafite termicamente expandido quando comparado ao carbono antracito. Os catalisadores foram avaliados quanto à hidrogenação e observaram amplas variações no desempenho dependendo do catalisador utilizado. Catalisadores contendo aglomerados de partículas tiveram maior atividade em reações de hidrogenação de hexeno-1 e ciclohexeno. Por outro lado, os catalisadores com partículas localizadas em microporos exibiram baixa atividade de hidrogenação. Além disso, constataram que a hidrogenação do hexeno-1 excedeu a do ciclohexeno em algumas ordens de grandeza e atribuíram as diferenças observadas à forte interação do suporte e da fase ativa juntamente com uma difusão limitada de reagentes e produtos nos microporos de carbono. Segundo os autores, qualquer um desses fatores pode predominar em um suporte específico, a depender do catalisador utilizado. Os resultados mais promissores permitiram inferir que a densidade superficial específica de centros doadores de elétrons, importantes para a redução do precursor metálico foi maior em suportes preparados a partir de grafite e que, portanto, a estratégia para síntese de catalisadores Pd/C em suportes porosos a partir de grafites e antracitos deve considerar o ato da mesoporosidade juntamente com o controle das propriedades eletro doadoras e receptoras presentes nos grupos superficiais do carbono.

Gurrath *et al.* (2000) de forma semelhante produziram carvões ativados com diferentes estruturas porosas e composições químicas superficiais a partir da pirólise de precursores carbonáceos (turfa, casca de coco e hidrocarbonetos) e posteriormente tratados com oxigênio, cloro, hidrogênio e amônia a elevadas temperaturas. Empregando esses materiais como suportes catalíticos, os autores produziram catalisadores de Pd/C usando diferentes precursores metálicos aniônico ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ), neutro ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) e catiônico [ $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$ ]( $\text{NO}_3$ ) $_2$ ), respectivamente. Os diferentes catalisadores foram avaliados quanto à estrutura ótima de redução a 400 K e avaliaram a acessibilidade na microestrutura dos catalisadores por ensaios de quimissorção de CO e seu desempenho na hidrogenação de olefinas com o objetivo de estudar os efeitos das variáveis de preparação. Os resultados indicaram que a origem do suporte de carbono e a temperatura de redução tiveram uma forte influência nas propriedades dos catalisadores. Por outro lado, não observaram diferença significativa aos pré-tratamentos nos suportes catalíticos concluindo que o efeito do suporte advém principalmente das diferenças na estrutura porosa e ressaltaram forte impedimento espacial relacionados às características microporosas dos suportes catalíticos comparando a quimissorção de CO com a hidrogenação das olefinas.

Chen *et al.* (2021) avaliaram a influência das propriedades químicas superficiais do suporte de carbono na dispersão do Pd, a atividade e a estabilidade do catalisador  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  para a desbenzilação hidrogenolítica do tetraacetildibenzilhexaazaisowurtzitano (TADB). Os autores utilizaram nanofolha de carbono em forma de flor (NSC) como suporte referência e o compararam o efeito das propriedades superficiais obtidas por oxidação química com ácido nítrico (NSCox-2) e a calcinação física a 600°C (NSC-600). Os três suportes e os catalisadores correspondentes (Pd/NSC; Pd/NSCox-2; Pd/NSC-600) foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), transmissão (TEM), área superficial específica por isotermas de sorção de nitrogênio (BET), difração de raios X de pó (XRD), espectros Raman, espectros de fotoelétrons de raios X (XPS), dessorção com temperatura programada (TPD), redução com temperatura programada ( $\text{H}_2$ -TPR), análise termogravimétrica (TG) e análise elementar. O estudo pautou-se na reação de desbenzilação onde observaram diferenças no tocante à atividade, dispersão da fase ativa e estabilidade dos catalisadores  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  destacando a grande dependência do conteúdo de grupos oxigenados do suporte principalmente no tamanho e dispersão das partículas da fase ativa Pd. As atividades dos três catalisadores foram na ordem Pd/NSCox-2 > Pd/NSC > Pd/NSC-600 em todo o processo, revelando que os pré-tratamentos do suporte de carbono com ácido nítrico e a calcinação em alta temperatura sob fluxo de  $\text{N}_2$  poderiam melhorar ou inibir as atividades dos catalisadores correspondentes. Além disso, os autores constataram que uma concentração adequada de grupos carboxila e anidridos, bem como de grupos fenol na superfície do carbono poderia contribuir para a

hidrofilicidade do suporte e na estabilidade do Pd frente a efeitos de sinterização, fato que contribuiu para uma melhor dispersão, atividade e estabilidade do Pd.

Com base nas asserções acima apresentadas, a performance, a atividade e consequentemente o perfil de produtos podem variar consideravelmente em virtude do perfil microestrutural, químico e superficial do suporte catalítico, ou seja, o suporte pode modular o catalisador para uma determinada reação específica. Nesse sentido, no presente estudo, foram avaliados diferentes materiais carbonáceos como suporte catalítico, apresentando diferenças quanto à origem da matéria-prima, características físico-químicas, microestruturais na síntese de nanocatalisadores de paládio Pd/C tendo como objetivo avaliar diferenças na atividade catalítica da eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino mediante ensaios em meia-célula.

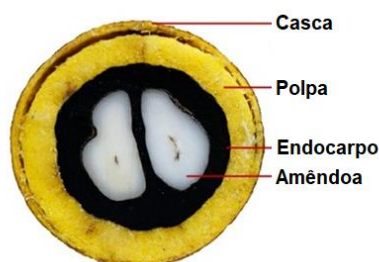
### 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.3.1 Materiais

Neste trabalho foram avaliados quatro materiais carbonáceos para uso como suporte catalítico. O negro de carbono Vulcan XC72 (CB), coproduto de reforma via pirólise térmica de metano (1000-1400°C) para produção de hidrogênio industrial (SCHNEIDER *et al.*, 2020). Este material foi utilizado como referência neste trabalho e devido ao uso consagrado em eletrocatalise.

Adicionalmente, foram avaliados três materiais carbonáceos gentilmente cedidos pela Embrapa Agroenergia e obtidos por valorização termoquímica (pirólise a 750°C seguida de ativação física com vapor de água superaquecido a 450°C, 1 atm) de resíduos de biomassa, nomeadamente do endocarpo e casca do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*), esquematicamente apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Representação do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e suas partes morfológicas (fonte: Caixeta Vieira (2020))



Os carvões ativados foram produzidos a partir do endocarpo (CE-1, CE-2) e da casca (CC) do fruto, resíduos de beneficiamento do fruto para obtenção dos óleos da polpa e da amêndoa (FAVARO *et al.*, 2018, 2022).

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta o carvão ativado do endocarpo e o respectivo pó de carvão empregado como suporte catalítico. Os materiais ativados foram triturados em moinho de facas tipo WILLYE, (modelo MACRO STAR FT-60, FORTINOX), com malha perfurada de um milímetro de diâmetro. Adicionalmente, o carvão triturado foi submetido a fragmentação adicional em gral e pistilo até passagem completa em peneira granulométrica 8x2" inox ASTM 500 Mesh/Tyler (0,025 mm) tela em inox.

Figura 14 - Carvão ativado de endocarpo de macaúba e o respectivo carvão ativado em pó empregado neste estudo



Os materiais carbonáceos foram caracterizados visando obter informações químicas, físico-químicas e microestruturais dos diferentes suportes e sua influência no desempenho dos nanocatalisadores suportados em carvão.

### 3.3.2 Metodologia para caracterização dos suportes catalíticos

Os suportes catalíticos foram caracterizados quanto à análise imediata, análise elementar, pH de equilíbrio, condutividade elétrica de equilíbrio, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier em Reflectância Difusa (DR-FTIR), pH de potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), grupos funcionais superficiais por Titulação de Boehm, Difração por Raios X (DRX), Espectroscopia de RAMAN e caracterização microestrutural por isotermas de  $\text{N}_2$  a 77K.

Devido à natureza fortemente alcalina dos carvões ativados provenientes da biomassa, foi realizada a retirada das cinzas mediante lavagem por constituírem potenciais interferentes analíticos na metodologia empregada (MAZZELLA; ERRICO; SPIGA, 2019; SCHAUBEDER *et al.*, 2023). A lavagem foi realizada mediante monitoramento do pH e

condutividade elétrica da solução de equilíbrio. Estes parâmetros foram monitorados até estabilização.

Entretanto, apesar da lavagem de cinzas, estudos prévios indicaram problemas na ancoragem da fase ativa no suporte catalítico levando a problemas de carga metálica dos catalisadores. Nesse sentido, os diferentes suportes foram funcionalizados por via química para dessa forma se obter uma ancoragem efetiva.

As análises imediata, elementar, pH de equilíbrio e condutividade elétrica foram realizadas nos materiais sem lavagem de cinzas. As análises de FTIR, pH de potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), titulação de Boehm e difração por raios x foram realizadas com os materiais lavados para retirada de cinzas. A espectroscopia Raman e a caracterização microestrutural foram realizadas com os materiais lavados e funcionalizados sendo que neste caso apenas foram caracterizados os materiais cujos catalisadores apresentaram melhores desempenhos eletrocatalíticos em ensaios em meia-célula, apresentados no capítulo 3.

#### a) Análise imediata

Tem a finalidade de determinar os teores de carbono fixo, material volátil, cinzas e umidade presentes nos suportes catalíticos avaliados tendo como referência a norma ABNT NBR 16587/2017, com adaptações. As análises foram realizadas em em analisador termogravimétrico (LECO, Modelo TGA701) usando cadinhos de porcelana e tamanho de amostra de 0,800 a 1,000 gramas; a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de nitrogênio de  $25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises foram realizadas triplicata analítica para cada amostra avaliada.

#### b) Análise elementar

A análise elementar tem a finalidade de determinar a composição elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio nos diferentes suportes catalíticos avaliados. O procedimento foi realizado em concordância com a norma DIN 51732. O método consistiu na pesagem de 0,10 a 0,20 mg de amostra dentro de capsulas de estanho (12,5x5 mm, Elemental Microanalysis) em ultramicrobalança (Perkin Elmer, Modelo AD6). As análises foram realizadas em Analisador Elementar CHNS/O (Perkim Elmer, PE2400 Series II). A acetanilida foi utilizada como padrão analítico interno (CHN). A fração mássica de oxigênio (O) foi obtida por diferença. As amostras foram avaliadas em triplicata analítica.

#### c) pH e condutividade elétrica de equilíbrio

O pH de equilíbrio avalia a natureza ácido-alcalina da dispersão do carvão em água deionizada. Para a realização da análise, cinco gramas de carvão foram dispersos em 100 mililitros de água deionizada obtida em sistema de purificação para água (Millipore, Milli-Q

Direct 16) e mantidos sob agitação constante a 150 rpm, 25°C por 24 horas em shaker de solo com controle de temperatura (SOLAB, Modelo SL221). A dispersão foi filtrada em sistema de filtração a vácuo (Laborglas Brasil, 350 mL) usando membrana de nylon hidrofílico (Filtrilo,  $\Phi=47$  mm,  $0.45\mu\text{m}$ ) e bomba de vácuo (EDWARDS, Modelo PM13196). O pH e a condutividade elétrica de equilíbrio foram determinados em pHmetro (HANNA, Modelo HI 2550 pH/ORP & EC/TDS/ NaCl Meter) previamente calibrado.

d) Lavagem de cinzas no carvão

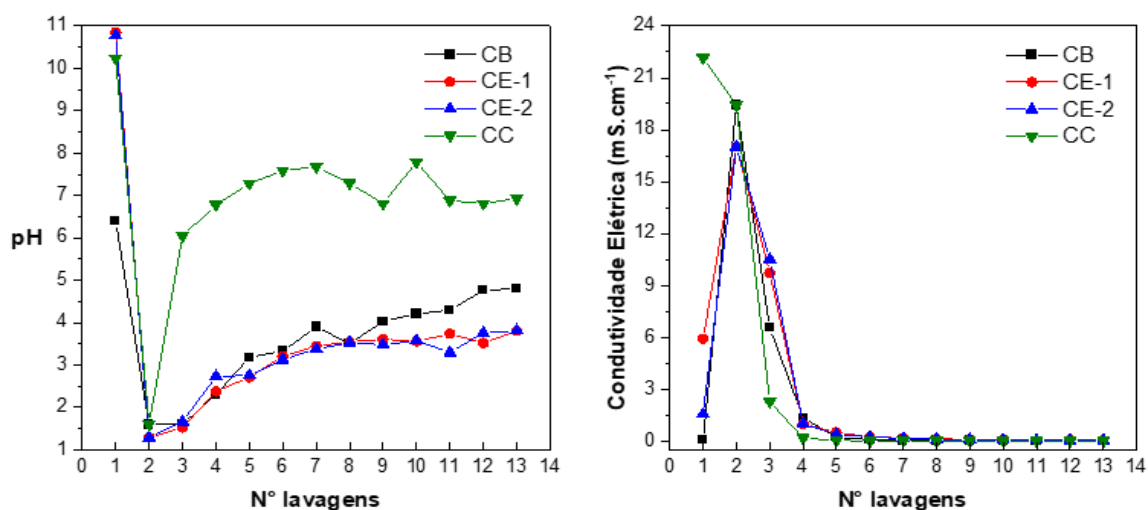
Em decorrência do processamento termoquímico de biomassa, na produção de carvão, ocorre a formação de cinzas, tanto de natureza ácida quanto alcalina, decorrente da presença de elementos alcalinos e alcalinos terrosos provenientes da biomassa de origem (KANIOWSKI *et al.*, 2022). A presença de cinzas interferem nas propriedades físico-químicas do carvão quanto em sua área específica (HWANG *et al.*, 2020). Nesse sentido, a lavagem de cinzas teve o objetivo de retirar interferentes em potencial para a realização das análises de Titulação de Boehm, Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier, difração por raios X e pH de potencial de carga zero.

O procedimento consistiu na redispersão das amostras de carvão empregadas na determinação do pH e da condutividade de equilíbrio. O carvão retido na membrana de filtração em Nylon hidrofílico do sistema de filtração a vácuo foi redisperso em 250 mL de solução 0,05M HCl e mantida sob agitação a 150 rpm, 25°C por 24 horas em shaker de solo com refrigeração (SOLAB, Modelo SL221). Posteriormente, o carvão foi filtrado em sistema de filtração a vácuo usando membrana de nylon hidrofílica ( $\Phi=45$  mm,  $0,45\mu\text{m}$ ) e bomba de vácuo (EDWARDS, Modelo PM13196). O carvão foi redisperso sucessiva e recorrentemente em 250 mL de água deionizada nas mesmas condições da etapa anterior. Os filtrados foram monitorados quanto aos parâmetros de pH e condutividade elétrica. A lavagem finalizou quando a condutividade apresentou valores inferiores a  $20 \mu\text{S cm}^{-1}$  e o monitoramento do pH estabilizou.

A Figura 15 apresenta a evolução dos parâmetros de pH e condutividade elétrica no monitoramento da lavagem dos diferentes suportes catalíticos.

O monitoramento do pH indica que no equilíbrio estabelecido na primeira lavagem os materiais carbonáceos provenientes da biomassa (CE-1, CE-2, CC) são essencialmente alcalinos ( $10 < \text{pH} < 11$ ) enquanto o pH do Vulcan XC72 está na faixa da neutralidade ( $6 < \text{pH} < 7$ ). Ao final da lavagem, o pH da casca ( $\text{pH}_{\text{CC}}$ ) é essencialmente neutro ( $\text{pH}\sim 7$ ), do endocarpo ( $\text{pH}_{\text{EC-1}} \approx \text{pH}_{\text{EC-2}} \approx 3,5$ ) e o do *carbon black* ( $\text{pH}_{\text{CB}} \approx 5$ ) apresentam natureza ácida. A condutividade elétrica monitorada durante a lavagem de cinzas indicou a retirada de eletrólitos presentes no suporte até a sexta lavagem.

Figura 15- Monitoramento do pH e condutividade elétrica dos suportes catalíticos em função do número de lavagens em água deionizada.



### 3.2.3 Funcionalização dos suportes catalíticos

Para aplicação dos materiais CE-1, CE-2 e CC como suportes catalíticos foi realizada pulverização suplementar em gral e pistilo de forma a apresentarem granulometria maior que 500 mesh (menor que 0.025 mm) mediante uso de tela seletora de 500 mesh. Os materiais foram lavados seguindo o procedimento descrito no item anterior. No procedimento de funcionalização, os suportes foram funcionalizados nas mesmas condições. O carvão comercial Vulcan XC72 foi empregado como referência de suporte catalítico. Foram funcionalizados os suportes catalíticos Vulcan XC72, CE-1, CE-2 e CC. A Tabela 4 apresenta os diferentes materiais carbonáceos e reagentes empregados na funcionalização dos suportes catalíticos.

Tabela 4 - Materiais carbonáceos empregados na funcionalização e dos diferentes suportes catalíticos

Materiais	Uso	Procedência
Carbano Vulcan XC-72R (CB)	Suporte catalítico	Cabot
Carvão ativado Endocarpo macaúba CE-1	Suporte catalítico	Embrapa
Carvão ativado Endocarpo macaúba CE-2	Suporte catalítico	Embrapa
Carvão ativado Casca fruto macaúba CC	Suporte catalítico	Embrapa
Ácido Clorídrico PA ACS	Funcionalização	Vetec
Ácido Nítrico PA-ACS	Funcionalização	Vetec
Ácido Sulfúrico PA-ACS	Funcionalização	Vetec
Peróxido de Hidrogênio	Funcionalização	Vetec
Água ultrapura milliQ	Diverso	MilliQ

A funcionalização consistiu na pesagem de um grama de cada material, dispersão em 100 mL de solução 2,5 M. Foram empregadas quatro soluções para funcionalização: ácido

sulfúrico 2,5 M, ácido nítrico 2,5 M, ácido clorídrico 2,5 M e de peróxido de hidrogênio 2,5 M. A Figura 16 - Aparato empregado na funcionalização dos diferentes suportes catalíticos. apresenta o aparato empregado na funcionalização dos diferentes suportes catalíticos.

Figura 16 - Aparato empregado na funcionalização dos diferentes suportes catalíticos.



O sistema apresentado na Figura 16 é constituído por uma manta aquecedora (Quimis, modelo Q321A23), uma coluna de destilação simples serpenteada e água como fluido refrigerante. A temperatura foi monitorada por um termômetro de mercúrio. Após a funcionalização, a suspensão sólida remanescente foi filtrada usando sistema de filtração a vácuo com membrana de poliamida (Sartorius,  $\text{Ø}=47$  mm,  $0.2 \mu\text{m}$ ) e bomba de vácuo (Edwards modelo RV5 A653-01-903).

Os suportes foram lavados continuamente com água milliQ ultrapura a  $70^\circ\text{C}$  (5 litros). A solução do filtrado foi monitorada com peagâmetro de bancada (Luca 210, Duchema) até pH constante. Após lavagem, o suporte foi secado em estufa (ISOCIDE) a  $90^\circ\text{C}$  por 72 horas e devidamente armazenado em frasco de vidro e dentro de dessecador. Os dados de rendimentos gravimétricos correspondentes à funcionalização estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Rendimentos gravimétricos de funcionalização.

Carvão	Agente	Rendimento (%)	Perdas (%)	Suporte
CB	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2.5M	98,77	1,23	CB-A
CB	$\text{HNO}_3$ 2.5M	95,80	4,20	CB-B
CB	HCl 2.5M	98,15	1,85	CB-C
CB	$\text{H}_2\text{O}_2$ 2.5M	99,31	0,69	CB-D
CE-1	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2.5M	89,29	10,71	CE-1A
CE-1	$\text{HNO}_3$ 2.5M	83,15	16,85	CE-1B
CE-1	HCl 2.5M	95,23	4,77	CE-1C

CE-1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5M	85,35	14,65	CE-1D
CE-2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5M	97,42	2,58	CE-2A
CE-2	HNO <sub>3</sub> 2.5M	92,44	7,56	CE-2B
CE-2	HCl 2.5M	98,74	1,26	CE-2C
CE-2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5M	97,92	2,08	CE-2D
CC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5M	91,23	8,77	CCA
CC	HNO <sub>3</sub> 2.5M	94,97	5,03	CCB
CC	HCl 2.5M	93,15	6,85	CCC
CC	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5M	91,23	8,77	CCD

### 3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier em Reflexão Difusa (DR-FTIR)

A determinação espectroscópica de grupos funcionais superficiais nos materiais foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho (Shimadzu, FTIR-8400) na faixa espectral de 4.000 a 600 cm<sup>-1</sup> e análise dos correspondentes espectros de transmitância. Cada amostra foi analisada via confecção de pastilha de KBr grau espectroscópico (CAS: 7758-02-3) com carvão na proporção 1:500.

Inicialmente foram pesados 0,2 (±0,1) mg de carvão e 100 miligramas de KBr em balança semi micro analítica (Shimadzu, Auw220d). Os componentes foram finamente fragmentados em gral e pistilo de ágata. A pastilha foi montada em molde de aço inox de 13 mm de diâmetro e sob pressão de 80 kN durante 5 minutos em prensa hidráulica (Shimadzu, SPP 10A) seguindo a nota técnica NT-011 “Preparação de pastilhas de KBr e análise de sólidos por FTIR” (SHIMADZU, 2022). A pastilha foi disposta em suporte de alumínio para obtenção do espectro na faixa de 4400 a 600 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> fazendo 64 varreduras por leitura usando apodização Happ-Genzel.

### 3.2.5 Titulação de Boehm

A determinação quantitativa de grupos oxigenados ácidos (carboxílicos, lactonas/lactóis e fenólicos) e básicos totais foi realizada pelo método de Boehm com adaptações (SCHÖNHERR *et al.*, 2018; SPREADBURY; RODRIGUEZ; MAZYCK, 2017). O método consistiu na elaboração de suspensão com 300 miligramas de carvão ativado e 50 mililitros de soluções bicarbonato de sódio 0,02M, carbonato de sódio 0,02M e hidróxido de sódio 0,02M com força alcalina crescente, respectivamente. Para a determinação dos grupos básicos totais, foram utilizados 50 mL de solução 0,02M HCl padronizada com bórax 0,010M. Após 48 horas sob agitação constante a 150 rpm, a 25°C em shaker de solo com controle de

temperatura (SOLAB, Modelo SL221). A dispersão foi filtrada em sistema de filtração a vácuo (Laborglas Brasil, 350 mL) usando membrana de nylon hidrofílico (Filtrilo,  $\Phi=47$  mm,  $0.45\mu\text{m}$ ) e bomba de vácuo (EDWARDS, Modelo PM13196). Para quantificação foram retiradas alíquotas de 10 mililitros titulação.

Para titulação dos grupos ácidos, foi realizada uma titulação de retorno onde uma alíquota de 10 mL de cada filtrado foi titulada com padrão bórax 0,01M empregando vermelho de metila como indicador e azul de metileno como contraste de ponto de virada. Para a determinação dos grupos básicos, foi realizada titulação direta e os valores apresentados em miliequivalentes molares por grama de carvão.

### **3.2.6 pH de potencial de carga zero (pH<sub>pzc</sub>)**

O pH de potencial de carga zero (pH<sub>pzc</sub>) corresponde o pH no qual o carvão apresenta carga neutra, alcançando seu ponto isoelétrico e revelando também sua capacidade tamponante (BHATTARAI *et al.*, 2020).

O pH<sub>PZC</sub> foi determinado pelo método do desvio do pH final em relação ao pH inicial. Inicialmente foi preparada uma série de soluções com pH's variando de 2 a 12 em solução 0,01M NaCl. O pH foi então modificado de 2 a 12, adicionando cuidadosamente a quantidade necessária de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M usando micropipetas com capacidade de 10-200 $\mu\text{L}$  e 100-1000 $\mu\text{L}$ . Volumes de 50 mL de cada solução foram adicionados em frascos tipo Scott de 100 mililitros contendo 50 miligramas de carvão previamente pesado em balança analítica (Shimadzu, Auw220d). As suspensões foram deixadas por 48 horas, sob agitação constante a 150 rpm, a 25°C em shaker de solo com controle de temperatura (SOLAB, Modelo SL221). A dispersão foi filtrada em sistema de filtração a vácuo (Laborglas Brasil, 350 mL) usando membrana de nylon hidrofílico (Filtrilo,  $\Phi=47$  mm,  $0.45\mu\text{m}$ ) e bomba de vácuo (EDWARDS, Modelo PM13196). A leitura do pH final foi realizada em peagâmetro de bancada (HANNA, Modelo HI 2550 pH/ORP & EC/TDS/ NaCl Meter) previamente calibrado em tampões de pH 4, 7 e 10.

### **3.2.7 Análise microestrutural por isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K.**

A análise microestrutural dos carvões produzidos foi realizada com o intuito de descrever o perfil microestrutural dos carvões ativados utilizados como suporte catalítico. A caracterização da microestrutura superficial foi realizada mediante desenvolvimento das isotermas em nitrogênio a 77 K e análise dos fenômenos de adsorção-dessorção em equipamento (Quanta Chrome, modelo NOVA 2000). O procedimento de pré-análise das amostras de carvão consistiu na sua pesagem seguida de desgaseificação sob vácuo a 200 °C por 12 horas.

A área total específica foi calculada pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) no ramo de adsorção, na faixa de 0,05–0,15 de pressão relativa. O volume total de poros foi encontrado na pressão relativa a 0,99 da curva de adsorção. O volume de microporos e área de superfície específica foram obtidos usando o método de t-plot, respectivamente. O volume, a distribuição do tamanho de poros e a área de superfície de mesoporos foram estimados pelo modelo de Barret-Jointer-Hakenda (BJH).

### 3.2.8 Difração por raios-X

A difração de raios x é um método não destrutivo, amplamente empregado. no estudo de materiais carbonosos. Ele é empregado no estudo da composição de fases das amostras, para análise qualitativa e quantitativa de fases específicas e também para descrever estruturas cristalinas características de materiais carbonosos (POPOVA, 2017). A estrutura cristalina é comumente caracterizada pela distância Inter planar das camadas de grafeno, pelas dimensões estruturais e pelo grau de ordem.

No presente trabalho a técnica foi empregada para identificar as fases cristalinas presentes nos diferentes materiais. Além disso, foi utilizada para determinação do grau de aromaticidade, tamanho de cristalito, diâmetro de cristalito, distância Inter lamelar e classificação do ranking do carvão.

Os difratogramas foram realizados pelo método do pó utilizando-se um difratômetro (Philips, modelo PW1380) com potência de 40 KV - 30 mA empregando radiação alfa Cu K $\alpha$  (1.5406 Å). A janela de varredura (2 $\theta$ ) foi de 10 a 90° ao passo de 0,05° min<sup>-1</sup>, a velocidade de varredura do ângulo foi de 0.05° min<sup>-1</sup>.

### 3.2.9 Espectroscopia RAMAN

A Espectroscopia Raman é uma técnica de análise química não destrutiva que se baseia na interação da luz com as ligações químicas dentro de um material e fornece informações detalhadas sobre a nanoestrutura química, fase e polimorfia, cristalinidade e interações moleculares (SALETNIK; SALETNIK; PUCHALSKI, 2021).

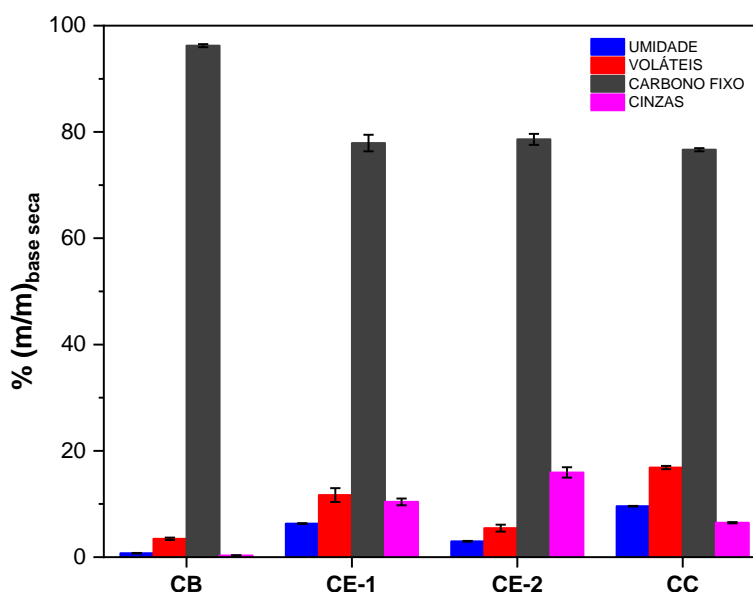
Todos os espectros Raman foram registrados no ar, em temperatura ambiente, na geometria de retroespalhamento usando o Sistema Raman InVia (Renishaw). Um laser de íons Ar foi usado como fonte de excitação a 632,8 nm. O feixe de laser foi focado na superfície da amostra através de uma objetiva de microscópio Leica 50x LWD (LWD – longa distância de trabalho) empregando 1% da potência do laser, levando a um diâmetro de feixe de laser de cerca de 2  $\mu$ m. A resolução espectral foi de  $\pm 2$  cm<sup>-1</sup>. O espectro de espalhamento Raman das camadas de carvão foi investigado na faixa espectral de 1000 a 2000 cm<sup>-1</sup>. Toda a coleta de dados foi analisada usando o software Origin para ajuste de curvas por mistura de funções lorentzianas e gaussianas.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características dos carbonos ativados são altamente dependentes das propriedades dos materiais precursores (SCHAUBEDER *et al.*, 2023). A composição dos materiais foi avaliada por análises imediata e elemental e estão apresentadas na Figura 17 e Figura 18, respectivamente. A Figura 17 apresenta o teor de carbono fixo, voláteis e cinzas, em base seca, dos diferentes materiais. Além desses parâmetros, também é apresentada a umidade total de equilíbrio que demonstra a hidrofiliicidade da superfície química desses materiais, a qual foi obtida de acordo com procedimento B da norma brasileira ABNT NBR 16508/2017 (BRAMBILLA, 2021).

De forma geral, as amostras apresentam um elevado teor de carbono fixo, com destaque para o *carbon black* (CB). O Carbono fixo é relacionado com as fontes de matéria-prima e processos de síntese. O CB diferentemente dos demais materiais (CE-1, CE-2, CC) é obtido a partir da combustão incompleta ou pirólise térmica de hidrocarbonetos aromáticos, óleo mineral, gás natural e acetileno (JEBUR, 2018). A produção de *carbon black* (CB) geralmente ocorre por pirólise térmica a partir do metano, matéria-prima para produção de hidrogênio e negro de fumo (SCHNEIDER *et al.*, 2020).

Figura 17 - Determinação de umidade total, carbono fixo, material volátil e cinzas nos diferentes materiais carbonáceos.



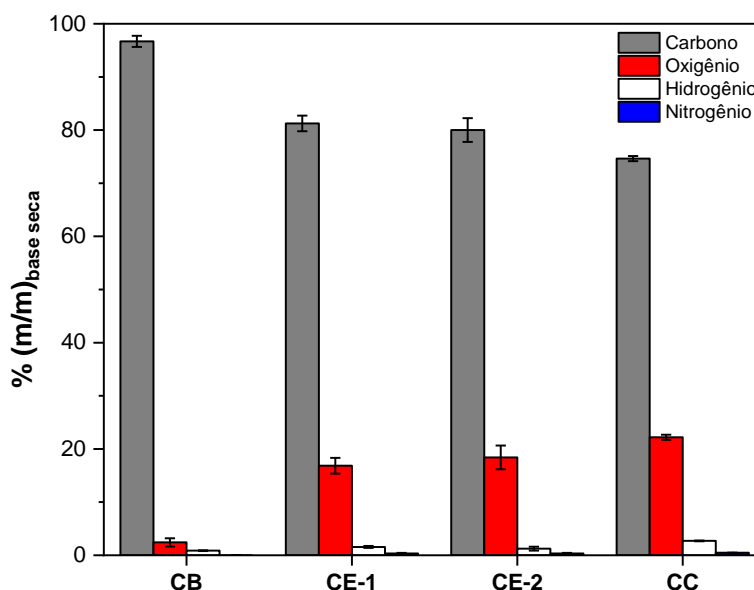
Os materiais provenientes da valorização termoquímica da biomassa (CE-1, CE-2, CC) apresentam um teor relativamente menor de carbono fixo (~80%), no entanto, possuem um

maior teor de voláteis indicando a possibilidade de desenvolvimento adicional de sua microestrutura via tratamento térmico (FU *et al.*, 2011).

A natureza hidrofílica dos materiais é aqui expressa pela umidade total sobretudo nos materiais oriundos da biomassa e produzidos a baixas temperaturas (TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020). Por outro lado, o teor de cinzas é superior para o carvão oriundo da biomassa em relação a CB e isso decorre da composição preliminar na matéria-prima assim como das condições de obtenção (ALMEIDA VILAS BOAS *et al.*, 2010).

A composição química elementar em termos de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio está apresentada na Figura 18. Devido ao elevado teor de carbono, esses materiais são essencialmente carbonáceos e constituem excelente plataforma para diversas aplicações, dentre elas como suporte catalítico (REHMAN; PARK; PARK, 2019; SUN *et al.*, 2022).

Figura 18 - Análise da composição elementar dos materiais.

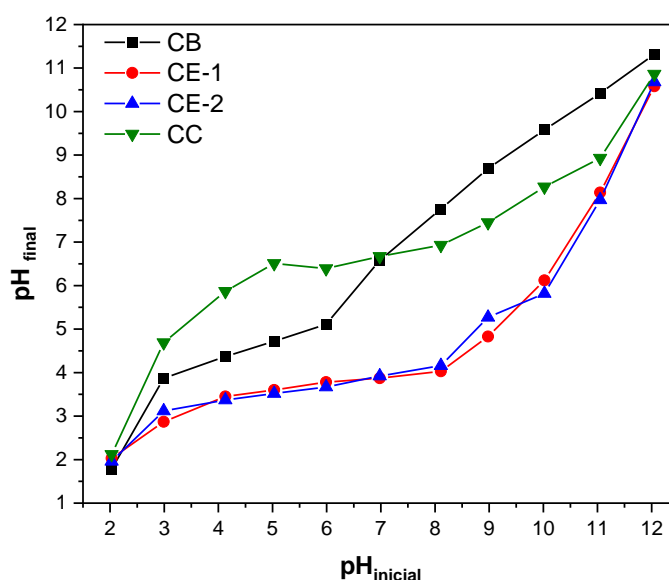


A julgar pelo alto teor de carbono e baixo teor de hidrogênio elementar, espera-se que CB apresente uma estrutura grafítica mais desenvolvida em comparação com os demais materiais, pois o tipo de material e especialmente a temperatura de produção possuem influência no grau de grafitação estando relacionados com a evolução da estrutura cristalina do carbono e isso está intimamente ligado à reatividade destes materiais (BARBIERI *et al.*, 2017). Além disso, a Figura 18 apresenta uma importante característica de materiais carbonáceos provenientes da biomassa, seu teor de oxigênio em relação a CB e está em concordância com o teor de voláteis apresentados na Figura 17, um indicativo da

hidrofilicidade desses materiais. De forma geral, a hidrofilicidade é característica em materiais provenientes da biomassa, pois sua interface superficial bem desenvolvida apresentam elevada densidade superficial de grupos funcionais oxigenados cujas interações físico-químicas regem propriedades como polaridade, acidez, molhabilidade, atividade catalítica, eletroatividade e atividades químicas (SUN *et al.*, 2022).

Muitas aplicações de materiais carbonáceos vem influenciada a performance pela superfície do material (BLEDA-MARTÍNEZ *et al.*, 2006). Nesse sentido é interessante avaliar as propriedades superficiais mediante avaliação do pH de potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) e também a densidade superficial de grupos oxigenados por titulação de Boehm e FTIR. Nesse sentido, a Figura 19 apresenta o pH de potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) dos diferentes materiais.

Figura 19 – Determinação do ponto de carga zero dos diferentes materiais carbonáceos.

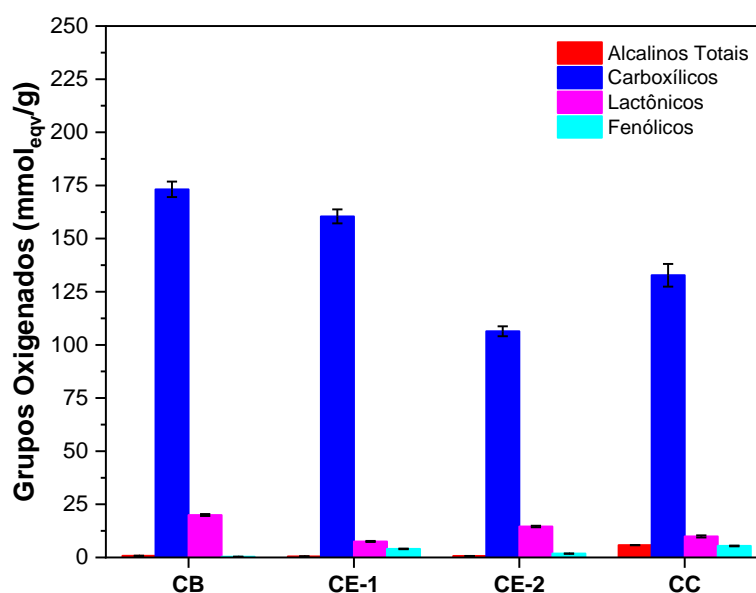


Pelos dados apresentados, três características são evidentes, a origem da matéria-prima tanto influencia como diferencia os materiais pela manifestação de um efeito tamponante quanto pelos diferentes pontos isoelétricos e isso é evidente pela similaridade dos materiais CE-1 e CE-2 obtidos da mesma matéria-prima e condições de ativação. Os materiais apresentam ponto isoelétrico na região ácida determinados pela inflexão no comportamento dos dados em 4,53, 3,76, 3,63 e 6,52 para CB, CE-1, CE-2 e CC, respectivamente.

A acidez superficial, a qual influencia o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  apresentado na Figura 19, está expressa na Figura 20 a qual apresenta a determinação quantitativa superficial de grupos ácidos oxigenados e alcalinos totais. Apesar de haver alguns autores que apontam dificuldades analíticas devido à reatividade inerente de materiais carbonáceos, acessibilidade na estrutura microporos, entre outros (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016; FIGUEIREDO *et al.*, 1999;

FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010). Os grupos ácidos oxigenados foi obtida por titulação de Boehm para quantificação diferencial dos diferentes grupos funcionais oxigenados em função de sua força ácida, notavelmente, os grupos carboxílicos, lactonas/lactônicos e fenólicos (SPREADBURY; RODRIGUEZ; MAZYCK, 2017). Foram realizadas adaptações do método para determinação adicional dos grupos alcalinos totais (IWANOW *et al.*, 2020; SCHÖNHERR *et al.*, 2018) e para melhor caracterização da superfície anfótera dos diferentes materiais (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; LOPEZ-RAMON *et al.*, 1999).

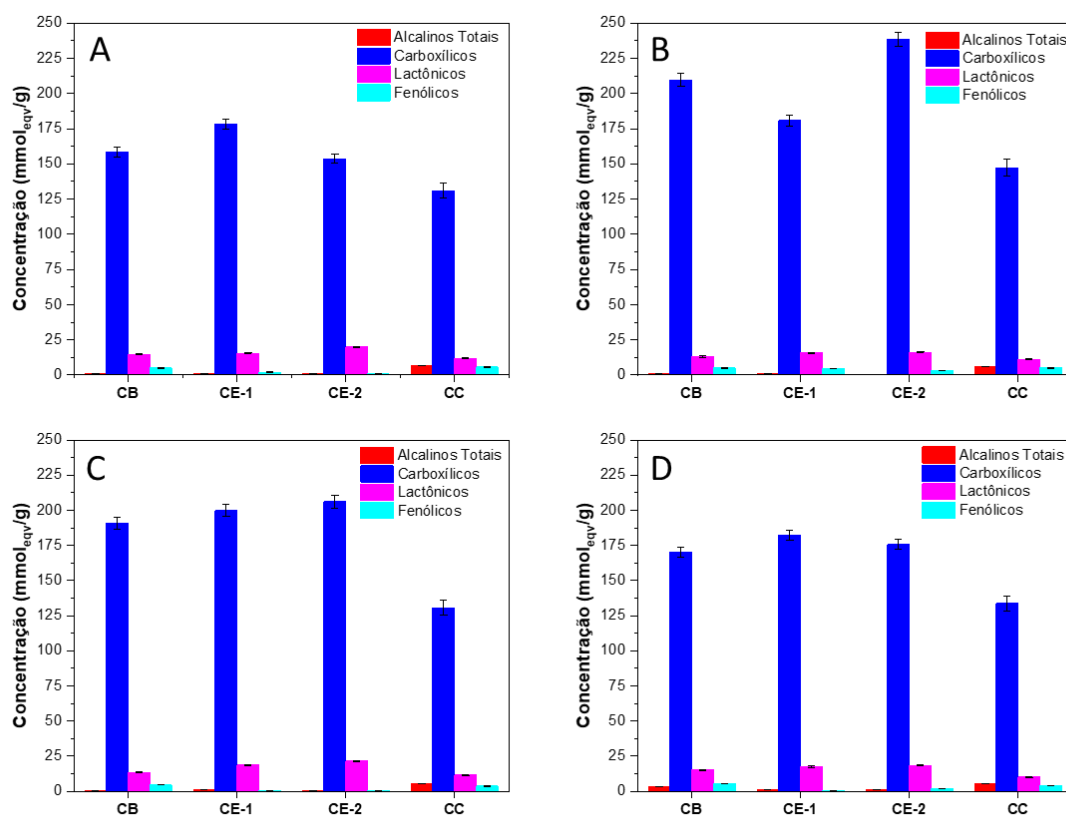
Figura 20 - Quantificação de grupos ácidos oxigenados e grupos alcalinos totais pelo método de Boehm para os diferentes materiais carbonáceos submetidos a uma pré-etape de lavagem



Os dados obtidos indicam a presença de uma elevada oxidação superficial devido à grande densidade específica de grupos ácidos superficiais (carboxílicos, lactônicos, fenólicos), porém devido à natureza anfótera desses materiais, alguns sítios básicos também foram acessíveis.

Além da determinação quantitativa dos suportes lavados, neste trabalho também foi realizada uma funcionalização desses materiais com a finalidade de melhorar a ancoragem da fase ativa nos diferentes suportes, etapa fundamental na síntese de catalisadores e tema do próximo capítulo. Esta etapa fez-se fundamental, uma vez que a carga metálica total dos catalisadores seria comprometida, diferente da carga teórica. Nesse sentido, foram funcionalizados os diferentes suportes com soluções  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  e  $H_2O_2$ . A Figura 21 apresenta elevada densidade de grupos carboxílicos superficiais observando-se diferentes efeitos na química superficial em função do suporte e tratamento de funcionalização.

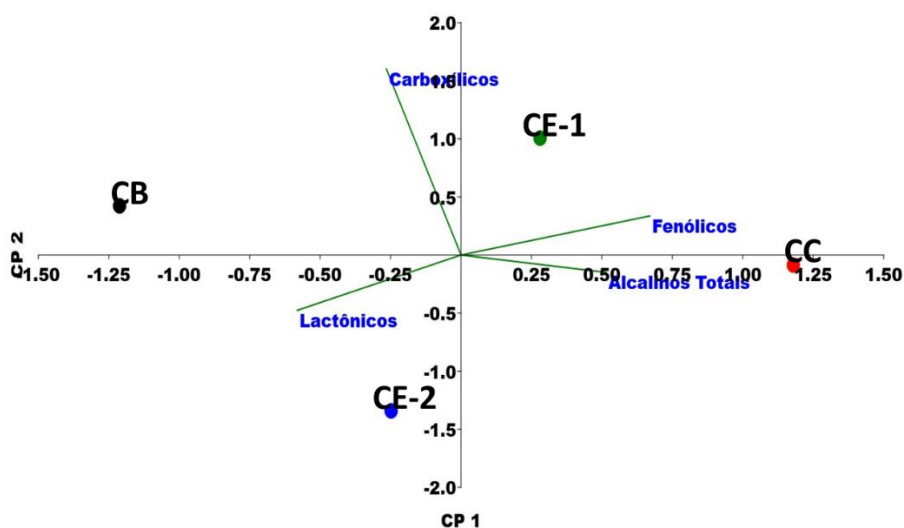
Figura 21 - Grupos funcionais superficiais quantificados por titulação de Boehm nos diferentes materiais funcionalizados por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A),  $\text{HNO}_3$  (B),  $\text{HCl}$  (C) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (D).



Com o objetivo de melhor compreensão dos diferentes suportes catalítico, foi realizada uma análise dos componentes principais (ACP) levando em conta as respectivas densidades superficiais obtidas pelo método de Boehm. Para uma melhor descrição dos efeitos, os dados foram normalizados com centralização na média e ponderados pelos respectivos desvios padrões.

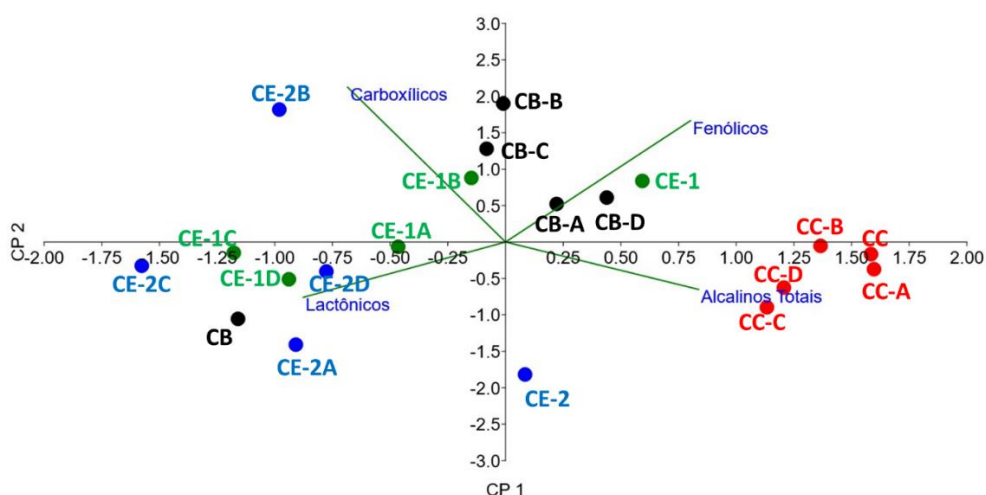
As Figuras 22 e 23 apresentam a Análise de Componentes Principais (ACP) realizada nos materiais sem funcionalização e funcionalizados. Na ACP dos suportes sem funcionalização, os componentes principais (CP1 e CP2) explicam 80,3% (60,3% e 20,1%) do comportamento dos dados, respectivamente (Figura anexo 1). Os grupos fenólicos, alcalinos totais e lactônicos apresentam alta correlação com o componente principal 1 (CP1) e descrevem melhor a variação observada entre os materiais apesar da elevada densidade de grupos ácidos do tipo carboxílico. A matriz de correlações das variáveis e componentes principais estão apresentadas na Figura anexo 2.

Figura 22 - Análise dos Componentes Principais nos suportes sem funcionalização



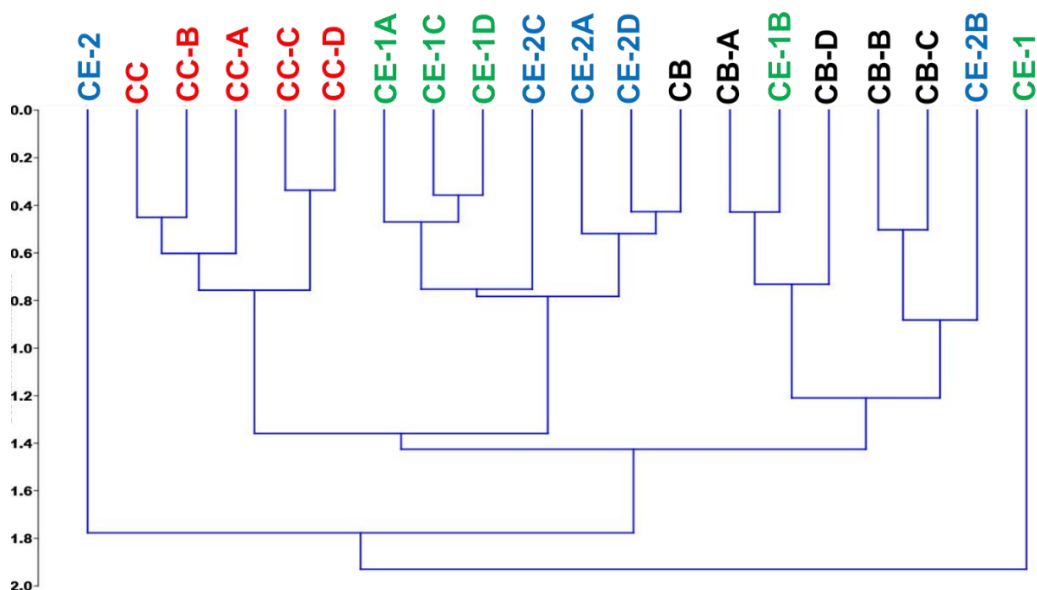
A Figura 23 apresenta ACP para os materiais funcionalizados indicando influência da origem do material carbonáceo e da funcionalização nos diferentes suportes. O material da casca e suas funcionalizações formam um grupo com características únicas e com pouca influência da funcionalização. Por outro lado, a Figura 23 evidencia maior efeito da funcionalização nos suportes CB e aqueles oriundos do endocarpo da macaúba (CE-1 e CE-2).

Figura 23 - Análise dos Componentes Principais nos suportes funcionalizados



Para uma avaliação dessa similaridade dos diferentes materiais a Figura 24 apresenta uma Análise de Agrupamento Clássica (AAC) usando a distância de Mahalanobis como índice de similaridade para avaliar em termos de propriedades químicas superficiais similares os materiais funcionalizados e não funcionalizados.

Figura 24 - Análise de Agrupamento clássica usando a distância de Mahalanobis como Índice de similaridade (CC=carvão casca; CE-1 e CE-2 = carvão endocarpo; CB=carbon black; A, B, C e D= funcionalizados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente)



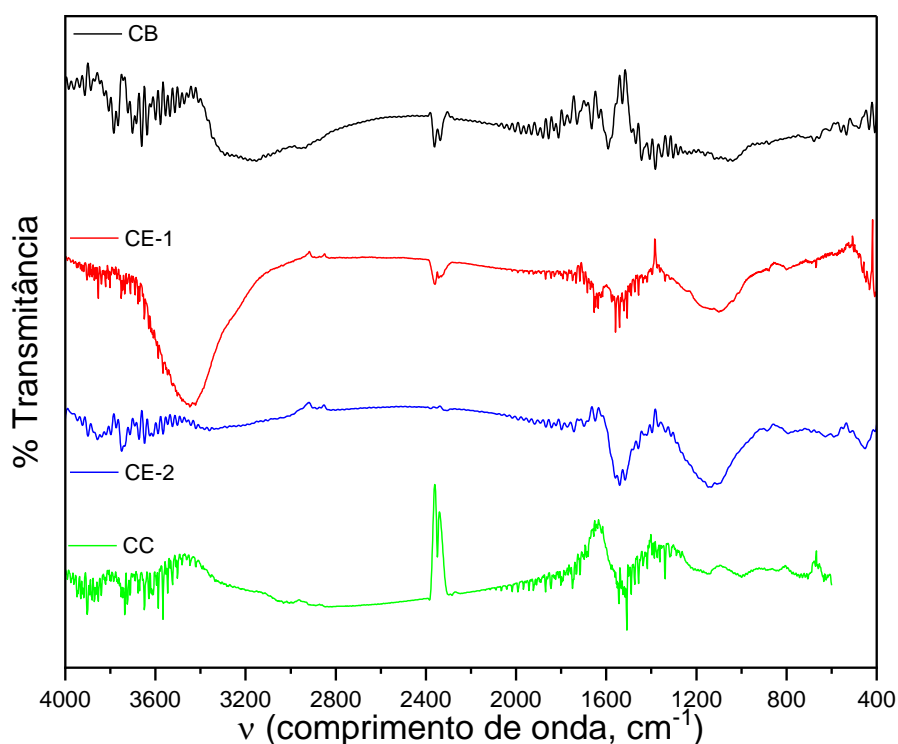
A Figura 24 mostra, por exemplo, que o material da casca do fruto da macaúba (CC) e seus derivados funcionalizados são um grupamento característico cuja funcionalização proporcionou o surgimento dos grupamentos (CC, CC-A, CC-B) e o (CC-C, CC-D). Além disso, para CB, CE-1 e CE-2 funcionalizados, observa-se uma interpenetração nas propriedades químicas superficiais quando comparado com os materiais sem funcionalização (CC, CB, CE-1 e CE-2). Isso é constatado, principalmente para os materiais CB e CE-2D, assim como para CB-A e CE-1B que são materiais de carbon black (CB) e carvões obtidos do endocarpo de macaúba (CE-1, CE-2).

Algumas propriedades dos carvões ativados, como por exemplo, a hidrofobicidade, polaridade, capacidade de troca catiônica, caráter anfotérico, carga eletrostática e molhabilidade, entre outras, são decorrentes a presença de grupos funcionais superficiais (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018). Com vista a elucidar superfície espectroscópica dos diferentes materiais utilizados neste estudo, Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho dos materiais sem funcionalização analisados em pastilha de KBr e avaliados na janela espectroscópica de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , em comprimento de onda.

O espectro apresentado na Figura 25 apresenta bandas na região de 2324-1928  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C=O de grupos aldeídos, cetonas e ésteres (BOUCHELTA *et al.*, 2008). As bandas próximas a 1744 sugerem a presença de grupos lactona e ácido carboxílico superficiais. As bandas de 1456-1377  $\text{cm}^{-1}$  a sugerem a presença de grupos fenólicos (PROMRAKSA; RAKMAK, 2020). A banda evidente em torno de 1540  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a estiramento de C=C em esqueletos aromáticos condensados e indicando um certo grau de

aromaticidade (BOUCHELTA *et al.*, 2008). A banda em torno de  $995\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-O (PROMRAKSA; RAKMAK, 2020). A região de 700 até 900 centímetros representa a região de estiramento C-H de grupos aromáticos. As bandas de  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações no estiramento O-H de grupos funcionais hidroxila presentes em alcoois, ácidos e fenóis (LOBOS *et al.*, 2016). As bandas de 2920 até 2850 são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico C-H de grupos alifáticos e aromáticos, respectivamente (LOBOS *et al.*, 2016; PROMRAKSA; RAKMAK, 2020).

Figura 25 – Espectros de infravermelho de materiais não funcionalizados



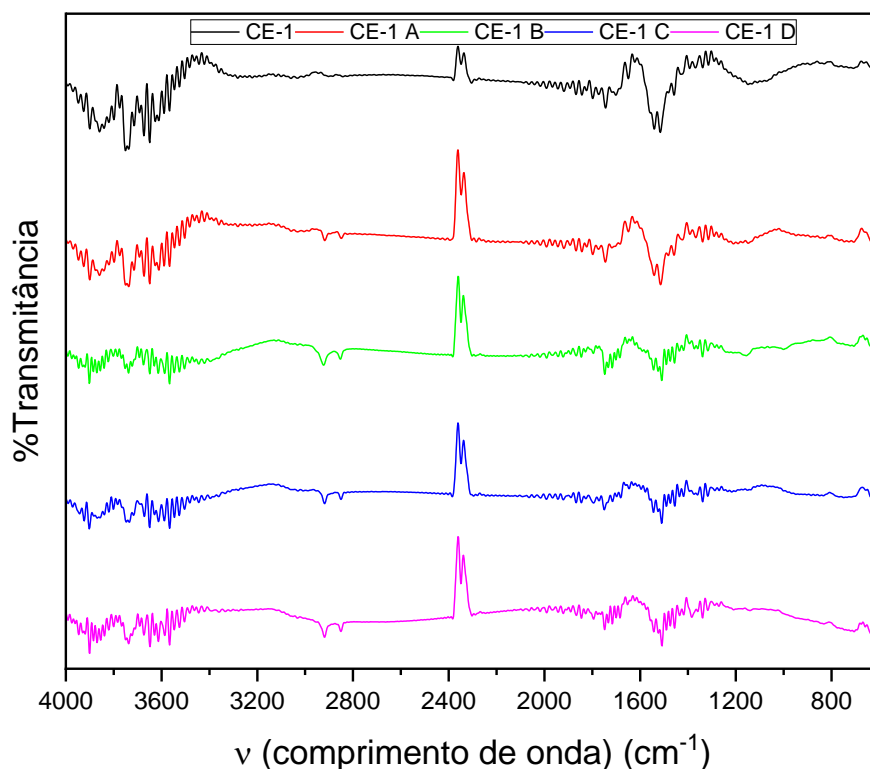
A Figura 26 apresenta o espectro de infravermelho de CE-1 e sua série de funcionalizações (CE-1 A, CE-1 B, CE-1 C, CE-1 D). Os espectros relacionados com CB, CE-2 e CC e suas respectivas séries de funcionalização estão apresentadas em anexo, na Figura anexo 5, Figura anexo 6 e

Figura anexo 7, respectivamente.

Além da composição química superficial, a análise de DRX pelo método do pó têm sido usada para estudar processos de grafitação em diferentes materiais carbonáceos, pelo monitoramento dos domínios cristalinos, cujas características estruturais revelam parâmetros como cristalinidade, fases cristalinas, tamanho de cristalitos, número médio de camadas grafênicas e aromaticidade dos diferentes materiais (LÁZARO *et al.*, 2007). Além disso, é

sabido que esses parâmetros, principalmente o grau de ordenamento cristalino, têm influência na atividade catalítica intrínseca de superfícies carbonáceas assim como influência sinérgica com a fase ativa de catalisadores suportados (JÜNTGEN, 1986).

Figura 26 - Espectro de infravermelho de CE-1 não-funcionalizado (CE-1) e sua série de funcionalizações com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CE-1 A),  $\text{HNO}_3$  (CE-1 B),  $\text{HCl}$  (CE-1 C) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (CE-1 D).



A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras estudadas sendo evidentes três bandas de reflectância (002), (100) e (112) situadas em  $2\theta$  igual a  $24,5^\circ$ ,  $43,5^\circ$  e  $79,5^\circ$ , respectivamente. Entretanto devido à largura dessas bandas principais, outras reflexões contribuem para o perfil notadamente para ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) maiores como por exemplo (101) e (004) para (100) assim como (110) e (006) para (112). Evidentemente, o material CB apresenta maior grau de cristalinidade em decorrência da reflexão (002) ser mais estreita e intensa relativamente aos demais materiais (CE-1, CE-2 e CC). Isso indica haver alguma ordem estrutural de longo alcance em direção perpendicular aos planos basais na rede hexagonal, enquanto em outras direções a ordem estrutural de longo alcance é aparentemente menor (LÁZARO *et al.*, 2007).

A banda (002) abrange a região de  $2\theta$  de  $20$  a  $26^\circ$  e sua composição é formada por duas bandas de difração reveladas por convolução de (002), as bandas  $\gamma$  e a banda  $\pi$  (BORAL; VARMA; MAITY, 2015). Valores próximos a  $26^\circ$  estão relacionados com a ordenação de núcleos aromáticos condensados e corresponde à banda  $\pi$  do material. O plano

mais próximo a  $2\theta$  igual a  $20^\circ$  é atribuído à banda  $\gamma$  e está relacionada com a presença de cadeias alifáticas (ZHANG et al., 2016). Visando um melhor esclarecimento, a Figura 28 apresenta a convolução cruzada Lorentziana-Gaussiana do CB evidenciando as contribuições dos planos de difração da banda  $\gamma$  e da banda  $\pi$ , respectivamente.

Figura 27 – Difratogramas de raios x dos materiais carbonáceos sem funcionalização evidenciando reflectâncias (002), (100) e (112).

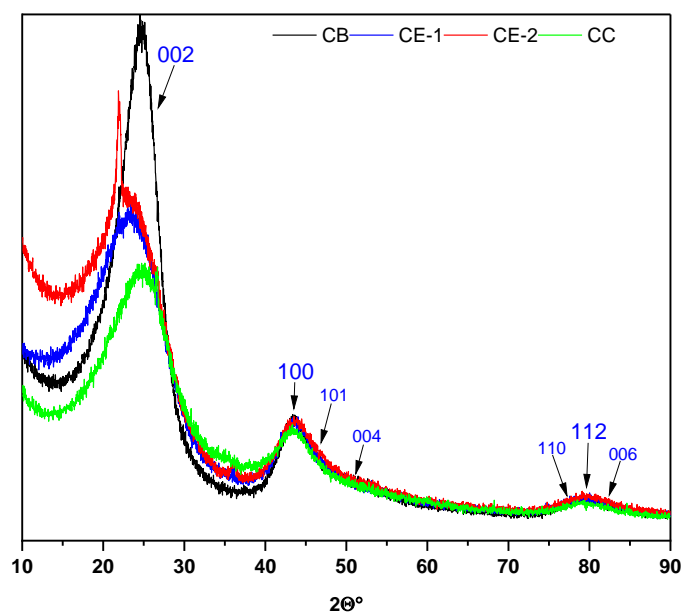
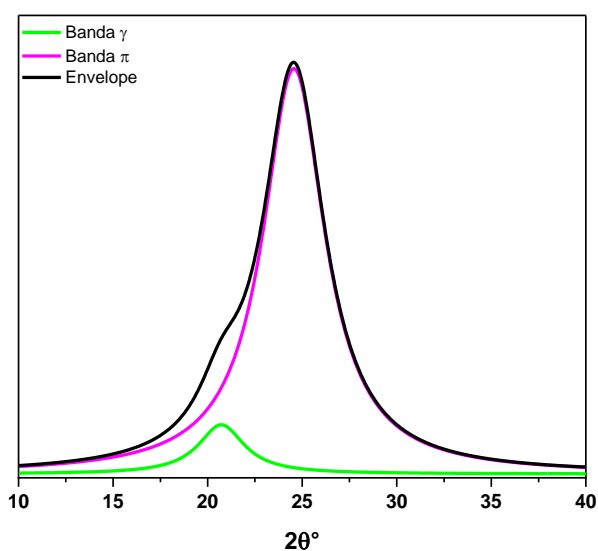


Figura 28 – Convolução das bandas gama (110), pi (002) e envelope obtidas a partir de dados de difração do material CB lavado.



O tratamento térmico aumenta os tamanhos médios dos cristallitos de grafite tornando as dimensões lateral ( $L_a$ ) e vertical ( $L_c$ ) semelhantes. A densidade aumenta durante o recozimento (diminuição de  $d(002)$ ) e a concentração de carbono amorfo também diminui com o tratamento térmico sendo gradualmente incorporado nas camadas de grafite sendo assim

possível inferir a temperatura de formação (UNGÁR *et al.*, 2002). Com base na análise dos planos de difração (002) e (100), os diferentes materiais foram caracterizados e seus parâmetros estruturais estão apresentados na Tabela 6. O procedimento de análise e obtenção desses parâmetros está descrito no Anexo B.

Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos obtidos por difração de raios x dos diferentes materiais carbonáceos submetidos à lavagem e funcionalização.

MATERIAL	2 $\theta$ °(002)	2 $\theta$ °(100)	d <sub>(002)</sub> (nm)	L <sub>c</sub> (nm)	L <sub>a</sub> (nm)	N <sub>avg</sub>	(f <sub>a</sub> )
CB sem lavar	24,97	43,50	0,3564	4,20	10,05	12,8	0,733
CB Lavado	24,83	43,58	0,3583	5,27	10,19	15,7	0,993
CB A	24,92	43,49	0,3571	4,49	11,01	13,6	0,934
CB D	25,00	43,37	0,3559	4,92	11,09	14,8	0,853
CE-1 Lavado	24,38	43,74	0,3648	2,96	9,14	9,1	0,678
CE-1 A	25,28	43,29	0,3520	4,17	10,69	12,9	0,737
CE-1 D	24,22	43,79	0,3672	4,47	8,64	13,2	0,511
CE-2 Lavado	24,63	43,92	0,3612	3,16	7,92	9,7	0,524
CE-2 A	24,65	44,17	0,3608	3,53	7,11	10,8	0,695
CE-2 D	24,89	43,89	0,3574	3,48	8,37	10,7	0,674
CC Lavado	25,38	43,49	0,3506	3,00	8,74	9,6	0,576
CC A	25,33	43,38	0,3513	2,99	10,52	9,5	0,851
CC D	25,12	43,21	0,3542	4,08	13,44	12,5	0,986

A = Funcionalizado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, D = Funcionalizado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; d<sub>(002)</sub> distância interlamelar; L<sub>c</sub>= tamanho de cristalito; L<sub>a</sub> = diâmetro de cristalito; N<sub>avg</sub> =Número médio de camadas gráficas

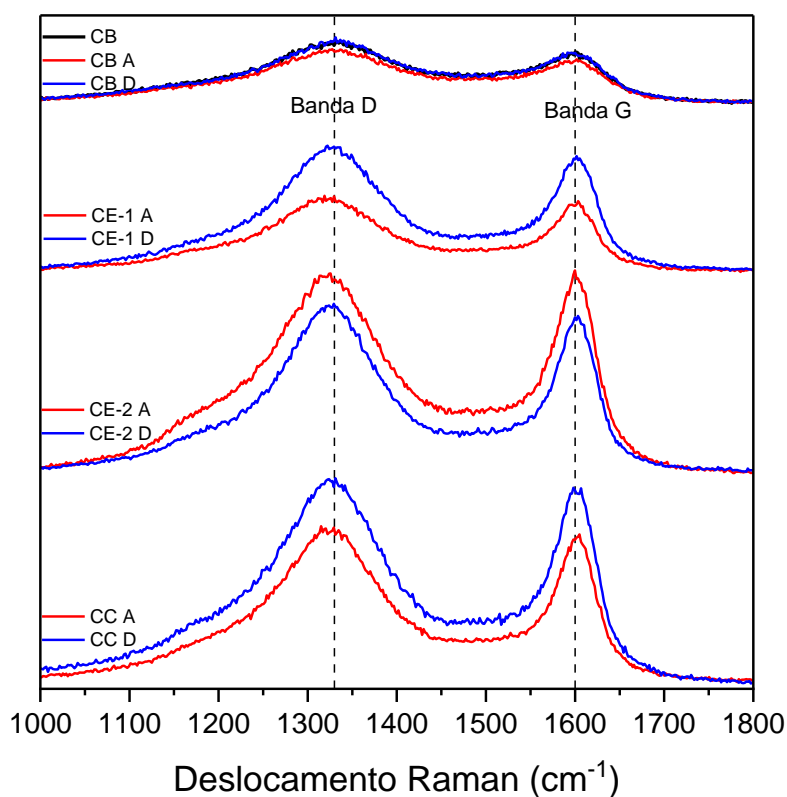
Dentre os parâmetros obtidos, dois são empregados na classificação de materiais carbonáceos sendo eles a razão ( $\frac{\text{área}_{\text{banda } \pi}}{\text{área}_{\text{banda } \gamma}}$ ) e a distância interlamelar d<sub>002</sub>, principalmente, ademais esses parâmetros são também influenciados pela composição elementar e o teor de matérias voláteis presentes em sua composição (BORAL; VARMA; MAITY, 2015). Carvões de elevado rank têm parâmetro d<sub>002</sub> muito próximo de grafite cristalino ( $0.336 < d_{002} < 0.337$ ) (LU *et al.*, 2001). Os dados obtidos dos materiais analisados estão apresentados na Tabela 6 e indicam a natureza turbostáticas. Materiais carbonáceos turbostáticos apresentam características tanto amorfa quanto cristalinas (MAITY; MUKHERJEE, 2006). Nesse sentido a cristalinidade está relacionada com a recalcitrância tanto térmica quanto química do material enquanto a porção amorfa, sobretudo a superficial, dita reatividade inerente desses materiais (ZHANG *et al.*, 2016). De forma geral, quanto menor d<sub>002</sub> mais estável e recalcitrante o material.

Com vistas a caracterizar a ordem nanoestrutural ou em curto alcance, principalmente do tamanho de cristalito e quantificação da porção de carvão amorfo na superfície dos cristalitos, os diferentes materiais foram analisados por espectroscopia Raman (UNGÁR *et al.*, 2002). Um espectro Raman característico de grafite perfeitamente cristalino revela um único pico estreito em 1580 cm<sup>-1</sup> denominado banda G e atribuído ao alongamento das

ligações C-C nos anéis hexagonais (SCHAUBEDER *et al.*, 2023). Por outro lado, estruturas turbostáticas características em grafites imperfeitos, a banda G é acompanhada pela banda D em  $1360\text{ cm}^{-1}$  cuja origem está associada à presença de defeitos na estrutura, conhecida como "banda defeituosa". Essas mudanças estruturais ocorrerem quando o carvão é submetido a diferentes tratamentos e que podem variar seus parâmetros, como a posição, largura e intensidades relativas das bandas D e G (ZICKLER *et al.*, 2006).

O deslocamento da banda G para frequências mais altas, o aumento da largura da banda D e o incremento da relação de intensidade  $I_D/I_G$  estão relacionados com uma diminuição da ordem nanoestrutural. Dessa forma, a espectroscopia Raman tem sido frequentemente usada para revelar mudanças de ordem de curto alcance complementando a análise por difração de raios-x, ordem de longo alcance (CANADO *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2020). Os espectros Raman dos materiais estão apresentados na Figura 29 e demonstram as bandas D e G em  $1330$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 29 - Espectroscopia Raman na análise do *carbon black* (CB), carvão do endocarpo (CE-1, CE-2) e carvão da casca (CC) do fruto da macaúba funcionalizados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (D).

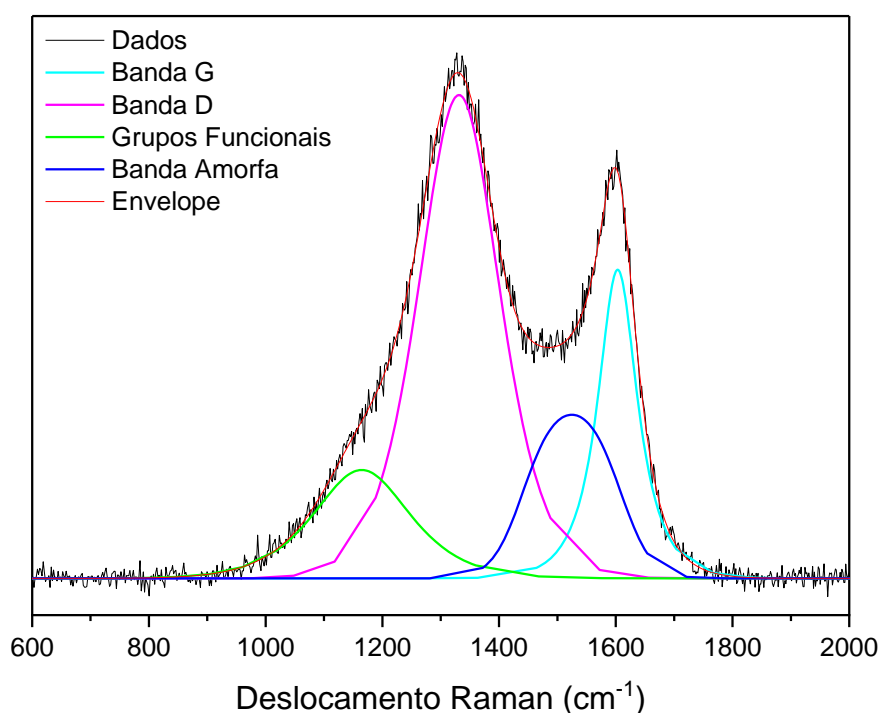


O deslocamento das bandas entre as diferentes amostras é pequeno, mas a largura da banda D e a intensidade relativa das bandas D e G revelam diferentes ordens de curto

alcance assim como a forma dos picos está relacionada com o tamanho médio e a distribuição dos cristalitos. Quando os cristalitos se tornam maiores, os picos se tornam mais estreitos, seus máximos se movem para frequências mais altas e a intensidade do pico G aumenta sistematicamente em comparação com o pico D.

A Figura 30 apresenta a convolução de ajuste Lorentziano-Gaussiano para o espectro de CB-A com quatro bandas contribuintes, uma banda funcional ( $D_1$ , atribuída a grupos funcionais e a anéis não hexagonais), uma de carbono superficial amorfo (Banda A), a bandas D atribuída aos defeitos em estruturas  $sp^2$  e a banda G atribuída a  $sp^2$  gráfico, respectivamente (DIAF *et al.*, 2022; ZICKLER *et al.*, 2006).

Figura 30 - Convolução por ajuste Lorentz-Gaussiano cruzado demonstrando os picos componentes do material CB-A.



Usando a fórmula empírica de Tuinstra e Koenig foram avaliados os respectivos diâmetros dos cristalitos ( $L_a$ ), proporção de carbono amorfo superficial e intensidade de defeitos  $sp^2$  na estrutura cristalina dos diferentes materiais (UNGÁR *et al.*, 2002; ZICKLER *et al.*, 2006). O carbono amorfo é observado como um pico largo centrado em cerca de  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Sua intensidade em relação aos picos D e G é uma estimativa da concentração relativa de carbono amorfo na superfície materiais (MALLET-LADEIRA *et al.*, 2014; PUECH *et al.*, 2019).

Os parâmetros obtidos por Raman para os diferentes materiais estão apresentados na Tabela 7. Os parâmetros de tamanho de cristalito ( $L_a$ ), grau de defeitos estruturais ( $A_D/A_G$ ) e teor de carbono amorfo presente na superfície cristalina ( $C_{\text{Amorfo}}$ ) indicam tendências interessantes.

Tabela 7 - Parâmetros microestruturais obtidos na caracterização dos materiais por Raman.

	Pico 1			Pico 2			Pico 3			Pico 4			L <sub>a</sub> (nm)	A <sub>D</sub> /A <sub>G</sub>	C <sub>Amorfo</sub>
	X <sub>c1</sub> <sup>1</sup>	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>	w <sub>1</sub> <sup>3</sup>	X <sub>c2</sub>	A <sub>2</sub>	w <sub>2</sub>	X <sub>c3</sub>	A <sub>3</sub>	w <sub>3</sub>	X <sub>c4</sub>	A <sub>4</sub>	w <sub>4</sub>			
<b>CB</b>	1099,1	100,2	66,8	1328,8	462,0	48,7	1380,7	354,9	96,1	1603,4	498,0	36,5	4,689	0,928	0,270
<b>CB-A</b>	1164,6	153,9	88,3	1331,3	685,8	72,8	1524,6	232,2	62,0	1603,2	437,9	38,5	2,778	1,566	0,171
<b>CB-D</b>	1219,5	223,1	101,8	1337,1	688,2	62,9	1514,7	281,5	62,8	1603,7	518,3	38,2	3,276	1,328	0,189
<b>CE-1 A</b>	1174,1	106,7	47,7	1321,5	978,4	71,4	1534,6	182,1	47,2	1601,5	813,5	25,0	3,617	1,203	0,092
<b>CE-1 D</b>	1250,4	629,0	90,3	1332,4	1315,0	39,3	1504,3	362,6	34,1	1602,3	1227,7	27,1	4,061	1,071	0,125
<b>CE-2 A</b>	1185,3	383,1	56,5	1323,2	2667,3	70,2	1547,5	726,0	68,6	1601,8	2150,7	22,2	3,507	1,240	0,131
<b>CE-2 D</b>	1182,8	207,3	55,1	1324,8	2300,2	63,6	1538,3	338,9	41,7	1603,0	1911,3	24,1	3,614	1,203	0,074
<b>CC-A</b>	1190,9	202,9	58,2	1325,2	2069,1	67,8	1534,7	339,5	44,8	1602,9	1793,6	24,1	3,771	1,154	0,081
<b>CC-D</b>	1185,1	295,2	64,7	1327,5	2740,3	72,8	1537,1	490,5	43,6	1602,5	2349,6	25,2	3,730	1,166	0,088

O tamanho de cristalito obtido por Raman é menor que aquele determinado por DRX provavelmente devido à caracterização de curto alcance da técnica e superestimação do tamanho de cristalito por DRX via determinação pela equação de Scherrer (RULAND; SMARSLY, 2002; WARREN, 1941).

Outro ponto também interessante é o aumento da quantidade de defeitos estruturais dos materiais funcionalizados relativamente ao CB sem funcionalização contribuindo para a reatividade intrínseca dos materiais carbonáceos. Por fim, a quantidade de carbono amorfo presente na superfície dos cristalitos é maior no CB em relação aos materiais funcionalizados indicando que a funcionalização, de modo geral, reduziu sua presença superficial.

Em catalisadores a atividade catalítica é estritamente conectada com distribuição do tamanho de poros e a área superficial disponível (SCHAUBEDER *et al.*, 2023). Nesse sentido, para elucidação da microestrutura porosa disponível nos diferentes materiais foi realizada a fisissorção isotérmica de Nitrogênio a 77 K visando elucidar suas propriedades microestruturais.

A Figura 31 apresenta as isotermas dos diferentes materiais e as respectivas curvas de distribuição de poros. Em se tratando de suportes catalíticos, alguns parâmetros microestruturais podem influenciar o desempenho de catalisadores, notadamente área

<sup>1</sup> X<sub>c</sub> = posição do pico

<sup>2</sup> A = área do pico

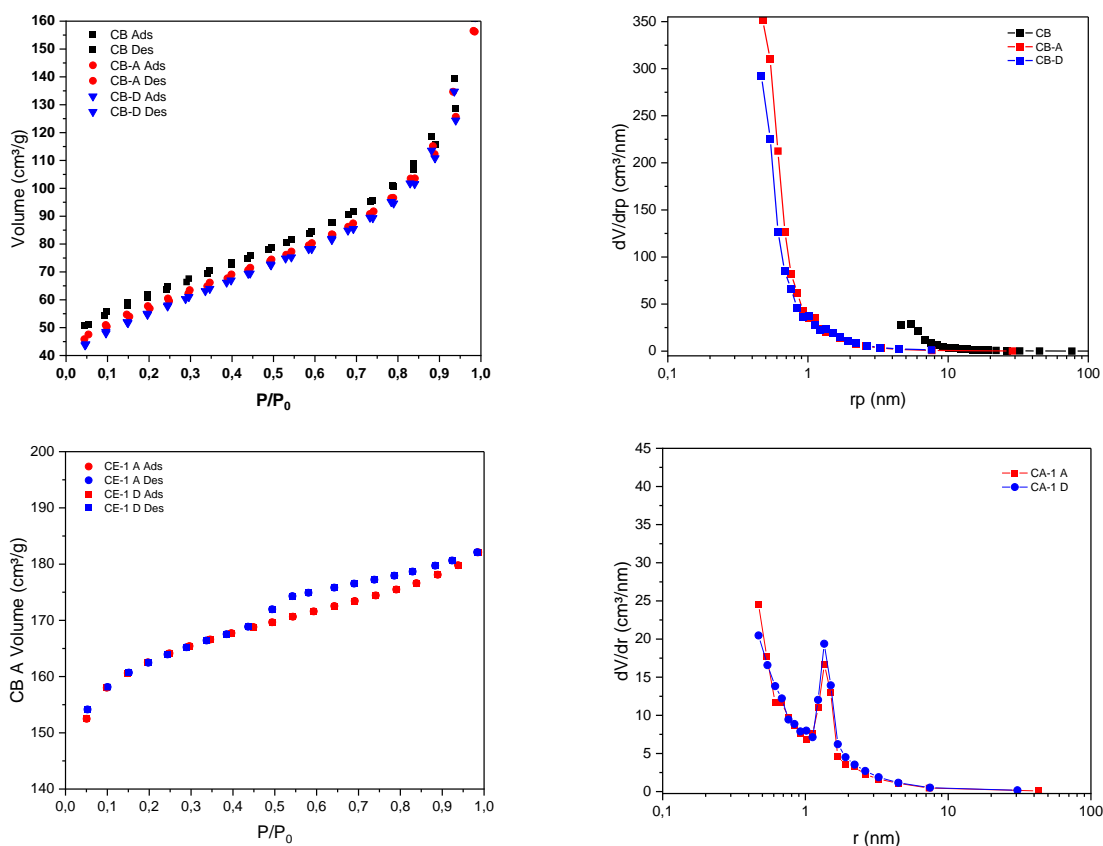
<sup>3</sup> W = Largura a meia-altura do pico

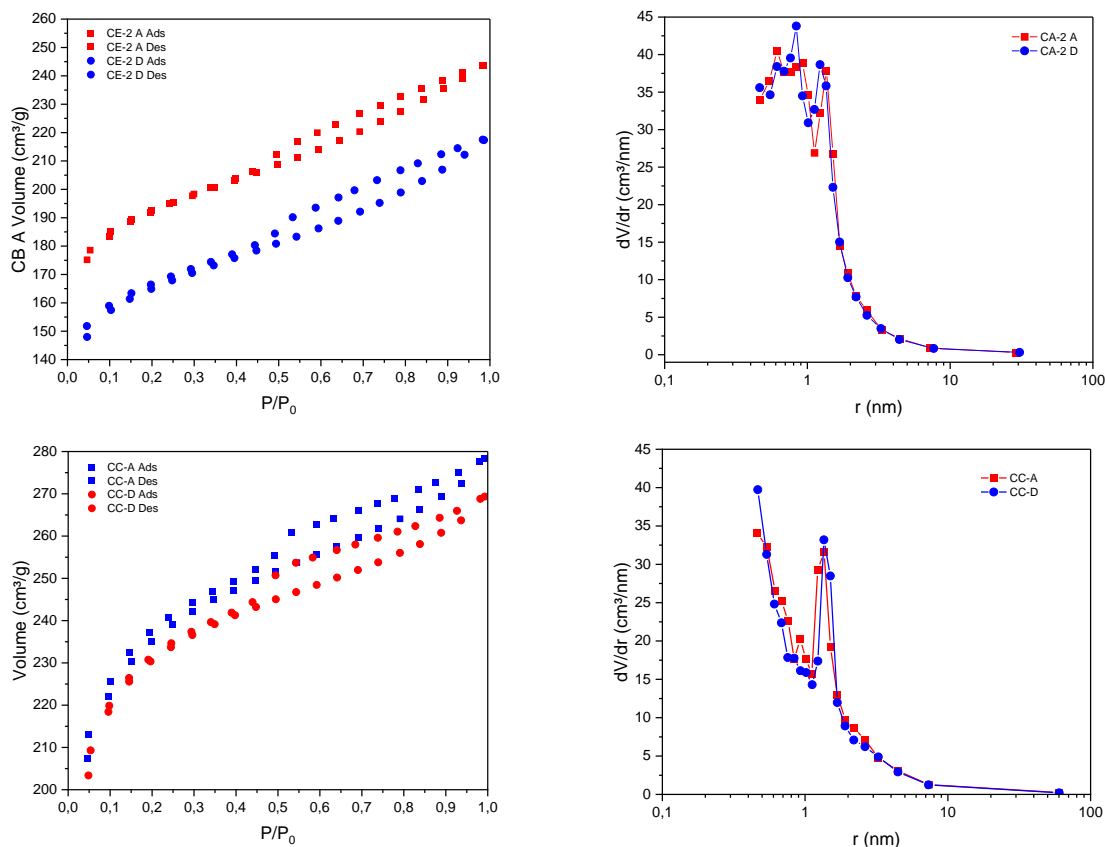
superficial, composição de espécies químicas superficiais e distribuição do volume de poros (IWANOW *et al.*, 2020; YUAN *et al.*, 2021).

Na Figura 31, os perfis das isotermas obtidas por fisissorção de N<sub>2</sub> que refletem as propriedades microporosas superficiais e volumétricas dos materiais carbonáceos. Entretanto, vale salientar que o nitrogênio como sonda não é considerado adequado para a região de ultramicroporos (0.2 nm < r<sub>p</sub> < 0.7 nm) por subestimar parâmetros nessa região de análise.

As isotermas correspondentes ao *carbon black* sem funcionalização (CB) e funcionalizado (CB-A, CB-D) apresentam perfil característico de materiais microporosos na região de baixas pressões relativas (0.05 < (P/P<sub>0</sub>) < 0.3) sendo que os demais materiais apresentam uma microporosidade mais desenvolvida pela evidente desenvolvimento de uma região convexa “knee” a baixas pressões relativas. Neste caso, é uma isoterma com características de isoterma do tipo II para baixas pressões relativas e a altas pressões relativas (0.8 < (P/P<sub>0</sub>) < 1.0) é observado histerese em decorrência de macroporosidade decorrente de aglomeração.

Figura 31 – Isotermas de fisissorção com nitrogênio a 77K obtidas na caracterização microestrutural dos diferentes suportes carbonáceos.





Pela classificação da IUPAC<sup>4</sup>, os materiais carbonáceos CE-1 (A e D), CE-2 (A e D) e CC (A e D) tem propriedades micromesoporosas evidenciado pela histerese na região de 0.4 a 0.6 característica de isothermas do tipo IV e histerese H4 característica de poros com abertura em fenda. Além disso, há evidência de macroporosidade como acima discutido. A macroporosidade é comumente obtida pela técnica de intrusão e extrusão de mercúrio e não foi determinada no presente estudo.

De acordo com a definição da IUPAC, os poros em sólidos porosos podem ser classificados em tres grupos: microporos ( $r_{\text{poro}} < 2 \text{ nm}$ ), mesoporos ( $2 \text{ nm} < r_{\text{poro}} < 50 \text{ nm}$ ) e macroporos ( $r_{\text{poro}} > 50 \text{ nm}$ ) (ZHANG *et al.*, 2014). As distribuições dos tamanhos de poros apresentadas na figura 29 (b, d, f, h) foram determinadas pelo método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH) e evidenciam uma propriedade crucial do suporte catalítico a variação do volume em função do diâmetro de poro. Uma diferença interessante o corre na comparação do perfil em CB e seus derivados funcionalizados. O N<sub>2</sub> não foi acessível à estrutura microporosa do CB sem funcionalização apresentando um perfil essencialmente mesoporoso atribuído ao espaço desenvolvido pelos agregados particulares, por outro lado, a

<sup>4</sup> IUPAC – *International Union Pure and Applied Chemical*

funcionalização (CB-A e CB-D) conferiu acessibilidade e/ou desenvolvimento da microestrutura porosa.

Os demais materiais (CE-1 A, CE-1 D, CE-2 A, CE-2 D, CC-A e CC-D) possuem uma microestrutura mais bem desenvolvida e com uma contribuição de volume na faixa limiar micromesoporosa (1 a 2 nm) principalmente em CE-2 A e CE-2 D. A Tabela 8 condensa os parâmetros das propriedades microporosas dos diferentes materiais como área específica total, área de microporos, área de mesoporos, área externa, volume de microporos e volume de mesoporos e o raio médio de mesoporos. A área total específica foi obtida pelo modelo de Brunauer, Hemmet e Teller (BET). A área de microporos, área externa e volume de microporos foi obtida pelo método do t-Plot. A área de mesoporos, o volume de mesoporos e o correspondente raio médio foi obtido pelo modelo de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Tabela 8 - Parâmetros microestruturais dos materiais carbonáceos obtidos pelos métodos de BET, t-Plot e BJH para caracterização de microestrutura porosa.

Carvão	Área total específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>5</sup>		Área microporos (m <sup>2</sup> /g) <sup>6</sup>		Área mesoporos (m <sup>2</sup> /g) <sup>7</sup>		Área externa (m <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> ) <sup>8</sup>		Volume microporos (cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> ) <sup>8</sup>		Volume mesoporos (cm <sup>3</sup> /g) <sup>9</sup>		Raio médio mesoporos (nm) <sup>9</sup>	
<b>CB</b>	201,90	±0,82	3,12	±0,91	62,77	±0,22	103,33	±2,68	0,054	±0,007	0,170	±0,018	1,67	±0,02
<b>CB-A</b>	189,71	±0,41	2,79	±0,82	64,48	±0,82	102,42	±0,80	0,049	±0,007	0,171	±0,016	1,66	±0,03
<b>CB-D</b>	184,04	±0,71	1,02	±0,81	65,67	±0,81	105,85	±0,78	0,043	±0,010	0,181	±0,014	1,66	±0,03
<b>CE-1 A</b>	475,81	±9,16	144,55	±4,91	24,59	±1,42	25,07	±3,44	0,248	±0,009	0,034	±0,006	1,87	±0,09
<b>CE-1 D</b>	471,23	±4,81	157,95	±3,82	27,42	±0,81	33,79	±1,02	0,239	±0,018	0,037	±0,010	1,87	±0,09
<b>CE-2 A</b>	569,02	±6,51	132,10	±5,22	22,36	±3,82	87,21	±5,71	0,266	±0,027	0,052	±0,007	2,71	±0,25
<b>CE-2 D</b>	492,03	±7,81	119,47	±6,81	66,37	±0,80	88,32	±1,30	0,222	±0,014	0,096	±0,007	2,09	±0,19
<b>CC-A</b>	697,83	±5,12	240,62	±7,11	49,82	±2,11	75,30	±2,14	0,339	±0,023	0,070	±0,008	2,08	±0,09
<b>CC-D</b>	678,55	±3,31	241,32	±6,71	50,13	±1,98	66,53	±4,01	0,335	±0,029	0,067	±0,010	1,88	±0,09

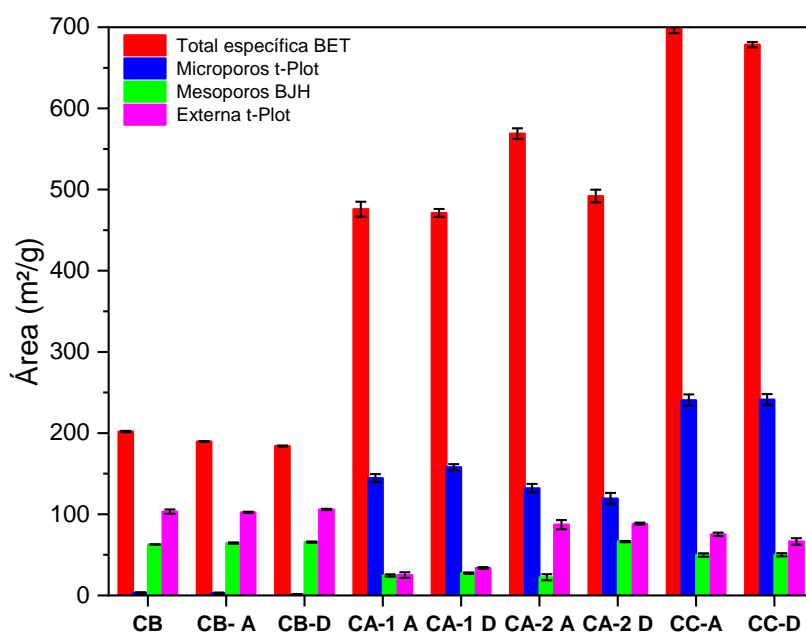
Os dados dos diferentes parâmetros indicam diferenças esperadas entre os diferentes materiais visto que os precursores carbonáceos são de origem e materiais diferentes. Para uma melhor visualização dos parâmetros num contexto geral, os diferentes dados foram categorizados conforme apresentado na Figura 32. Relativamente à funcionalização não parece haver influência na estrutura microporosa dos diferentes materiais.

<sup>5</sup> BET = Método de Brunauer-Hemmett-Teller

<sup>6</sup> Método t-Plot

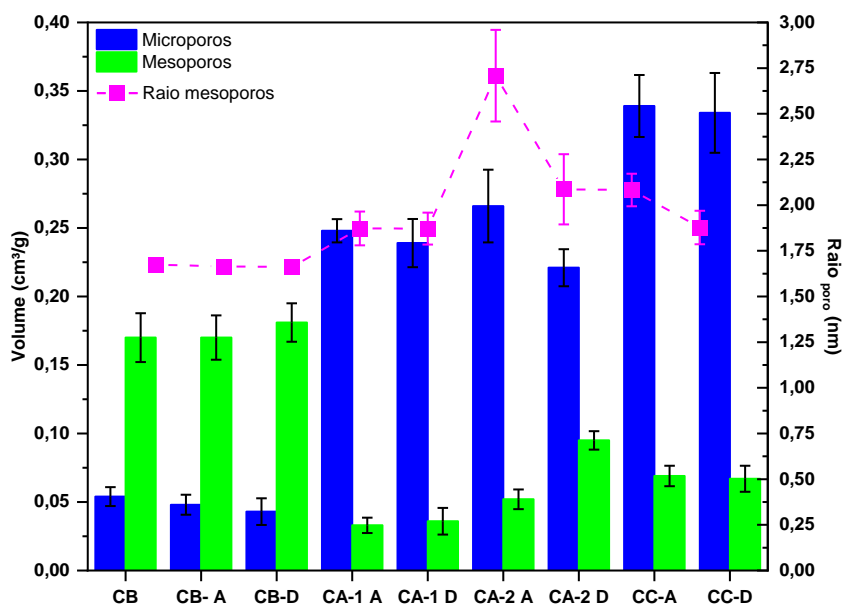
<sup>7</sup> BJH = Método de Barrett-Joyner-Halenda

Figura 32 - Áreas específicas totais, de mesoporos, microporos e áreas externas dos diferentes materiais.



A Figura 33 apresenta os dados referentes aos volumes específicos de microporos e mesoporos assim como o correspondente volume médio de mesoporos na caracterização dos diferentes materiais.

Figura 33 - Volumes específicos de microporos e mesoporos e raio médio de mesoporos para os diferentes materiais carbonáceos.



Relativo à Figura 32, duas características são evidentes no que tange aos parâmetros apresentados, um aumento da área específica dos materiais de CB, CE-1, CE-2 e CC, nesta

ordem, e um considerável área e volume de microporos relativamente a CB. Outra característica saliente é com relação à área externa<sup>8</sup> que é superior nos materiais de CB sendo que apenas CE-2 D apresenta valor relativamente similar, os demais materiais apresentam parâmetro de valor inferior. Estas características podem se refletir nas propriedades de transporte relativas ao desempenho dos catalisadores fato que chama a atenção para o CB, pois é um material consagrado no emprego eletrocatalítico, principalmente na geração de energia.

### 3.4 CONCLUSÕES

Os materiais carbonáceos avaliados para constituírem os suportes catalíticos apresentam composição química diferenciada a partir da fonte carbono primária. São materiais que apresentam superfície química anfótera, porém de predominância de grupos ácidos oxigenados, como verificado por titulação de Boehm e complementado por FTIR e que influenciam o perfil de cargas superficiais expresso no  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Neste caso, vale destacar que os materiais oriundos do endocarpo de macaúba (CE-1 e CE-2) apresentam perfil similar de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e diferente do CB e CC.

São materiais com perfis cristalográficos diferenciados, notadamente no tocante ao parâmetro  $d_{(002)}$  e tamanho de cristalito, principalmente o CB que apresenta características mais cristalinas (intensidade mais estrita e pronunciada na banda (002)) com relação aos demais. Relativamente às funcionalizações, o parâmetro de aromaticidade parece ter sido afetado pela funcionalização, característica evidente com relação ao CB, principalmente quando comparação do material bruto, lavados e funcionalizados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Entretanto, não há um padrão, visto que o carvão inicial parece influenciar bastante nesse parâmetro.

No tocante à nanoestrutura avaliada por RAMAN, os materiais são turbostáticos apresentando quatro bandas de convolução atribuídas a  $\text{D}_1$ , D, A e G. Dentre essas, a banda A apresentou diminuição em decorrência da funcionalização indicando perda de material amorfo.

---

<sup>8</sup> Área externa é toda aquela que não abrange a região de microporos, ou seja, área total específica menos a área de microporos (LOWELL *et al.*, 2004)

## CAPÍTULO 4. ELETROCATALISADORES DE PALÁDIO

### 4.1 INTRODUÇÃO

Os metais nobres e suas ligas têm sido intensamente pesquisadas em eletrocatalise pela sua capacidade em adsorver espécies químicas, promover e facilitar reações de grande importância no contexto da conversão energética, em especial, em células eletroquímicas a baixas temperaturas (LINARES *et al.*, 2019). Notavelmente, os metais do grupo da platina (platina, paládio, ródio, rutênio, ósmio, irídio) e suas ligas são excelentes catalisadores para reações de oxidação/evolução de hidrogênio (HOR/HER), redução de oxigênio (ORR) assim como para a eletro-oxidação de álcoois de pequena cadeia molecular (metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol) (KARCZMARSKA *et al.*, 2022).

Dentre os metais nobres da família da platina, o paládio (Pd) exibe uma série de propriedades excepcionalmente interessantes e com larga aplicação em diferentes tecnologias envolvendo o hidrogênio (*spillover*, armazenamento de H<sub>2</sub>, detecção de H<sub>2</sub>, eletrocatalise) (ADAMS; CHEN, 2011). Em condições normais de temperatura e pressão, o paládio adsorve e absorve hidrogênio via dissociativa catalítica (*spillover*) formando soluções sólidas inicialmente com estrutura octaédrica (fase alfa) para em seguida se organizar e formar hidretos de paládio (Pd<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) com diferentes propriedades eletrônicas, condutivas e ópticas exacerbando o seu caráter como elemento nobre e propiciando aplicações catalíticas tanto em fase líquida quanto gasosa (OMRANI *et al.*, 2020) assim como em aplicações eletroquímicas (CHEN; OSTROM, 2015; HAN *et al.*, 2021).

Dentre os materiais usados para a reforma eletroquímica do glicerol, os materiais de paládio são considerados cataliticamente muito interessantes por apresentarem propriedades catalíticas diferenciadas e melhor adaptadas principalmente ao meio alcalino (KLAAS *et al.*, 2020; MAUMAU; MODIBEDI; MATHE, 2018). O paládio é muito mais ativo que a platina na oxidação em meio alcalino de uma grande variedade de substratos, principalmente poliálcoois como etanol, etilenoglicol e glicerol (WALA; SIMKA, 2021). O interesse na eletrooxidação de álcoois deve-se à sua elevada densidade energética, disponibilidade, manuseio, facilidade de transporte e armazenamento (ZHAO *et al.*, 2021).

Do ponto de vista operacional, o meio alcalino é um ambiente químico interessante por possibilitar o emprego de catalisadores nobres e não nobres, favorecer a cinética de eletro-oxidação; diminuir o efeito *crossover*<sup>o</sup>; apresentar menores problemas relacionado com a

---

<sup>o</sup>Crossover é o cruzamento da membrana de troca iônica pelo analito levando a perdas na eficiência da célula unitária.

corrosão dos materiais relativamente ao meio ácido; apresentar menor risco de bloqueio iônico tanto da MEA<sup>10</sup> como da fase ativa ocorrida pela adsorção de íons espectadores e, sobretudo, possui maior tolerância ao envenenamento por monóxido de carbono principal intermediário de quimissorção na fase ativa e responsável por perdas de atividade catalítica (FADZILLAH *et al.*, 2019). Além disso, vale também destacar o desenvolvimento de membranas condutoras aniônicas adaptadas ao meio alcalino, fator crucial para a operação de sistemas eletrolíticos que trouxe maior estabilidade e tempo de operação (VIJAYAKUMAR; NAM, 2019).

No contexto de avaliação do desempenho de catalisadores de paládio em meio alcalino, Guo *et al.* (2018) avaliaram a eletro-oxidação de etanol, em célula unitária, sob efeito de dois catalisadores Pd/C e Pd<sub>2</sub>Ru/C. O sistema foi avaliado por voltametria cíclica, cronoamperometria, FTIR *in situ* e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores constataram que o bimetálico apresentou performance superior (menor potencial de eletro-oxidação) ao catalisador monometálico nas mesmas condições operacionais e atribuíram ao efeito bifuncional esse benefício de performance. Entretanto, durante os ensaios de cronoamperometria em célula unitária, os autores observaram grande perda de desempenho do bimetálico frente ao monometálico em virtude da formação de produtos intermediários. Em termos de produtos de eletro-oxidação, o bimetálico favoreceu a formação de acetaldeído e a oxidação de monóxido de carbono, entretanto, observaram que no caso específico do bimetálico favorecia a formação de dímeros por reações de condensação aldólica devido ao acetaldeído formado, o qual, por apresentar propriedades adsorptivas sobre a fase ativa e bloqueava os sítios catalíticos.

No panorama de avaliação de reforma de álcoois em meio alcalino, Pattabiraman (1997) avaliou a atividade catalítica de nanopartículas de paládio na oxidação de hidrogênio e etileno glicol buscando correlacionar a atividade eletroquímica com as características físicas e microestruturais dos catalisadores produzidos encontrando forte correlação entre o tamanho de cristalito, a área superficial e a dispersão da fase ativa no suporte catalítico como parâmetros catalíticos importantes e responsáveis pelas altas densidades de corrente obtidas.

Wang, Moon e Vannice (1981) demonstraram claramente a influência do suporte catalítico empregado na atividade específica de nanocatalisadores de paládio em reações de metanação mediante avaliação de Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/TiO<sub>2</sub>. Seus resultados destacaram o elevado desempenho de Pd/TiO<sub>2</sub> atribuindo às suas propriedades de maior disponibilidade de hidrogênio na etapa de dissociação do CO na fase ativa.

---

<sup>10</sup> MEA = *Membrane Electrode Assembly*

No tocante ao preparo de catalisadores, Yao *et al.* (2015) produziram um catalisador de alta performance com Vulcan XC-72 e PdCl<sub>2</sub> como suporte e precursor metálico, respectivamente. Mediante preparo de uma suspensão com o suporte e o precursor metálico, os autores basificaram-na até pH 10 com 1M NaOH e mantiveram-na sob agitação por 2 horas a 80°C. Filtraram, lavaram e a secaram em estufa a vácuo a 80°C *overnight*. Posteriormente, levaram a um forno tubular a 80°C para redução do PdO/C por tratamento térmico com H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por duas horas. Com este método de produção *in situ*, a partir de PdO/C e sem o emprego de agente direcionadores, os catalisadores conseguiram menores tamanhos de cristalitos, maior área eletroquimicamente ativa e performance de 91 mWcm<sup>-2</sup> na eletrooxidação de ácido fórmico quando comparado com Pd/C comercial (49 mWcm<sup>-2</sup>).

Com foco na valoração eletroquímica de glicerol e geração de hidrogênio sustentável, Amorim, Crisafulli e Linares (2022) realizaram reforma eletrocatalítica de glicerol (GEOR) com produção simultânea de hidrogênio e eletricidade empregando nanocatalisadores de paládio suportados em Vulcan XC-72 (Pd/C) em sistema de reforma ácido-alcálico operando na região termodinamicamente favorável do sistema sem a necessidade de demanda energética. Os ensaios realizados tiveram duração de duas horas e nas condições ótimas, o sistema gerou 0,20124 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> de hidrogênio °C com densidade de potência de 11,87mWcm<sup>-2</sup> nas melhores condições operacionais e demonstrando o emprego de sistema eletrolítico ácido-alcálico operando em gradiente de pH.

Na mesma linha de pesquisa, Amorim, Crisafulli e Linares (2023) realizaram reforma eletrocatalítica de etanol em reformador ácido-alcálico para geração de hidrogênio e eletricidade empregando Pt/C como catodo e Pd/C como anodo. O sistema eletrolítico operando a 70°C forneceu 23 mWcm<sup>-2</sup> em média. Além disso, em ensaios cronoamperométricos com duração de 3 horas, os autores avaliaram o efeito dos modos reciclo e de passagem única na alimentação da célula unitária obtendo 0,218 e 0,267 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> na evolução de H<sub>2</sub> e 0,0877 e 0,0997 kWhm<sup>-2</sup> de densidade de energia, respectivamente.

Na mesma perspectiva do emprego de células eletrolíticas com contribuição de gradiente de pH na reforma de eletroquímica, Wang *et al* (2018) avaliaram o efeito do gradiente de pH em eletrolisador assimétrico para favorecer a reação de evolução de hidrogênio (HER) empregando a oxidação da ureia (UOR) em meio alcálico e diminuição do consumo de energia elétrica. Inicialmente catalisadores híbridos nanoparticulados (CuCl; rGO e CuCl/rGO) foram avaliados em meia célula, em meio alcálico, e posteriormente foram avaliados como anodos em célula eletrolítica assimétrica com configuração de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como católito e KOH 1,0 M como anólito. No compartimento anódico, o CuCl/rGO e no catódico foi empregado Pt/C comercial, respectivamente. A eletrolise da água na configuração assimétrica demandou uma tensão aplicada em torno de 1,21 V para proporcionar uma densidade de corrente de 10 mAcm<sup>-2</sup>, inferior ao potencial dinamicamente necessário (1,23

V) no sistema de eletrólise de água, sugerindo que o gradiente de pH formado entre o ânodo e o cátodo contribui para facilitar reação de evolução de hidrogênio no cátodo (HER). após a adição de 0,5 M de ureia, a tensão diminuiu para 0,96 V para obter a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> com a oxidação da ureia (UOR). Diante disso, os autores avaliaram o efeito do gradiente de pH no sistema e obtiveram um valor ideal de diferença de pH em torno de 14.3 conferido por 2,0 M KOH no ânodo e 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no cátodo, necessitando, nestas condições de uma tensão aplicada de 0,83 V para atingir 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Dada a versatilidade e a importância dos estudos acima apresentados, neste trabalho tem o objetivo de produzir nanocatalisadores de paládio suportados em diferentes materiais carbonáceos de forma a revelar diferenças na performance catalítica em virtude dos parâmetros de suporte e suas propriedades químicas e microporosas. Como combustível para avaliação do desempenho desses catalisadores foi empregado o glicerol, uma molécula com grande densidade energética e uma plataforma química de grande versatilidade química quanto energética passível de uso na obtenção de substâncias de química fina assim como para a produção de hidrogênio mediante reforma eletroquímica.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese dos catalisadores de paládio foram empregados diferentes materiais carbonáceos funcionalizados por diferentes agentes químicos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) conforme descrito na seção de materiais e métodos e caracterizados conforme apresentado no capítulo 2. A funcionalização foi fundamental e a Figura 34 ilustra o fato. Quando foram utilizados suportes catalíticos sem funcionalização foi observada uma coloração levemente dourada no filtrado (A) coletado durante a síntese do catalisador indicando presença de nanopartículas e falha na ancoragem da fase ativa (Pd). A ilustração (B), ao contrário, apresenta filtrado límpido, sem coloração aparente, evidenciando a importância da funcionalização dos suportes no processo de ancoragem. A importância da efetividade da etapa de ancoragem é crucial visto que o desempenho do catalisador depende da carga metálica (LAMBERT; GONZALEZ, 1998). Nesse sentido, a funcionalização do suporte aumentou o número de sítios ligantes pelo desenvolvimento de grupos funcionais superficiais de ancoragem.

### 4.2.1 Síntese dos catalisadores de paládio suportados em carvão.

Os catalisadores de paládio foram produzidos empregando os diferentes suportes carbonáceos (CB, CE-1, CE-2 e CC) funcionalizados e precursor metálico, apresentados na Tabela 9. O método de síntese dos catalisadores foi adaptado do método de redução com ácido fórmico para o meio alcalino. Esta síntese é uma modificação do método originalmente

desenvolvido pelo Grupo de Eletroquímica do instituto de Química de São Carlos cuja escolha deve-se à sua facilidade e sobretudo à efetividade em produzir partículas menores de fase ativa e com menor dispersão de tamanho (SPINACÉ *et al.*, 2004). Nesse sentido a escolha do método visou a preparação do precursor metálico via redução química tendo em vista o emprego de uma quantidade reduzida de metal nobre, neste caso o paládio. Originalmente, este método foi aplicado com bastante sucesso na platina (CARMO *et al.*, 2006; SPINACÉ *et al.*, 2004).

Figura 34 - Nanopartículas de Pd presentes no filtrado sem funcionalização do suporte (A). Ausência de evidência de nanopartículas de Pd presentes no filtrado com o emprego de suporte funcionalizado (B).



Para comparação do efeito dos diferentes suportes carbonáceos e o consequente desempenho catalítico foi utilizado como referência o Vulcan XC-72 (Cabot) devido ao seu uso consagrado. O preparo de todas as soluções e as filtrações realizadas na lavagem dos catalisadores foram feitas com água ultrapura (resistividade  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , sistema Milli-Q® Direct ultrapure water).

Tabela 9 - Reagentes e suportes empregados na síntese de nanocatalisadores de paládio suportados em diferentes suportes catalíticos.

Reagente	Nomenclatura	Uso	Procedência
Carbono Vulcan XC72	CB	Suporte comercial	Cabot
Vulcan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CB-A	Suporte funcionalizado	LEE
Vulcan HNO <sub>3</sub>	CB-B	Suporte funcionalizado	LEE
Vulcan HCl	CB-C	Suporte funcionalizado	LEE
Vulcan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CB-D	Suporte funcionalizado	LEE
CE-1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CE-1 A	Suporte funcionalizado	LEE
CE-1 HNO <sub>3</sub>	CE-1 B	Suporte funcionalizado	LEE
CE-1 HCl	CE-1 C	Suporte funcionalizado	LEE

CE-1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CE-1 D	Suporte funcionalizado	LEE
CE-2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CE-2 A	Suporte funcionalizado	LEE
CE-2 HNO <sub>3</sub>	CE-2 B	Suporte funcionalizado	LEE
CA21 HCl	CE-2 C	Suporte funcionalizado	LEE
CE-2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CE-2 D	Suporte funcionalizado	LEE
CC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CC-A	Suporte funcionalizado	LEE
CC HNO <sub>3</sub>	CC-B	Suporte funcionalizado	LEE
CC HCl	CC-C	Suporte funcionalizado	LEE
CC H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CC-D	Suporte funcionalizado	LEE
Tetracloropaladato (II) de sódio		Precursor metálico	Sigma-Aldrich
Ácido Fórmico PA-ACS		Redutor	Dinâmica
Álcool Isopropílico PA-ACS		Umectante	Êxodo
Hidróxido de Sódio PA		Alcalinizante	Dinâmica
Água ultrapura milliQ Tipo I		Diverso	MilliQ

A síntese de todos os nanocatalisadores produzidos foi realizada com o máximo de reprodutibilidade e de acordo com as seguintes etapas:

1. Dispersão de 80 miligramas de suporte em solução ácido fórmico 0.01M pH 13 ajustado com solução NaOH 1M em pHmetro de bancada;
2. Tratamento ultrassônico da suspensão por 10 minutos;
3. Aquecimento da suspensão até 80°C, sob agitação continua 600 rpm;
4. Adição de 8 mililitros de solução precursora contendo 57 mg de tetracloropaladato de sódio 98%, dividida em 3 adições sucessivas;
5. Manutenção da temperatura a 80°C e agitação por 60 minutos;
6. Desligar a temperatura e manutenção da agitação a 600 rpm *overnight*;
7. Filtrar a síntese em sistema de filtração a vácuo usando membrana filtrante de poliamida, 47 mm, 0.45 µm;
8. Lavagem do catalisador no sistema de filtração a vácuo usando água deionizada a 80°C até o filtrado estabilizar o pH na região neutra pH 7 (±1);
9. Secagem do catalisador lavado em estufa de secagem a 90°C por 24 horas;
10. Coletar o catalisador, cominuir em gral e pistilo e armazenar em flaconete.

#### 4.2.2 Voltametria cíclica (CV)

Técnica eletroquímica se baseia nos fenômenos elétricos que ocorrem entre a superfície eletródica do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução adjacente a essa superfície (METROHM AUTOLAB, 2023). Em eletrocatalise, é comumente empregada na caracterização eletroquímica e eletrocatalítica dos catalisadores produzidos em um eletrólito contendo ou não um analito de interesse. A técnica mede a corrente elétrica resultante de processos faradaicos e capacitivos em função do potencial de varredura e da janela de potencial avaliada (METROHM AUTOLAB, 2023). O resultado da análise voltamétrica é a obtenção de um voltamograma a partir do qual são observadas informações sobre a cinética dos processos nos eletrodos (PÉREZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). A caracterização

eletroquímica foi realizada em meio alcalino 1M KOH, na janela de -0.926V a 0.474V e com velocidade de varredura a 50 mVs<sup>-1</sup>. Na caracterização electrocatalítica foi empregada solução 1M de glicerol em 1M KOH com velocidade de varredura de 5 mVs<sup>-1</sup>. O eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 5 mm. Cada análise foi realizada em dez ciclos de voltametria e em triplicata analítica.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata experimental em célula electroquímica de três eletrodos, em meio alcalino. O sistema foi constituído por eletrodo referência de Hg/HgO, contra-eletrodo de malha de platina platinizada com 2 cm<sup>2</sup> e eletrodo de trabalho de carbono vítreo (diâmetro = 5 mm).

#### 4.2.3 Área Electroquimicamente Ativa (ECSA)

A determinação da área superficial electroquimicamente ativa (ECSA) é um parâmetro catalítico importante por ter influência na resposta catalítica, pois é esperado que quanto maior sua área mais electroativa seja a resposta do catalisador (ANTOLINI, 2003). A ECSA foi obtida pela técnica de *stripping* de CO que consiste na saturação do eletrólito com monóxido de carbono, quimissorção na fase ativa, purga do CO remanescente no eletrólito e electro-oxidação do monóxido a dióxido de carbono por voltametria cíclica em dois ciclos completos de varredura (SHAO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2017). O primeiro ciclo corresponde à electro-oxidação citada e o segundo ao branco catalítico. A diferença de corrente da primeira varredura para a segunda determina a carga total adsorvida na fase ativa. A ECSA foi realizada em meio alcalino 1 M KOH por borbulhamento de monóxido de carbono durante 40 minutos até saturação da camada catalítica seguida de purga com nitrogênio por 20 minutos. Durante a saturação e purga, o eletrodo de trabalho suportando a camada catalítica permaneceu polarizado a -826 mV. Foram realizados dois ciclos de voltametria cíclica a 20 mVs<sup>-1</sup>.

#### 4.2.4 Difração por raios-x

Os difratogramas de raios-X foram obtidos pelo método do pó utilizando-se um difratômetro Philips modelo PW1380 operando com potência de 40 KV - 30 mA e a radiação alfa Cu K $\alpha$  (1.5406 Å). A janela de varredura (2 $\theta$ ) foi de 10 a 90° ao passo de 0,05°min<sup>-1</sup>, a velocidade de varredura do ângulo foi de 0.05° min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS)

A análise XPS foi realizada em Espectrômetro AXIS ULTRADLD equipado com uma fonte monocromática de raios-X Al K (1486,6 eV). Para obtenção do espectro panorâmico, a energia foi ajustada para 160 eV enquanto para o espectro de alta resolução foi utilizado feixe com 20 eV de energia. A energia de foto emissão do espectro foi calibrada para 284,6 eV correspondente ao nível C 1s. A análise foi realizada apenas nos catalisadores que

apresentaram melhor desempenho nos ensaios de voltametria cíclica em meia-célula. Todas as amostras foram analisadas sob condições idênticas.

#### 4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG em Goiânia (GO) em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) JEM-2100 da Jeol (Tokio, Japão) equipado com sonda de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) da marca Thermo Scientific. As imagens foram tratadas com ajuda do programa ImageJ (desenvolvido pelo National Institutes of Health) que permitiu realizar a distribuição do tamanho de partícula dos catalisadores.

#### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tamanho médio dos cristalitos da fase ativa possuem grande influência na resposta eletrocatalítica do catalisador devido ao tamanho e superfície ativa exposta (BELSKAYA *et al.*, 2018; CRAWFORD *et al.*, 2021). A Figura 35 apresenta os difratogramas dos catalisadores suportados em CB com e sem funcionalização observando-se diferenças da fase ativa do paládio suportado em decorrência das diferentes intensidades dos planos de difração característicos do paládio na janela de  $2\theta$  variando de 20 a 90°. Não janela de análise são observados planos de difração atribuídos ao carbono cristalino do suporte (002) e da fase ativa correspondente ao paládio (111), (200), (220), (311) e (222) (GERALDES *et al.*, 2015; SELEPE *et al.*, 2022). O tamanho médio correspondente aos cristalitos da fase ativa foi obtido pela equação de Debye-Scherrer empregando o plano (200), o procedimento está descrito no anexo C assim como também são apresentados os difratogramas dos catalisadores suportados em CE-1, CE-2 e CC, na Figura anexo 8, Figura anexo 9 e Figura anexo 10, respectivamente.

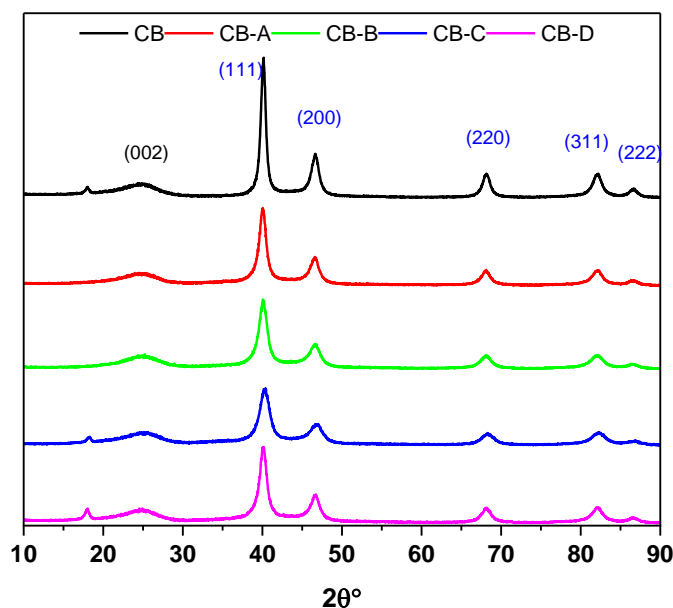
A Tabela 10 apresenta os tamanhos médios dos cristalitos calculados e observam-se diferenças estatisticamente significativas ao nível de 0,05 devido à diferente origem do suporte como também devido à funcionalização dos suportes com tamanhos médios de cristalitos variando de 3.89 nm a 7.85 nm.

Tabela 10 - Dados dos tamanhos de cristalitos suportado nos catalisadores produzidos

Catalisador	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	95.00% LI	95.00% LS
CB	7,57	0,02	7,49	7,65
CB-A	6,10	0,05	5,90	6,30
CB-B	4,97	0,25	3,90	6,04
CB-C	3,91	0,06	3,66	4,16
CB-D	6,00	0,12	5,49	6,51
CE-1 A	3,89	0,06	3,63	4,16
CE-1 B	6,76	0,12	6,24	7,29
CE-1 C	4,53	0,01	4,50	4,56
CE-1 D	7,95	0,11	7,49	8,42
CE-2 A	6,01	0,06	5,76	6,25
CE-2 B	5,93	0,05	5,73	6,13
CE-2 C	6,22	0,05	5,99	6,46
CE-2 D	5,83	0,12	5,29	6,36
CC-A	6,35	0,05	6,11	6,58
CC-B	6,06	0,17	5,31	6,81

CC-C	7,04	0,01	6,98	7,10
CC-D	6,03	0,05	5,84	6,23

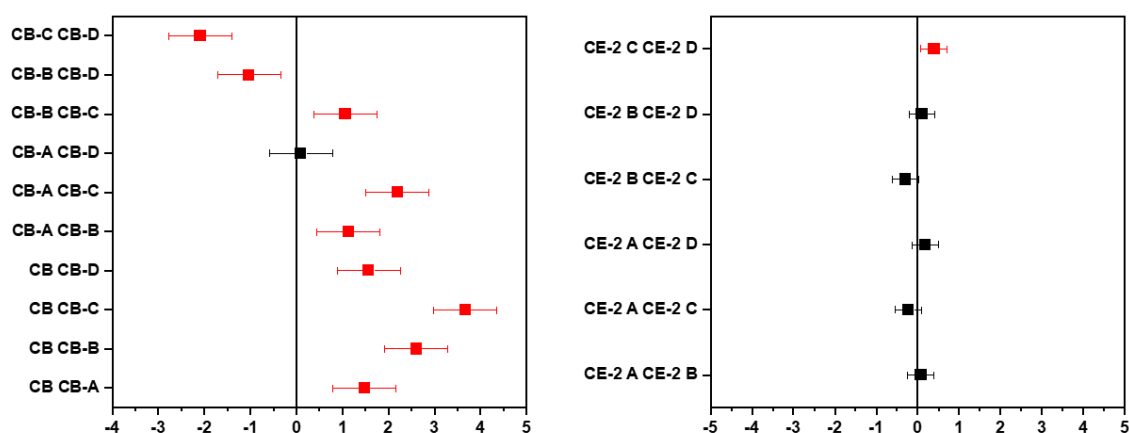
Figura 35 - Difratogramas correspondentes aos catalisadores suportados em CB indicando o plano de difração (002) correspondente ao carbono cristalino do suporte e os planos de (111), (200), (220), (311) e (222) dos planos de difração do paládio suportado constituindo a fase ativa do catalisador.



Essas diferenças foram avaliadas por ANOVA, ao nível de significância de 0,05, para os tamanhos médios dos cristallitos nos diferentes suportes catalíticos. O teste de Tukey foi empregado na avaliação das diferenças mínimas significativas e os dados estão descritos e apresentados no anexo C. Para uma melhor visualização dos efeitos da funcionalização, a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra os resultados obtidos de CB e CE-2, os demais dados são apresentados no anexo C para consulta. Observa-se que a depender de o suporte a funcionalização poder ter grande efeito ou pouco no tamanho dos cristallitos.

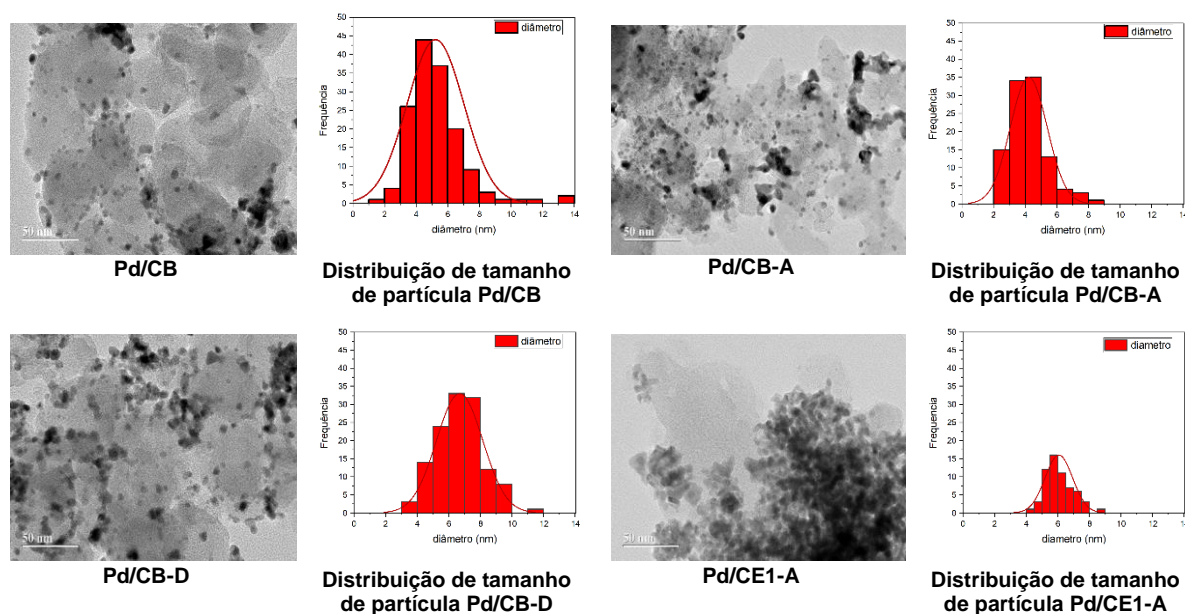
A Figura 37 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos diferentes catalisadores, assim como a distribuição do tamanho das partículas. Como pode ser observado, o tipo de suporte utilizado influencia na distribuição de tamanho das partículas, assim como em sua homogeneidade, observando-se partículas mais homogêneas para o suporte comercial CB. Por outro lado, a ativação do catalisador, com a geração de centros de ancoragem, leva a uma distribuição mais homogênea das partículas e, em geral, à redução do tamanho médio das partículas.

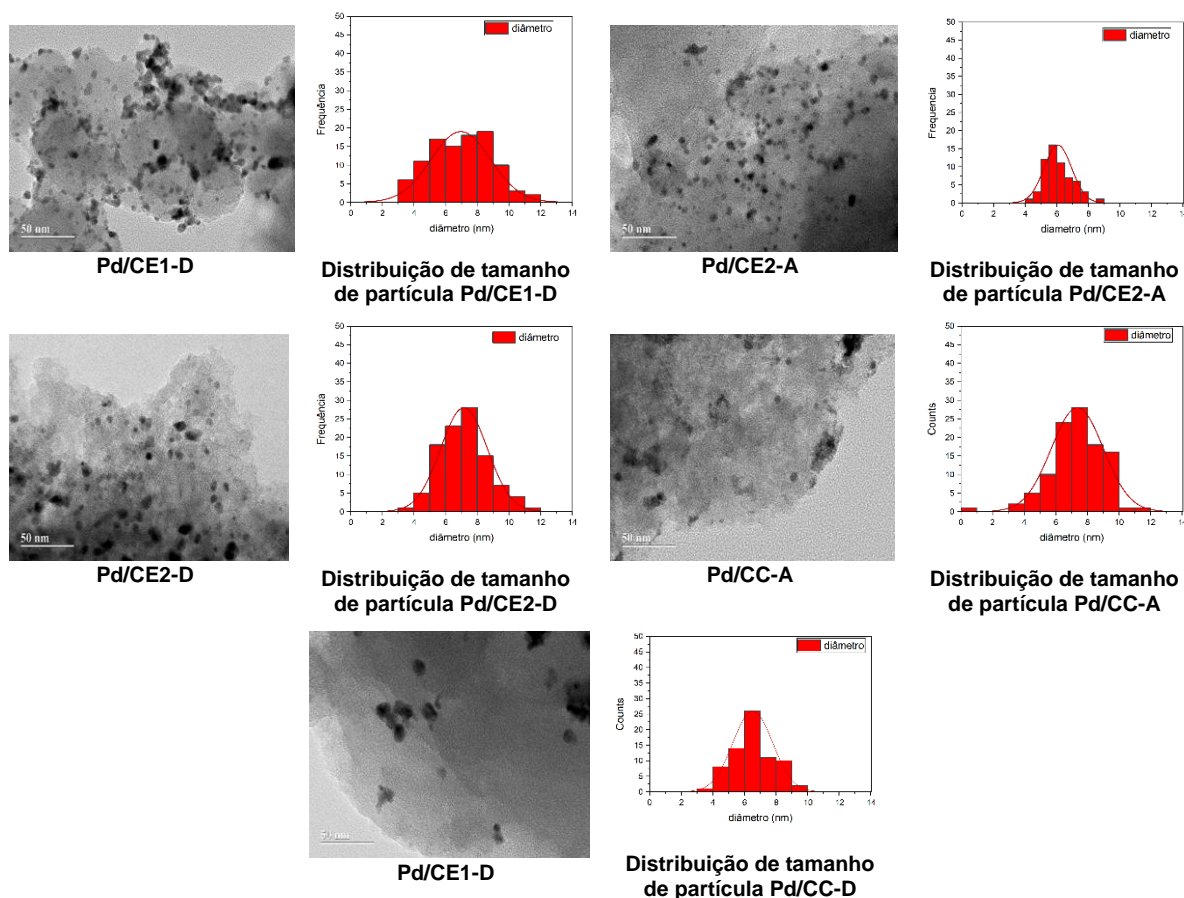
Figura 36 – Comparação do tamanho médio de cristalito influenciado pela funcionalização dos suportes CB e CE-2



Para os catalisadores produzidos a partir de CB, com uma rápida consulta nos dados da Tabela 10 e da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, observa-se que no suporte CB funcionalizado (CB-A, CB-B, CB-C, CB-D) o tamanho médio dos cristalitos tende a ser maior quando comparado com aquele sem funcionalização (CB). Os dados nitidamente indicam diferenças devido à origem do suporte sendo que o tamanho de cristalito foi mais influenciado em CB que em CE-2. Apenas os catalisadores CE-2C e CE-2D apresentaram tamanho médio de cristalito estatisticamente significativo, ou seja, o suporte CE-2 apresenta uma recalcitrância maior que CB quanto à influência da funcionalização no tamanho médio de cristalito.

Figura 37. Imagem de MET dos diferentes catalisadores preparados no trabalho



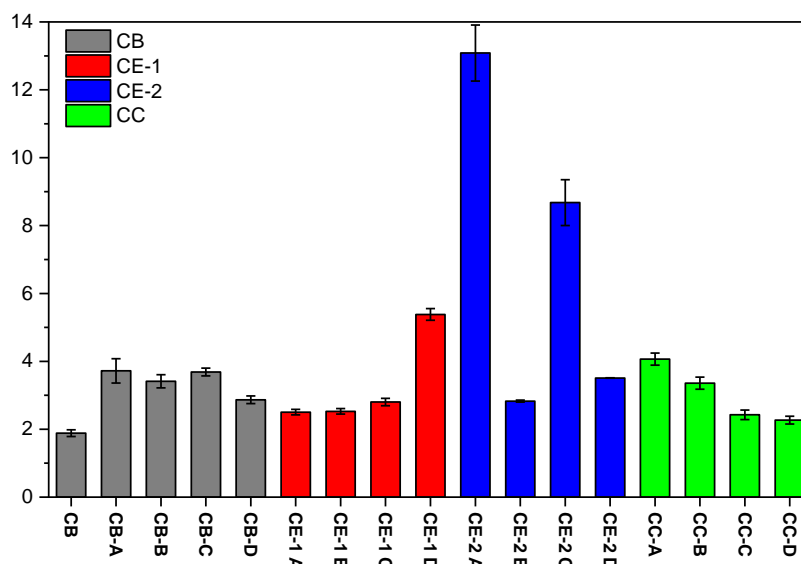


O tamanho de cristalito/partículas e a área eletroquimicamente ativa (ECSA) são parâmetros catalíticos que guardam uma relação negativa entre si uma vez que quanto menor o tamanho do cristalito maior é a área eletroquimicamente ativa do catalisador e isso se expressa na atividade catalítica (CHEN; OSTROM, 2015; OSAKI, 2018). Entretanto, vale salientar que efeitos difusivos promovidos pelo suporte catalítico podem conferir resistência à transferência de massa devido ao perfil microporoso do suporte e que também podem influenciar no desempenho catalítico (CHEN *et al.*, 2016; GURRATH *et al.*, 2000). Nesse sentido, a área eletroquimicamente ativa (ECSA) é um parâmetro que pode contribuir para a avaliação dos catalisadores produzidos. A ECSA foi obtida pela técnica de *Stripping* de C e a Figura 38 apresenta os dados obtidos para os catalisadores produzidos destacando dentre eles o efeito positivo da funcionalização dos suportes na ECSA quando comparado com o material de referência sem funcionalização (CB).

O tamanho médio de cristalito e a ECSA apresentados na Tabela 10 e na Figura 38 foram correlacionados por um modelo de ajuste linear para o conjunto completo dos dados e obteve-se um baixo coeficiente de determinação ( $R^2 = -0,0141$ ) sugerindo a contribuição outros fatores envolvidos, notadamente a influência da origem e da microestrutura do suporte. Comparação semelhante foi realizada dentro dos grupos de catalisadores (CB, CE-1, CE-2 e CC) onde se encontrou uma correlação moderada entre tamanho médio de cristalito e ECSA

para os catalisadores dos grupos CB ( $R^2=0,5844$ ) e CE-1 ( $R^2=0,5004$ ), os demais apresentaram correlação fraca. Os resultados indicam a influência de outros fatores não considerados nessa relação. Os resultados de ajuste estão disponíveis no Anexo C.

Figura 38 - Área eletroquimicamente ativa ( $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) determinada nos diferentes catalisadores de paládio.



Para avaliar o desempenho eletrocatalítico dos catalisadores de paládio foram realizados testes em meia-célula por voltametria cíclica. Inicialmente foi realizada a caracterização eletroquímica seguida da avaliação eletrocatalítica. Para avaliação dos diferentes catalisadores foi empregado o método da deposição da camada catalítica no eletrodo de trabalho. Em cada ensaio teste foram depositados 40 microgramas de paládio. Como procedimento usual, inicialmente foram realizados 10 ciclos de varredura a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até estabilização do perfil amperométrico da fase ativa suportada na caracterização eletroquímica. Na caracterização eletroquímica foram empregados 20 mililitros de solução 1M KOH. A janela de potencial variou de  $-926 \text{ mV}$  até  $474 \text{ mV}$  vs. Hg/HgO na velocidade de varredura a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 10 ciclos contínuos de varredura até estabilização.

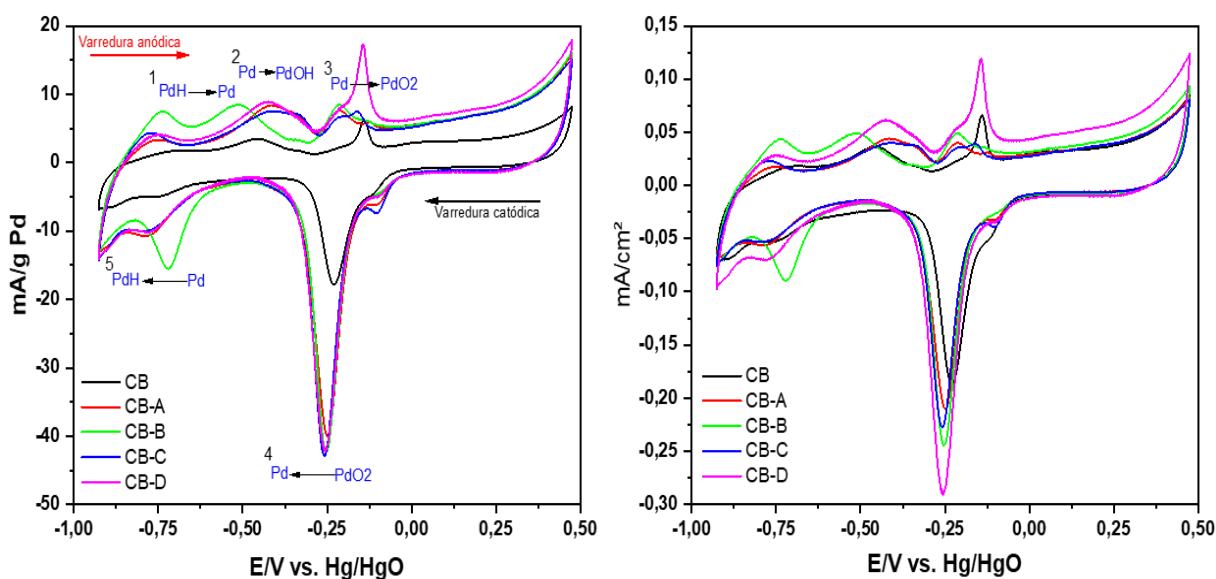
O desempenho eletrocatalítico foi avaliado pela resposta amperométrica dos catalisadores na eletroxidação do glicerol. Para este teste, foram utilizados 20 mililitros de glicerol 1 M em 1 M KOH como meio eletrolítico. Nestas condições, foram realizados dez ciclos de varredura a  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de forma a evitar contribuições capacitivas nas respostas obtidas. Os perfis voltamétricos obtidos correspondem à média da triplicata experimental do 10º ciclo de varredura. Este procedimento foi realizado para todos os catalisadores avaliados.

A Figura 39 apresenta o panorama do perfil voltamétrico obtido pela caracterização eletroquímica da fase ativa suportada em CB e seus derivados funcionalizados (CB-A, CB-B,

CB-C e CB-D). As respostas de corrente estão apresentadas normalizadas pela carga metálica da fase ativa como também pela área eletroquimicamente ativa (ECSA). Devido à origem comum do suporte catalítico, os dados estão apresentados por suporte e avaliando o efeito da funcionalização.

Os voltamogramas apresentados revelam o perfil característico do paládio como fase ativa dos catalisadores que na varredura anódica revelam os processos oxidativos da fase ativa como ilustrado nas inserções do voltamograma normalizado pela carga metálica. Os eventos são válidos para aqueles normalizados pela área ativa. Observa-se a três fenômenos eletroquímicos superficiais (1, 2 e 3) referentes ao paládio suportado promovidos pelo potencial motriz do eletrodo de trabalho. Esses fenômenos iniciam-se pela desidrogenação (hidrogênio absorvido e adsorvido na fase metálica) do paládio (1), seguido da formação de hidróxidos (2) e formação de óxidos superficiais bloqueando a superfície metálica (3) que ao final do ciclo revela a reação de evolução de oxigênio (OER) a partir da água juntamente com a contribuição de cargas capacitivas.

Figura 39 - Caracterização eletroquímica dos catalisadores suportados em CB, normalizados pela carga metálica de paládio e pela área eletroquimicamente ativa determinada por *stripping* de CO.



Na varredura catódica, no sentido negativo do potencial de varredura, ocorrem os fenômenos de regeneração via redução eletroquímica do paládio (4) e o restabelecimento dos hidretos de paládio via adsorção e absorção de hidrogênio proveniente do meio. Ao final, observa-se o início da reação de evolução de hidrogênio (HER) de forma incipiente.

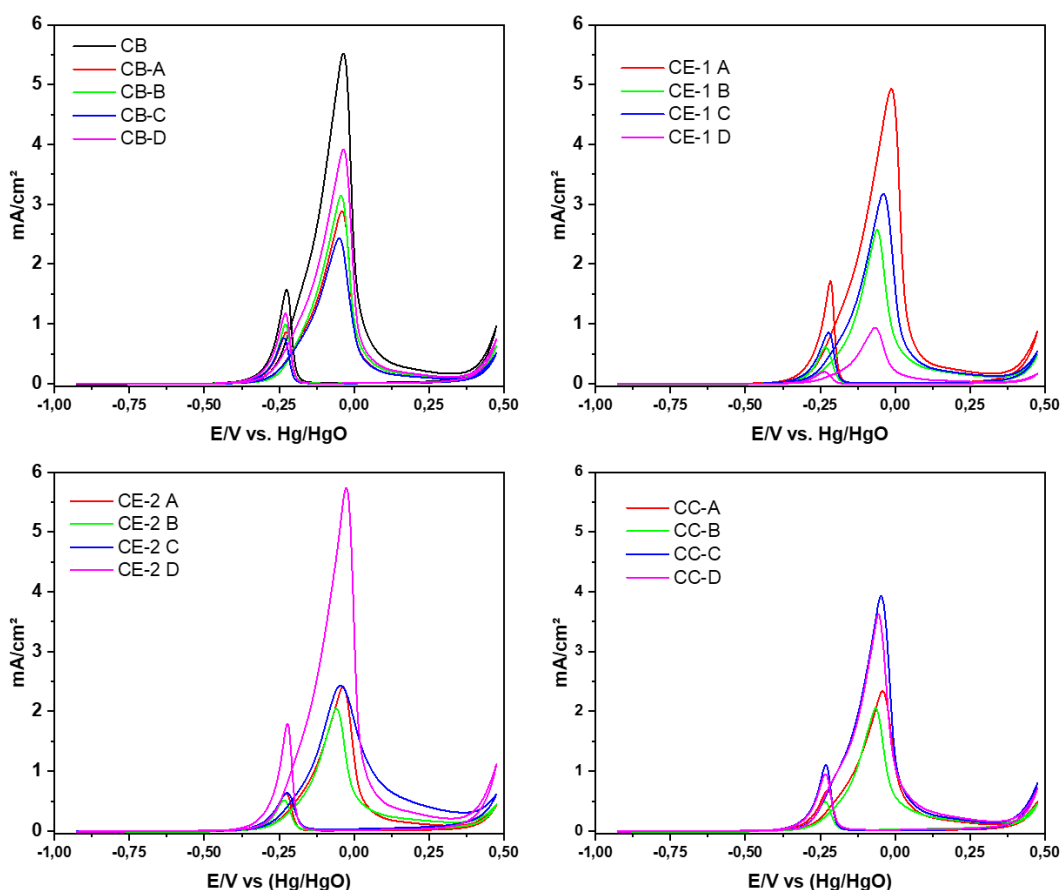
Neste ponto, vale observar as diferenças evidentes com relação ao pico de redução da regeneração da fase ativa dos diferentes catalisadores na representação dos voltamogramas normalizados pela ECSA, sendo esta uma representação mais fidedigna da fase ativa disponível à atividade catalítica. Nesse sentido, esta será adotada como

representação padrão na análise do desempenho eletrocatalítico. Os voltamogramas de caracterização eletroquímica dos catalisadores de paládio suportados em CE-1, CE-2 e CC estão representados no Anexo C, na

Figura anexo 12, Figura anexo 13 e Figura anexo 14, respectivamente.

Com base no desempenho eletrocatalítico dos diferentes catalisadores, avaliado pela densidade de corrente faradaica decorrente da oxidação do glicerol e normalizada pela correspondente área eletroquimicamente ativa (ECSA), O ponto máximo de densidade de corrente foi adotado como parâmetro catalítico. A Figura 40 apresenta os correspondentes desempenhos catalíticos avaliados, onde todas as medidas foram realizadas em triplicata experimental e o efeito da funcionalização em cada suporte foi avaliado por ANOVA e pelo teste de Tukey ao nível de significância de 0.05.

Figura 40 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de glicerol obtidos na avaliação do desempenho eletrocatalítico dos catalisadores suportados em CB, CE-1, CE-2 e CC evidenciando os efeitos da funcionalização do suporte na atividade do catalisador.



Os catalisadores obtidos de CB apresentam comportamento similar àquele obtido no tamanho de cristalito, a funcionalização teve um efeito negativo na performance apesar de ter contribuído para a obtenção de menores tamanhos médios de cristalito como indicado na Tabela 11. O material sem funcionalização (CB) apresentou o melhor desempenho catalítico quando comparado com os materiais funcionalizados (CB-A, CB-B, CB-C e CB-D). Entretanto,

a funcionalização foi crucial na ancoragem da fase ativa durante a síntese dos catalisadores suportados em CE-1, CE-2 e CC. Vale salientar também que o catalisador CE-2 D apresenta desempenho similar a CB. Com base na performance média dos diferentes catalisadores foram realizados testes de ANOVA e teste de Tukey para avaliar as performances dos catalisadores obtidos do mesmo suporte de origem, porém, diferenciados na funcionalização. As Tabelas 11 a 14 apresentam, de forma ordenada e decrescente, as performances catalíticas.

Tabela 11 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CB pelo teste de Tukey.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
<b>CB</b>	5,5355	<b>A</b>			
<b>CB-D</b>	3,9738		<b>B</b>		
<b>CB-B</b>	3,452		<b>B</b>	<b>C</b>	
<b>CB-A</b>	2,9202			<b>C</b>	<b>D</b>
<b>CB-C</b>	2,4334				<b>D</b>

O catalisador CB apresenta a melhor performance, CB-D não é estatisticamente diferente de CB-B, porém é superior a CB-A e CB-C. CB-D e CB-B assim como CB-A e CB-C apresentam similaridade de performance.

Tabela 12 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CE-1 pelo teste de Tukey.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
<b>CE-1A</b>	4,7746	<b>A</b>		
<b>CE-1C</b>	3,2818		<b>B</b>	
<b>CE-1B</b>	2,5988		<b>B</b>	
<b>CE-1D</b>	0,9507			<b>C</b>

O catalisador CE-1A apresentou melhor performance e CE-1D a pior. CE-1C e CE-1B não apresentam performances estatisticamente diferentes ao nível de significância de 0,05. Nos catalisadores produzidos a partir de CE-2, o CE-2D apresentou a melhor performance enquanto CE-2A e CE-2C tiveram performances similares.

Tabela 13 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CE-2 pelo teste de Tukey.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
<b>CE-2D</b>	3,7072	<b>A</b>		
<b>CE-2B</b>	2,4523		<b>B</b>	
<b>CE-2A</b>	0,8125			<b>C</b>
<b>CE-2C</b>	0,6883			<b>C</b>

Por fim, para os catalisadores suportados em CC, CC-C e CC-D apresentaram performance semelhante entre si e superiores a CC-A e CC-B para os quais não há diferença mínimas estatisticamente significativa ao nível de confiança de 0,05.

Tabela 14 - Ordenamento e classificação do desempenho dos catalisadores suportados em CB pelo teste de Tukey.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
<b>CC-C</b>	3,9696	<b>A</b>	
<b>CC-D</b>	3,6735	<b>A</b>	
<b>CC-A</b>	2,348		<b>B</b>
<b>CC-B</b>	2,0687		<b>B</b>

Para uma melhor caracterização, foram do ambiente químico superficial dos diferentes catalisadores foram avaliados os catalisadores CB-D, CE-1B, CE-2D e CC-A por espectroscopia de fotoemissão por raios x (XPS) para avaliar a especiação química superficial tanto do suporte quanto da fase ativa e assim elucidar as diferenças de desempenho observadas. Os espectros panorâmicos são apresentados no anexo C para consulta. A Figura 41 apresenta a convolução dos espectros da fase ativa e do carbono superficial de CB-D e CE-2D, ambos materiais funcionalizados com peróxido. As superfícies catalíticas são diferenciadas quanto à composição superficial da fase ativa quanto à densidade de grupos carbonilas superficiais, principalmente.

No tocante à superfície carbonácea, os suportes apresentam em sua composição carbonos aromáticos (C=C), alifáticos (C-C, C-H), álcoois e éteres (C-OH, COC), carbonílicos (C=O) e carboxílicos (O-C=O) com composições percentuais relativas diferenciadas principalmente pelos grupos álcoois e carbonilas. O paládio superficial, por sua vez, apresenta diferentes estados de oxidação e, portanto, diferentes performances são esperadas. De forma semelhante, a Figura 42 apresenta os espectros de foto emissão da análise dos catalisadores CE-1B e CC-A.

A Tabela 15 apresenta as composições percentuais da fase ativa e do suporte catalítico nos diferentes catalisadores.

Tabela 15 - Composições percentuais superficiais do paládio e carbono.

	<b>CB-D</b>	<b>CE-2D</b>	<b>CE-1B</b>	<b>CC-A</b>
<b>Pd (0)</b>	15,0%	35,6%	10,3%	2,1%
<b>Pd (II)</b>	28,6%	64,4%	54,6%	4,2%
<b>Pd (IV)</b>	56,4%	0,0%	35,1%	93,7%
<b>C=C</b>	7,5%	9,0%	7,5%	3,4%
<b>C-C, C-H</b>	31,6%	60,8%	31,7%	94,5%
<b>C-OH, COC</b>	17,8%	18,0%	17,9%	0,2%
<b>C=O</b>	34,9%	4,0%	34,8%	1,2%
<b>O-C=O</b>	8,2%	8,2%	8,2%	0,6%

Figura 41 - Espectros de foto emissão apresentando a especificação química superficial da fase ativa e do carbono superficial dos catalisadores CB-D e CE-2D.

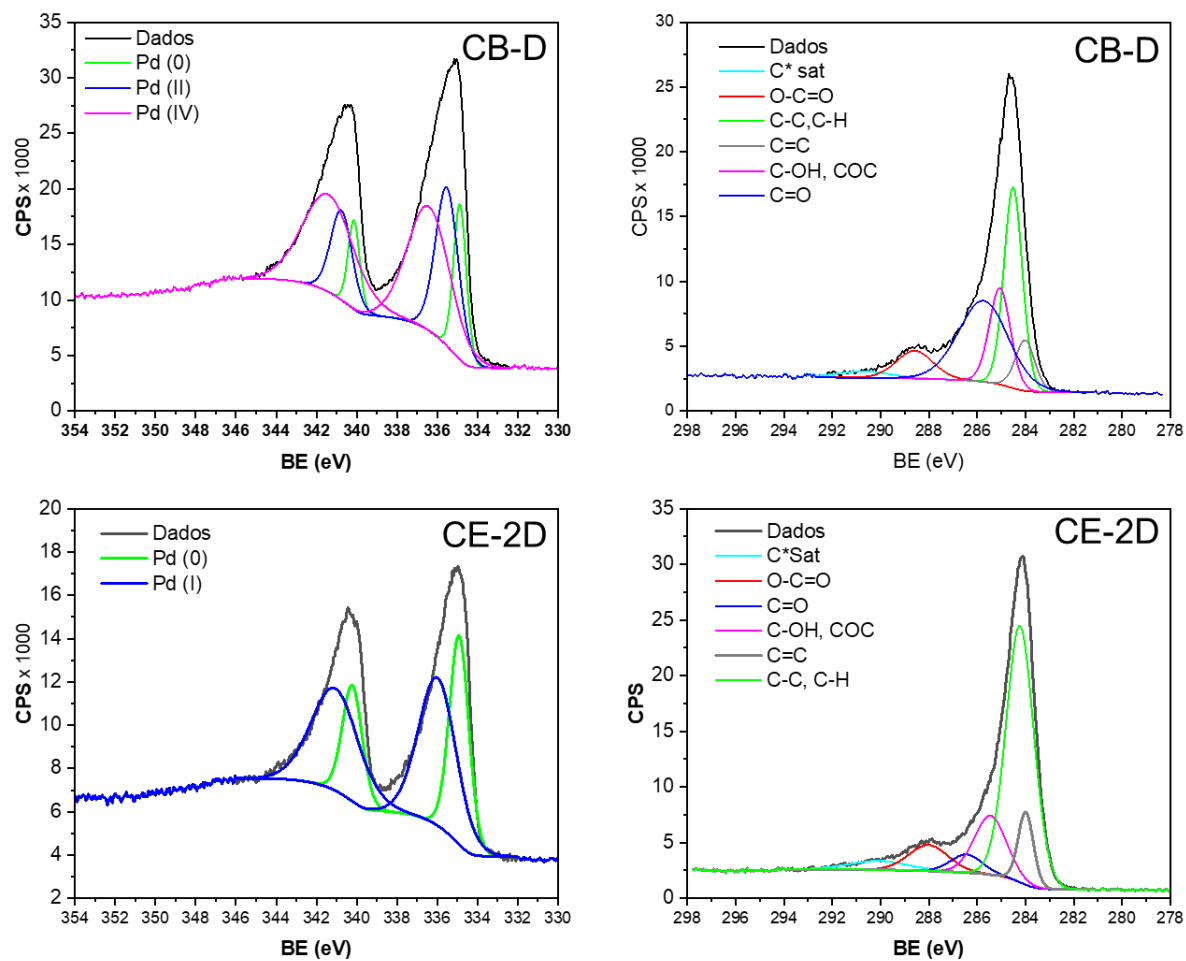
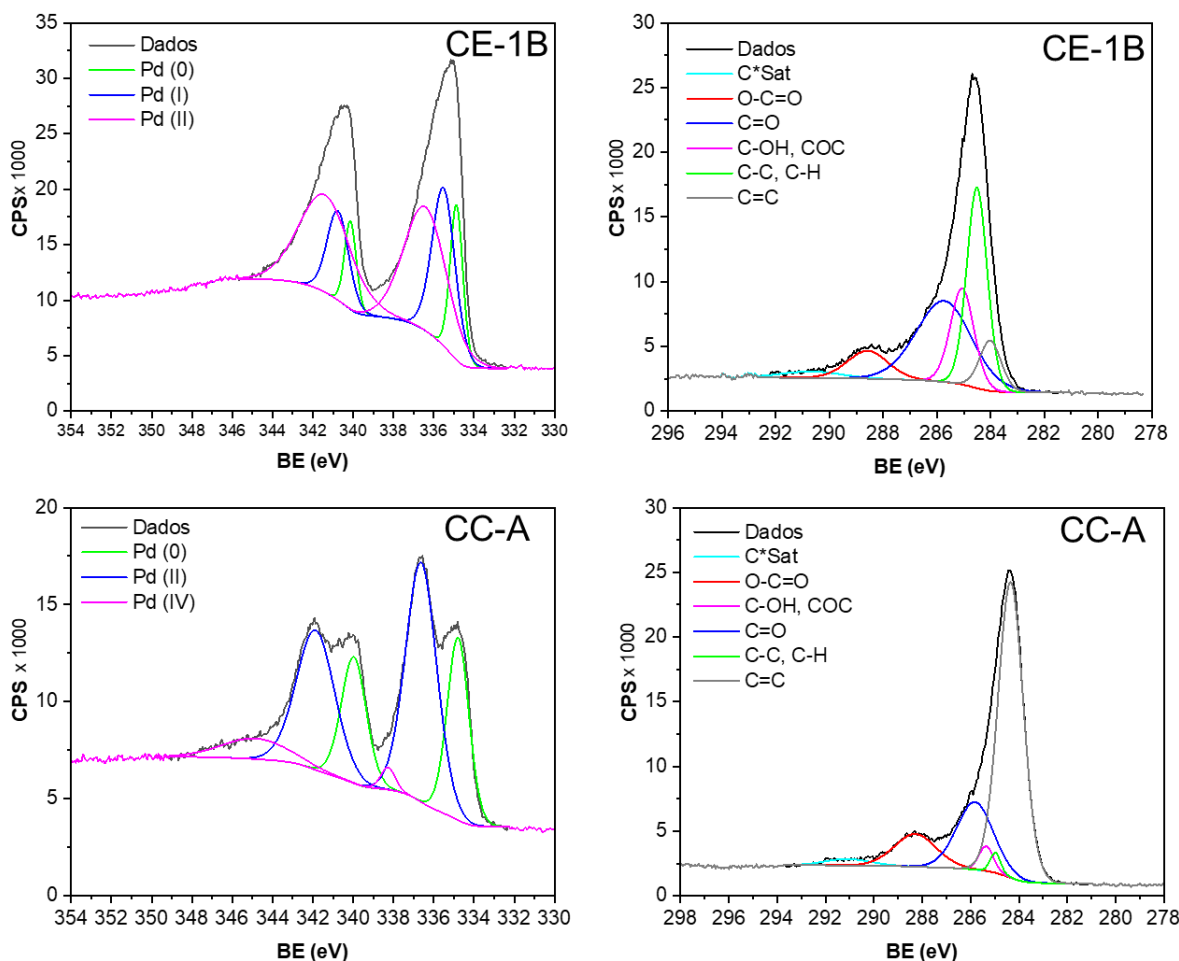


Figura 42- Espectros de foto emissão apresentando a especiação química superficial da fase ativa e do carbono superficial dos catalisadores CE-1D e CC-A.



#### 4.4 CONCLUSÕES

Os nanocatalisadores de paládio apresentaram diferentes performances em decorrência dos diferentes suportes carbonáceos e tratamentos de funcionalização com reflexo no tamanho de cristalitos da fase ativa, notadamente, na área eletroquimicamente ativa. As performances avaliadas pela densidade de corrente faradaica normalizada pelas respectivas áreas eletroquimicamente ativas indicam que o efeito da origem do suporte e da funcionalização podem resultar em catalisadores de performance semelhantes como é o caso de CB e CE-2-D mostrando que o emprego de carvão ativado proveniente de biomassa é factível como suporte catalítico em nanocatalisadores de paládio quando comparado com o suporte comercial (CB). A funcionalização teve um efeito negativo no suporte CB quando comparado com o catalisador de paládio produzido a partir do CB sem funcionalização química, o oposto se observou para os demais suportes. No caso dos suportes CE-1, CE-2 e CC, a funcionalização foi uma etapa crucial na síntese dos catalisadores, pois sem isso a ancoragem da fase ativa seria comprometida. Além disso, observou-se que a microestrutura

dos suportes pode influenciar no desempenho dos catalisadores quanto à análise em modo estacionário em meia-célula de três eletrodos. No tocante ao ambiente químico superficial, a fase ativa e o elemento carbono apresentaram especiação química diferencial com reflexo no desempenho do catalisador.

## CAPÍTULO 5 - REFORMA ELETROQUÍMICA DE GLICEROL

### 5.1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um renovável de grande importância na matriz energética brasileira, apesar do excedente de glicerina como coproduto da produção. O glicerol é uma importante plataforma química e energética que nos últimos anos tem sido objeto de diferentes estudos visando sua valoração (CARNEIRO; NIKOLLA, 2019; PAGLIARO, 2017). O glicerol apesar de integrar a formulação de um extenso e diverso portfólio de produtos, como em diversas preparações farmacêuticas, produtos de cuidado pessoal, ração animal, bebidas, fluidos condutores e anticongelantes seu uso se restringe ao glicerol grau farmacopeico (glicerol USP<sup>11</sup>) (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; PAGLIARO, 2017; VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2020).

Nos últimos trinta anos, a expansão da indústria de biodiesel trouxe consigo um excedente de glicerina que representa 10% do total de biodiesel produzido no mundo (YANG; HANNA; SUN, 2012). Associado à elevada oferta houve a consequente desvalorização do produto no mercado tornando o custo de purificação alto e com margem de lucro muito baixa, ou seja, a glicerina é um problema para a indústria de biodiesel com implicações tanto ambientais quanto de fluxo de caixa devido à necessidade de sua purificação e elevado custo de processo por não sendo recomendado nenhuma aplicação direta em sua forma bruta devido à presença de contaminantes e resíduos (KAUR *et al.*, 2020; QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013). Atualmente, a quase totalidade da produção brasileira de glicerina tem destino a exportação para a China (EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS, 2021).

Devido à sua abundância o glicerol é considerado entre as dez moléculas plataforma química de bio-derivados para a produção de outros produtos químicos (GUADIX-MONTERO; SANTOS-HERNANDEZ, 2020). Rotas de fermentação biológica, fermentação bioeletroquímica, termoquímicas (pirólise, gaseificação, pirólise rápida), hidrotreatamento, reforma a vapor, emulsificações, eterificação catalítica, transesterificação e eletroquímicas estão dentre as opções valoração já estudadas para amenizar o gargalo produtivo nesse setor (CARNEIRO; NIKOLLA, 2019; KALE; KULKARNI, 2010; KOSAMIA *et al.*, 2020; MOKLIS; CHENG; CROSS, 2023). Entretanto, dentre as opções citadas, a valoração eletroquímica tem apresentado vantagens tanto do ponto de vista técnico quanto econômico devido ao menor custo operacional, cinética controlável e possibilidade de seletividade de produtos com maior pureza devido ao emprego de catalisadores seletivos (PRABHU; WAN; LEE, 2020; SIMÕES;

---

<sup>11</sup> United States Pharmacopeia (USP) reference standard

BARANTON; COUTANCEAU, 2012). Dentre as possibilidades de valoração a via eletroquímica é uma alternativa promissora à valoração da glicerina oriunda de unidades produtoras de biodiesel (DE PAULA; NASCIMENTO; LINARES, 2015; SILVA *et al.*, 2017; VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2020). É uma alternativa sustentável para a produção de hidrogênio, eletricidade e produtos de química fina (AMORIM; CRISAFULLI; LINARES, 2023, 2022; HIBINO *et al.*, 2018), sendo crucial para garantir a sustentabilidade do processo e aumentar os lucros (COLMATI *et al.*, 2022).

A rota de valoração eletroquímica usando reatores eletroquímicos do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) é a mais estudada e também a mais desenvolvida e permite a geração de duas correntes de produtos com interesse comercial devido ao acoplamento dos fenômenos redox anódico e catódico nesse processo (PAULA; NASCIMENTO; LINARES, 2014; ZAKARIA *et al.*, 2020). Da oxidação anódica, eletro-oxidação de glicerol (GEOR), resultam produtos de maior valor agregado (MAU MAU; MODIBEDI; MATHE, 2018; ZAKARIA *et al.*, 2021) e da redução catódica há a geração de hidrogênio de elevada pureza e maior valor comercial pela Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) (AMORIM; CRISAFULLI; LINARES, 2022). Nestas condições é obtido hidrogênio com alta pureza (99,999%), de maior valor comercial e cuja demanda global tem crescido nos últimos anos com forte expansão e incentivos tanto privados quanto governamentais (CARAVACA *et al.*, 2019; IEA, 2019; LAI; LEE; LI, 2021; MILANEZ; DA SILVA FARIA, 2021).

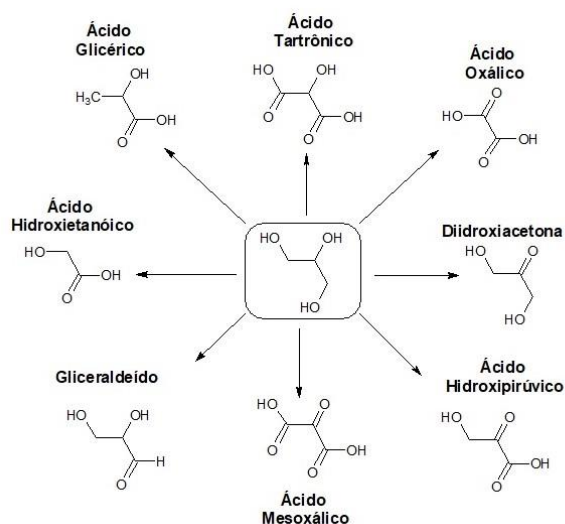
A reforma eletroquímica, especificamente para baixas densidades de corrente em reformador eletrolítico ácido-alcálico (AAER), tem importantes vantagens com destaque para a geração simultânea de hidrogênio sustentável, eletricidade e geração de produtos de maior valor agregado em condições espontâneas de processo, ou seja, em condições galvânicas pelo uso de um gradiente de pH e emprego de moléculas que demandam um menor potencial de oxidação (AMORIM; CRISAFULLI; LINARES, 2023, 2022; COLMATI *et al.*, 2022).

Dentre as moléculas de química fina (Figura 43), os ácidos oxálico, glicérico, tartrônico, hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido  $\beta$ -hidroxipirúvico, diidroxiacetona, ácido glicérico e ácido glicólico são de grande importância para a pesquisa (PIRZADI; MESHKANI, 2022; TABASSUM *et al.*, 2022) assim como também para a indústria por representarem insumos estratégicos para os ramos químicos, farmacêutico, cosmético, de polímeros e alimentos (BELLINI *et al.*, 2021; KATRYNIOK *et al.*, 2011; MA; HANNA, ; MOSTAFAZADEH *et al.*, 2021; PAKRIEVA *et al.*, 2020).

Além disso, sob uma perspectiva energético-ambiental, a reforma eletroquímica possibilita a cogeração simultânea de eletricidade e hidrogênio a partir de resíduos de processo, estabelecendo assim vias de estabelecimento de uma economia circular, agregando valor tanto econômico quanto ambiental, promovendo a integração de processos, diversificação da matriz energética, conferindo autonomia energética da rede convencional e

promovendo novas linhas de desenvolvimento tecnológico em um cenário global dinâmico (MELLE *et al.*, 2019; PAKRIEVA *et al.*, 2020; RAHIM *et al.*, 2020).

Figura 43 - Produtos de química fina obtidos a partir da eletro-oxidação de glicerol em sistema de reforma eletroquímica (Fonte: Adaptado de Namdeo *et al.* (2023) e Simões; Baranton; Coutanceau, 2012))



No contexto de reforma eletroquímica, especificamente o emprego de reformadores ácido-alcalinos (AAER) vem ganhando a atenção da comunidade científica por propiciar um ganho energético sem precedentes pelo emprego de um gradiente de pH (ZHENG *et al.*, 2020). O sucesso da AAER depende do desenvolvimento de sistemas de economia de energia, eletrocatalisadores ativos e seletivos e membranas poliméricas de troca iônica adequadas e resistentes (AMORIM; CRISAFULLI; LINARES, 2022; KUMAR *et al.*, 1992; MURASHKINA *et al.*, 2013). Estas áreas são cruciais para acelerar a transição da matriz energética para uma economia de hidrogênio e reduzir a dependência de combustíveis fósseis (ABE *et al.*, 2019; FALCONE; HIETE; SAPIO, 2021; RAHIMI; ABBASPOUR-FARD; ROHANI, 2022). Avanços muito significativos estão sendo alcançados no desenvolvimento de eletrocatalisadores para oxidação de álcool, utilizando suportes catalíticos mais avançados (ZHANG *et al.*, 2020; ZHANG; ZHANG; FENG, 2019; ZHOU *et al.*, 2014), ou arquiteturas catalíticas mais sofisticadas que incluem o uso de fases ativas bimetálicas e trimetálicas e/ou diferentes óxidos metálicos na estrutura do catalisador (HOUACHE *et al.*, 2020, 2021; HOUACHE; HUGHES; BARANOVA, 2019).

Entretanto, apesar dos avanços já alcançados na pesquisa de catalisadores, o uso de metais nobres como Pt, Au e Pd permanece como materiais de referência para a oxidação eletroquímica de álcoois (COUTANCEAU; BARANTON, 2016; COUTANCEAU; BARANTON;

KOUAMÉ, 2019; KARCZMARSKA *et al.*, 2022). Alguns parâmetros estruturais, tanto do suporte quanto da fase ativa, influenciam o desempenho do eletrocatalisador, como por exemplo, o teor e tipo de metal, co-catalisadores, a dispersão e tamanho da fase ativa, superfície química do suporte, perfil microporoso do suporte catalítico, estabilidade térmica e química assim como a resistência à sinterização da fase ativa.

Recentemente, vários estudos têm apresentado resultados promissores do uso do gradiente de pH para reduzir a demanda energética para a produção de hidrogênio através de um eletrolisador de ácido alcalino, também denominado de eletrolisador anfotérico. O gradiente de pH, responsável pela força eletromotriz, permite a operação espontânea, em modo galvânico, devido à utilização do gradiente de neutralização e da energia química da molécula de sacrifício para produzir hidrogênio e eletricidade simultaneamente na região de baixas densidades de corrente. Em contraste, a operação em elevadas densidades de corrente, no modo eletrolítico, demanda suprimento elétrico adicional (AMORIM; CRISAFULLI; LINARES, 2023, 2022).

Apesar das vantagens operacionais no tocante ao consumo elétrico, no modo galvânico, ainda existem desafios em termos de engenharia de materiais assim como operacionais e por isso alguns parâmetros devem ser otimizados para melhor desempenho do sistema de reforma, como por exemplo, a temperatura operacional, concentração de combustível, o tipo de membrana eletrolítica e as vazões anódica e catódica (TOGHYANI *et al.*, 2019). Esses parâmetros são essenciais e têm sido amplamente estudados para eletrolisadores com membrana polimérica condutora de prótons nos quais uma condição operacional ótima deve ser determinada (SCHEEPERS *et al.*, 2020, 2021; TOGHYANI *et al.*, 2019).

O hidrogênio obtido por reforma eletroquímica, à semelhança da eletrólise convencional da água tem uma pegada de carbono quase nula comparado com a reforma a vapor de combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão mineral) (KEÇEBAŞ; KAYFECİ; BAYAT, 2019; XU; ZHANG, 2019). Entretanto, diferentemente da reforma eletroquímica, a tecnologia de eletrólise demanda um elevado consumo energético que pode chegar a 70% do custo de geração devido ao elevado potencial requerido para a Reação de Evolução de Oxigênio (OER) no sistema (COUTANCEAU; BARANTON; AUDICHON, 2018).

Essa restrição econômica energética, justifica o emprego de moléculas alternativas à água como molécula de sacrifício devido ao menor potencial de oxidação requerido o que implica menor demanda energética para obtenção de hidrogênio (COLMATI *et al.*, 2022). Dentre as alternativas moleculares empregadas como moléculas de sacrifício, existem estudos avaliando o potencial energético do metanol, etanol, glicerol, ácido fórmico, etilenoglicol, amônia, hidrazina e açúcares (lactose, glicose) como moléculas prova em ensaios de avaliação catalítica tanto em células combustíveis quanto em eletrolisadores

(COUTANCEAU; BARANTON, 2016; COUTANCEAU; BARANTON; AUDICHON, 2018; CRISAFULLI *et al.*, 2019; SAPOUNTZI *et al.*, 2017).

A oxidação controlada de moléculas com menor potencial de oxidação em reatores eletroquímicos ocorre com maior eficiência energética, sem envolvimento do ciclo termodinâmico de Carnot, sem geração de dióxido de carbono devido à sua oxidação parcial e dessa forma está alinhada com o desenvolvimento de processos mais verdes, mais sustentáveis (SHIVA KUMAR; LIM, 2022). Nesse contexto, o núcleo da reforma eletrocatalítica é a síntese de eletrocatalisadores ativos e seletivos, cuja finalidade está no aumento do rendimento e seletividade de produtos com maior interesse comercial (MILLER; LAVACCHI; VIZZA, 2020; STAFFELL *et al.*, 2019).

Apesar de haver estudos voltados para a substituição do uso de metais nobres, historicamente o seu uso, assim como de suas ligas, não são intensamente estudadas com esse fim devido à inerente capacidade de facilitar reações de grande importância no contexto da conversão energética, em especial, em células eletroquímicas a baixas temperaturas (LINARES *et al.*, 2019). Metais do grupo da platina (platina, paládio, ródio, rutênio, ósmio, irídio) e suas ligas são excelentes catalisadores para reação de oxidação/evolução de hidrogênio (HOR/HER) e redução de oxigênio (ORR) assim como para a oxidação de álcoois de cadeia molecular pequena (metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol) (ANTOLINI, 2019; CRISAFULLI *et al.*, 2019; HOUACHE *et al.*, 2021).

Dentre esses materiais, os materiais constituídos de paládio são considerados interessantes devido ao seu comportamento em meio alcalino por serem mais ativos na oxidação de uma grande variedade de substratos, principalmente poli álcoois como etanol, etilenoglicol e glicerol (RAFAÏDEEN *et al.*, 2020; SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2011; ZHOU; SHEN; LUO, 2020). O interesse na eletroxidação de álcoois deve-se à sua elevada densidade energética, facilidade de transporte e armazenamento, custo e disponibilidade (CARNEIRO; NIKOLLA, 2019; GARLYYEV *et al.*, 2020; LIANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2019).

As principais vantagens da eletro-oxidação em meio alcalino são a possibilidade do emprego de catalisadores nobres e não nobres onde a cinética de oxidação é favorecida. Além disso, o efeito *crossover*<sup>12</sup> é minimizado e os efeitos são menos pronunciados; há menor risco de bloqueio iônico tanto da MEA<sup>13</sup> como da fase ativa pela adsorção de íons espectadores e sobretudo pela maior tolerância ao envenenamento da superfície catalítica pelo monóxido de carbono (FADZILLAH *et al.*, 2019). Além dessas vantagens, um importante

---

<sup>12</sup> Efeito crossover é o cruzamento da membrana condutora da célula unitária pelo combustível levando a perdas substanciais de rendimento no reator eletroquímico.

<sup>13</sup> MEA = Membrane Exchange Assembly

ponto e de certa forma crucial que merece destaque foi o desenvolvimento de membranas condutoras aniônicas, fundamentais na operação em meio alcalino (VIJAYAKUMAR; NAM, 2019).

O estudo em meio alcalino favorece é importante do ponto de vista energético e, nesse sentido, Yao *et al.* (2015) desenvolveram um catalisador de paládio com alta performance usando Vulcan XC-72 e PdCl<sub>2</sub> como suporte e precursor metálico, respectivamente. Os autores prepararam uma suspensão contendo o suporte e o precursor metálico, basificaram-na até pH 10 com 1M NaOH e mantiveram-na sob agitação por 2 horas a 80°C. Filtraram, lavaram e secaram em estufa a vácuo a 80°C durante a noite. Levaram a um forno tubular a 80°C para redução do PdO/C por tratamento térmico com H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por duas horas. Com este método de produção *in situ* a partir de PdO/C, sem o emprego de agentes direcionadores (Br, Cl, PVP) e usando apenas o potencial redutor do ácido fórmico, os autores obtiveram catalisadores com menor tamanho médio de cristalitos, maior área eletroquimicamente ativa e performance de 91 mWcm<sup>-2</sup> na eletro-oxidação de ácido fórmico quando comparado com Pd/C comercial (49 mWcm<sup>-2</sup>) (YAO *et al.*, 2015).

Sob a mesma linha e do ponto de vista da otimização de operação em célula unitária, Amorim, Crisafulli e Linares (2022) realizaram reforma eletrocatalítica de glicerol (GEOR) em sistema ácido-alcalino operando na região termodinamicamente favorável. Nesses ensaios os autores produziram hidrogênio sustentável e eletricidade usando nanocatalisadores de paládio suportados em Vulcan XC-72 (Pd/C) tanto no cátodo quanto no anodo. Os ensaios tiveram duração de duas horas e nas condições ótimas, o sistema gerou 0,20124 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> de hidrogênio a 90°C com densidade de potência de 11,87mW cm<sup>-2</sup>. Esta aplicação demonstrou a viabilidade técnica da operação do sistema em modo galvânico mediante emprego de um gradiente de pH entre anodo e cátodo, em meio ácido (HER) e alcalino (GEOR), respectivamente.

Na mesma linha, Amorim, Crisafulli e Linares (2023) realizaram reforma de etanol em meio anódico alcalino usando um reformador ácido-alcalino para geração simultânea de hidrogênio e eletricidade. Os autores usaram 20% Pt/C como cátodo (HER) e 20% Pd/C como anodo (EOR). No ponto ótimo do sistema, a 70°C e 1.1 mL min<sup>-1</sup>, determinado por um delineamento composto central rotacional, o sistema entregou, em operação na região termodinamicamente favorável em modo galvânico, 23 mW cm<sup>-2</sup> de potência média. Os ensaios cronoamperométricos tiveram duração de três horas, em modos reciclo e de passagem única, onde foram produzidos 0,218 e 0,267 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e gerados 0,0877 e 0,0997 kWh m<sup>-2</sup> de energia, respectivamente.

Considerando o contexto e os estudos acima, as características do catalisador têm um impacto na sua eletroatividade havendo contribuições da fase ativa e do suporte, notadamente as nanopartículas altamente dispersas e acessíveis na superfície do suporte. Tais

características podem até mesmo sintonizar os sítios ativos e/ou facilitar ou dificultar a disponibilidade de espécies oxigenadas necessárias aos processos de eletro-oxidação do álcool (CRAWFORD *et al.*, 2021; MODIBEDI; OZOEMENA; MATHE, 2013; NDOLOMINGO; BINGWA; MEIJBOOM, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2020). Além disso, alterações da porosidade do suporte pode modificar a acessibilidade à camada catalítica o que influencia a transferência de massa tanto para acesso do reagente quanto liberação dos produtos (BATCHELOR-MCAULEY; COMPTON, 2020; FALCÃO; PINTO, 2020; REIMER *et al.*, 2018; SINGH; DATTA, 2011). Esse problema já foi anteriormente relatado em células combustíveis de glicerol direto (DGFC) em meio alcalino propenso a limitações significativas na transferência de massa devido à alta viscosidade das soluções de alimentação que geralmente compreende KOH concentrado e glicerol. Nesse contexto, observa-se que a otimização do sistema é crucial para obter melhor desempenho na produção de hidrogênio. Apesar dos desafios inerentes, esta é uma tecnologia importante para produção de hidrogênio devido à menor demanda energética e à qualidade do produto em termos de pureza, característica coloca a tecnologia de reforma eletroquímica ácido-alcalina em evidência face às tecnologias disponíveis (Tabela 16).

Dentre a disponibilidade de tecnologias para obtenção de hidrogênio, técnicas elétricas, térmicas, biológicas e mistas constituem o vasto portfólio disponível (Tabela 16) (ÇELIK; YILDIZ, 2017). Entretanto, a reforma eletroquímica por suas características inerentes em possuir capacidade de valoração de diferentes resíduos e coprodutos de processo e fácil operação está em alinhamento com uma produção mais limpa e sustentável, capaz de prover melhoria de processos tendo foco na mitigação de resíduos, na geração de eletricidade, produção de hidrogênio e substâncias de maior valor constituindo se assim numa ferramenta polivalente com grande potencial para viabilizar a descarbonização da economia mundial (COLMATI *et al.*, 2022). Devido à relativamente fácil adequação operacional e vantagens traz consigo a possibilidade de gerar produtos de interesse central no contexto de transição energética contribuindo assim para a diminuição da emissão dos gases de efeito estufa num contexto de adequação da matriz energética global às metas do acordo de Paris 2050 (LUX; PFLUGER, 2020).

Tabela 16 - Classificação das Técnicas de geração de hidrogênio (adaptado de Adaptado de Çelik e Yildiz (2017)).

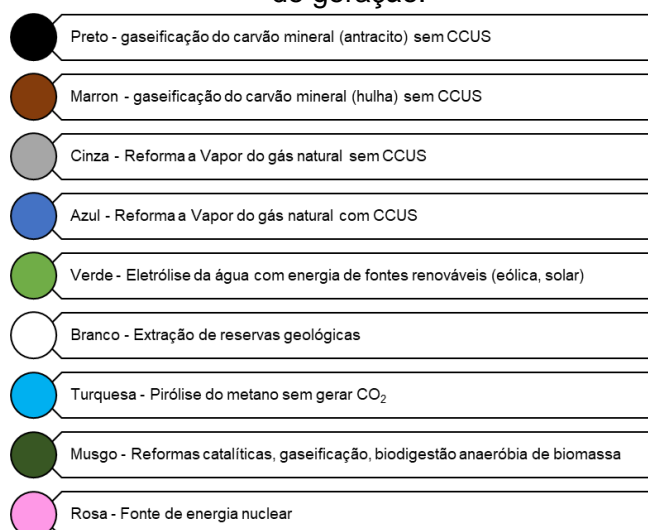
Técnicas	Tecnologias
Elétricas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Decomposição em arco de plasma</li> <li>2. Eletrólise</li> </ol>
Térmicas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Termólise</li> <li>2. Separação termoquímica da água</li> <li>3. Conversão de biomassa</li> <li>4. Reforma a vapor</li> <li>5. Gasificação</li> </ol>
Híbridas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Foto-eletroquímica</li> </ol>

Biológicas

2. Ciclos termoquímicos de quebra da água
3. Eletrólise a alta temperatura
1. Fermentação escura
2. Biofotólise
3. Fotofermentação
4. Fotossíntese artificial

A produção limpa de hidrogênio é crucial por ser insumo estratégico, devido às suas múltiplas aplicações e capacidade de acoplar diferentes processos industriais, a tecnologia de produção de hidrogênio uma vez alavancada em grande escala terá impacto global, inclusive no mercado de combustíveis (AGENCY, 2021; KOVAČ; PARANOS; MARCIUŠ, 2021; NAFIL; MAJEED, ). Dessa forma é crucial o incentivo de tecnologias de produção mais sustentáveis cujo cenário atual é diversificado e assim classificado em cores, o denominado arco-íris do hidrogênio (Figura 44) (CNI, 2022).

Figura 44 – O arco-íris do hidrogênio, classificação das tecnologias de produção de hidrogênio com base no esquema de cores visando informar a sustentabilidade do processo de geração.



Fonte:

Dentre as opções apresentadas na Figura 44, a reforma eletroquímica via emprego de gradiente de pH está entre as opções mais sustentáveis e energeticamente menos onerosas de produção de hidrogênio. O hidrogênio cinza e o hidrogênio azul representam atualmente as principais ofertas de hidrogênio no mercado. Entretanto, devido ao enorme apelo ambiental, o hidrogênio verde produzido da eletrólise da água mediante emprego de fontes energéticas renováveis vem apresentando uma crescente demanda e inclusive impulsionado a implantação de *hubs* de hidrogênio mediante emprego de fontes energéticas renováveis como a energia solar, eólica e hidrelétrica, entre outras (IRENA, 2021, 2022; MAYYAS; MANN, 2019; PRABHU; WAN; LEE, 2020).

Entretanto vale lembrar que a depender da pureza do produto, as correntes de hidrogênio atendem a diferentes clientes, por exemplo, o mercado do hidrogênio puro tem

demandas variadas, aplicações diversas e destaque para a enorme demanda na produção de fertilizantes nitrogenados, no hidrocraqueamento de correntes de petróleo, no aumento da octanagem de gasolina e no hidrotreamento de diversas correntes de derivados em busca de mitigar o potencial poluente de componentes indesejáveis presentes nos combustíveis fósseis (AGENCY, 2018; CNI, 2022; IRENA, 2022). Por outro lado, o hidrogênio oriundo de correntes de reforma sem tratamento prévio de CCUS têm importante aplicação nos processos de produção de metanol, ferro gusa e aço. Como pode ser observado, a importância da economia do hidrogênio no contexto de geração, transporte e aplicações industriais e energéticas é a base para a futura matriz energética global (JU; BADWAL; GIDDEY, 2018), entretanto, no cenário brasileiro o estímulo ao desenvolvimento de reforma eletroquímica de glicerol representa uma oportunidade de diminuição de custos de processos, mitigação de resíduos, valorização química e energética (EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS, 2021; LADERO, 2021).

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.2.1 Materiais

Nesta etapa do projeto foram avaliados os catalisadores CB, CB-A, CB-D, CE-1A, CE-1D, CE-2A, CE-2D, CE-3A e CE-3D para os ensaios de desempenho e estabilidade em célula unitária. Os testes AAEC foram realizados em uma única célula. A atividade dos eletrocatalisadores suportados em diferentes carvões ativados foi avaliada na Reação de Eletro-oxidação do Glicerol (GEOR). O desempenho foi avaliado por voltametria de varredura linear com controle de corrente (LSV) e, na sequência, curvas cronoamperométricas.

### 5.2.2 Métodos

- Voltametria de varredura linear com controle de corrente (LSV)

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab BV, Holanda) em modo potenciostático desde tensão de circuito aberto (OCV) até tensões de célula mais baixas. Esta técnica eletroquímica foi empregada na avaliação do desempenho dos diferentes catalisadores na célula unitária frente à eletro-oxidação do glicerol da qual se obteve a respectiva curva de polarização e a partir da qual foram identificadas as regiões galvânicas e eletrolíticas do sistema, a corrente máxima de eletrólise e a potência máxima que o sistema fornece à geração de hidrogênio. As curvas foram realizadas a  $1\text{mA s}^{-1}$  com vínculo de potencial em 1.2 V e de corrente em 2 A.

- Cronoamperometria

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab BV, Holanda) em modo potenciostático desde tensão de circuito aberto (OCV) até tensões de célula mais baixas. Técnica eletroquímica empregada nos ensaios de estabilidade, desempenho e avaliação na produção de hidrogênio por redução catódica dos diferentes catalisadores frente à oxidação de glicerol em condições ótimas de potência máxima na região termodinamicamente favorável. Os ensaios tiveram duração de três horas e foram realizados em duplicata analítica.

- Célula unitária e sistema de testes

A Figura 45 apresenta o reator eletroquímico do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) empregado na realização dos ensaios. Esse sistema é constituído por um potenciostato, uma resistência térmica com controlador de temperatura, uma bomba peristáltica e um *cooler*. O potenciostato (não ilustrado) (METROHM, GPES 302N) foi conectado ao reator eletroquímico para operação, controle e coleta de informações durante as condições operacionais. O controle da temperatura do reator e dos fluidos circulantes foi promovido por um controlador dedicado (NOVUS N1020, Novus Automação, Brasil). O controle da vazão dos fluidos catódico e anódico foi realizado por bomba peristáltica (MARTE MPS-1140). O *cooler* foi empregado com a finalidade de refrigeração do sistema por corrente de ar.

Figura 45 - Visão da célula unitária e do sistema durante realização dos ensaios de performance.



Os catalisadores produzidos tiveram seus desempenhos avaliados na eletro-oxidação anódica de glicerol no sistema de reforma apresentado. A carga metálica anódica foi de 2 g  $\text{cm}^{-2}$  no ânodo. Para o cátodo foi empregado catalisador comercial 20% de platina suportado em Vulcan XC-72 (PREMETEK, 20%) com uma carga metálica de 0,5 mg Pt  $\text{cm}^{-2}$ .

- Formação das camadas catalítica e difusora

As camadas catalíticas, tanto a anódica quanto a catódica, foram depositadas mediante pintura de uma das faces do tecido de fibra de carbono (Zoltek Z PX30<sup>®</sup>), como

ilustrado na Figura 46. Após a pintura das respectivas camadas catalíticas, até esgotamento da massa de catalisador ressuspensa em solução 30% álcool isopropílico (V/V), a fibra de carbono precursora apresenta duas faces estruturalmente assimétricas. Uma corresponde à camada catalítica que estará em íntimo contato com a membrana trocadora iônica na montagem da MEA e a outra face, oposta à camada catalítica constitui a camada difusiva. Este componente estrutural, tem formato de disco, com 16 milímetros de diâmetro, e totaliza 2,01 cm<sup>2</sup> de área geométrica.

O cátodo da célula unitária, constituído por uma camada catalítica de platina comercial 20% Pt suportada em Vulcan XC-72 (Premetek Co<sup>®</sup>) tem carga catalítica de 0,5 mg cm<sup>-2</sup>. O anodo com a camada catalítica anódica foi produzido nas mesmas condições apresentadas empregando os diferentes catalisadores produzidos. A carga catalítica anódica foi de 2 mg cm<sup>-2</sup> por catalisador de paládio. As camadas catalíticas são simétricas à membrana iônica integrante da MEA.

Figura 46 – Ilustração do preparo das camadas catalíticas e difusora mediante pintura com tinta catalítica.



- Preparo da tinta catalítica

Sobre a camada difusora de fibra de tecido de carbono foi depositada a camada catalítica mediante pinceladas de tinta catalítica até esgotamento. A tinta consiste na massa de catalisador necessária para obter a carga metálica desejada, Nafion<sup>®</sup> e um mililitro de solução água: álcool isopropílico (30/70). A suspensão vai à estufa a 90°C por três horas e posteriormente ressuspensa com 3 a 4 gotas de solução 30%/70% água-álcool isopropílico até atingir uma consistência adequada para evitar a lixiviação da tinta através do tecido de carbono. A mistura é levada a banho ultrassônico (UNIQUE Ultrasonner Cleaner) por 10 minutos para melhor dispersão. A deposição da camada catalítica é realizada utilizando pincel e lápis de grafite para pintar sobre a camada difusora.

O procedimento é feito mediante cuidadosas pinceladas alternadas, com ângulo de 90° entre si, até esgotamento da tinta e assim formar a camada catalítica sobre toda a superfície da camada difusora. Durante a pintura da camada catalítica é empregada uma

luminária com lâmpada incandescente para auxílio da fixação da camada catalítica e evaporação da água e do álcool isopropílico.

Para a preparação dos eletrodos, uma tinta anódica foi preparada misturando a quantidade apropriada de Pd/C com carga de Pd de  $1 \text{ mg.cm}^{-2}$ , emulsão de Nafion<sup>®</sup> (a partir de 5% em peso de emulsão, Ion Power) e uma mistura de água/álcool isopropílico para obter uma pasta espessa. A tinta catalítica foi cuidadosamente pintada com pincel sobre um tecido liso de fibra de carbono de  $2,01 \text{ cm}^2$ , atuando como camada de difusão (Zoltek Z, Toray Group). Para evaporar os solventes, o procedimento de pintura foi realizado em manta de aquecimento a  $80^\circ\text{C}$ . O procedimento de preparação foi finalizado com a secagem do eletrodo a  $90^\circ\text{C}$  por 2 horas. O cátodo foi preparado de forma semelhante. A carga de Pt no cátodo foi de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  preparada a partir de Pt/C comercial a 20% (Premetek Co).

- Cálculo da carga metálica da camada catalítica

As cargas metálicas do cátodo e do anodo são diferentes. No cátodo, a carga metálica foi  $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  e no anodo de  $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ . O cálculo da carga metálica do cátodo foi realizado com o catalisador comercial 20% Pt (Premetk Co, Lot. 100275). O Quadro 1 apresenta a sequência de cálculo para a determinação da massa de catalisador e o volume de Nafion<sup>®</sup> 5% empregados na formulação da tinta catalítica.

De forma similar, o Quadro 2 apresenta a memória de cálculo da carga metálica de catalisador depositado no anodo. O cálculo teve como base o valor de 20% em carga metálica dos catalisadores de paládio sintetizados e apresentados no capítulo 03. A seguinte sequência de cálculo demonstra a massa de catalisador de paládio e o respectivo volume de Nafion<sup>®</sup> 5% empregados na formulação da tinta catalítica anódica.

- Pré-tratamento da membrana iônica

A membrana iônica é um componente fundamental na performance de células eletrolíticas e em pilhas combustíveis por promover a condutividade iônica nesses sistemas. A membrana iônica é parte na formação da MEA (*membrane electrode assembly*) e no presente trabalho foi empregada a membrana perfluorada Nafion<sup>®</sup> 211 de troca catiônica. O pré-tratamento da membrana de Nafion<sup>®</sup> NR-211 (Ion Power, Inc.) tem a finalidade de ambientar a sua estrutura polimérica conferindo-lhe uma eficiente condução iônica visando diminuir perdas ôhmicas e melhorar a eficiência global do sistema eletrolítico.

O pré-tratamento dessa membrana iônica foi realizado em sete etapas e na seguinte ordem de tratamentos:

1. Corte da membrana de nafion 211 em pedaços circulares com o formato circular de diâmetro de 25 milímetros;

2. Fervura das membranas em 100 mL de 1M NaOH por 1 hora;
3. Lavagem com água deionizada;
4. Fervura em água deionizada por 1 hora;
5. Fervura em solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 1 hora;
6. Fervura em água deionizada por 1 hora;
7. Armazenar as membranas tratadas em solução 1 M NaOH até uso.

Quadro 1 - Cálculo da carga catalítica do cátodo.

**Área geométrica:** 
$$A = \frac{\pi}{4} \cdot \phi^2 = \frac{\pi}{4} \cdot (16 \text{ mm})^2 \cdot \left(\frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}}\right)^2 = 2,01 \text{ cm}^2$$

**Carga metálica cátodo:** 
$$m_{Pt} = 0,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,01 \text{ cm}^2 = 1,005 \text{ mg de Pt}$$

**Massa de catalisador 20% Pt (Premetek):** 
$$m_{20\% Pt} = \frac{m_{Pt}}{20\%} = \frac{1,005 \text{ mg de Pt}}{0,20} = 5,025 \text{ mg } 20\%Pt$$

**Volume de Nafion 5%:** 
$$V_{Nafion \ 5\%} = 10\% \cdot \frac{m_{20\% Pt}}{teor_{Nafion} \cdot \rho_{Nafion \ 5\%}} = 12,87 \ \mu\text{L}$$

Quadro 2 - Cálculo da carga catalítica do ânodo.

**Área geométrica:** 
$$A = \frac{\pi}{4} \cdot \phi^2 = \frac{\pi}{4} \cdot (16 \text{ mm})^2 \cdot \left(\frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}}\right)^2 = 2,01 \text{ cm}^2$$

**Carga metálica anodo:** 
$$m_{Pt} = 2,0 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,01 \text{ cm}^2 = 4,02 \text{ mg de Pd}$$

**Massa de catalisador 20% Pd:** 
$$m_{20\% Pd} = \frac{m_{Pd}}{20\%} = \frac{4,02 \text{ mg de Pd}}{0,20} = 210 \text{ mg } 20\%Pd$$

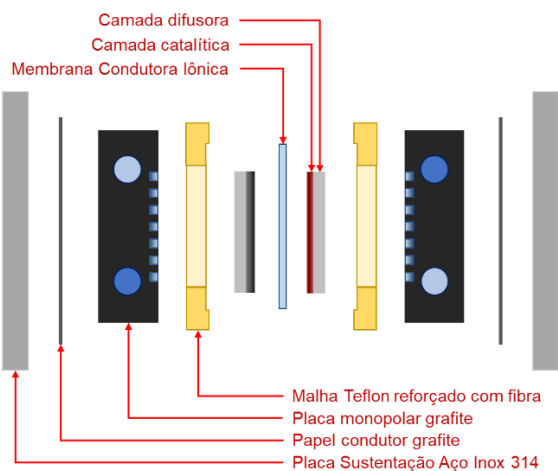
**Volume de Nafion 5%:** 
$$V_{Nafion \ 5\%} = 10\% \cdot \frac{m_{20\% Pd}}{teor_{Nafion} \cdot \rho_{Nafion \ 5\%}} = 51,5 \ \mu\text{L}$$

- Montagem do reator eletroquímico

Nesta seção são apresentadas as etapas de montagem da célula unitária utilizada no estudo de reforma eletroquímica. A Figura 47 apresenta a simetria dos componentes do sistema em relação à membrana condutora iônica e descreve de forma esquemática os elementos estruturais que a compõe.

A MEA (*Membrane Electrode Assembly*) é constituída pela membrana condutora iônica, cátodo e anodo e suas respectivas camadas catalíticas e difusoras. As camadas catalíticas e difusoras constituem um único elemento estrutural denominado eletrodo da célula unitária.

Figura 47 - Componentes estruturais da célula unitária indicando a simetria estrutural em relação à membrana eletrolítica.



As soluções anódica e catódica constituídas respectivamente pelas soluções 1M de glicerol em 1 M KOH e 1 M de  $H_2SO_4$  são alimentadas aos compartimentos anódico e catódico pelas conexões inferiores e em contracorrente, como representadas esquematicamente pelas colorações em azul indicadas nas placas polares representadas na Figura 47. A Figura 48 apresenta o passo-a-passo das etapas de montagem da célula unitária e mantendo a ordem apresentada pelo diagrama esquemático da Figura 47.

- Modos de operação do sistema de reforma ácido-alcálico

Neste trabalho foram avaliados dois modos de alimentação do reformador com a finalidade de avaliar o cruzamento na membrana eletrolítica e identificar possíveis perdas de performance. A Figura 49 são apresentados os dois modos de alimentação realizados na célula unitária. À esquerda está representado o modo reciclo e à direita o modo de passagem única. Como católito foi utilizada uma solução 1M  $H_2SO_4$  favorecendo a reação de evolução de hidrogênio (HER). Como anólito, foi utilizada uma solução 1M glicerol em 4 M KOH com a finalidade de avaliar a performance eletroxidativa dos catalisadores de paládio produzidos na eletroxidação do glicerol.

Além dos modos de alimentação acima apresentados, também foram consideradas a influência de dois fatores: a temperatura de operação e a vazão de alimentação nos compartimentos anódico e catódico. Neste estudo ambas as vazões foram igualadas na alimentação dos compartimentos anódico e catódico. Estas considerações experimentais foram consideradas com a finalidade de melhor avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores nas mesmas condições de operação da célula unitária, porém em condições ótimas de melhor desempenho conferido pela temperatura, vazão e na região de máxima potência na região termodinamicamente favorável.

Figura 48 - Montagem da célula unitária.

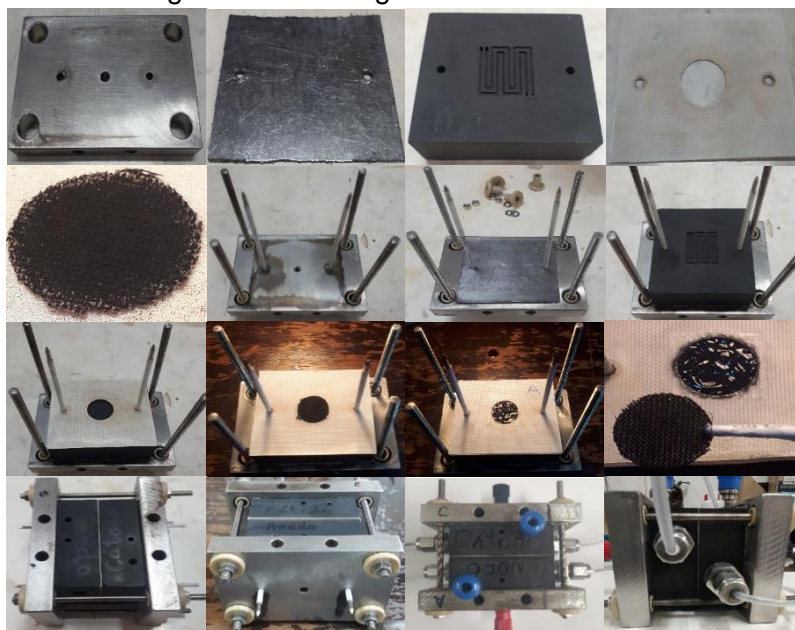
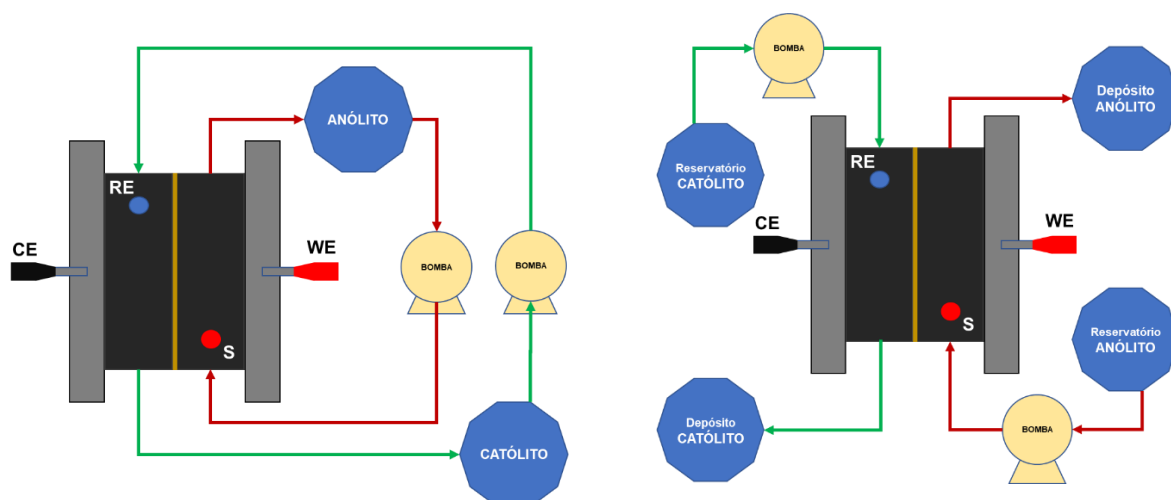


Figura 49 - Sistema de reforma ácido-alkalina.



- Otimização do Sistema para Comparação do Desempenho Catalítico

A temperatura de operação interfere na mobilidade iônica na membrana condutora e quando em excesso pode levar a problemas de estabilidade térmica com implicações na eficiência do sistema eletrolítico. A vazão, por sua vez, apesar de facilitar o reciclo de fluido nos compartimentos pode interferir na estabilidade física das camadas catalíticas levando a perdas e comprometimento do desempenho devido ao fluxo intenso. O cátodo, devido à cinética rápida da platina na HER, pode promover o bloqueio da camada catalítica pelo acúmulo de hidrogênio se este não for devidamente removido. Nesse sentido, com o objetivo de encontrar as melhores condições de temperatura e vazão para operação foi realizado um

Delineamento Compósito Central Rotacional (DCCR) considerando a temperatura de operação e a a rotação da bomba peristáltica. A rotação e a vazão dos fluidos para os compartimentos anódicos e catódicos foi regulada indiretamente pela rotação da bomba peristáltica. Posteriormente, foi determinada a vazão fornecida aos compartimentos em função da rotação da bomba. Os dados de ajuste da rotação e da vazão apresentaram um ajuste linear ótimo no intervalo estudado e estão apresentados no Anexo D.

Os pontos de operação em cada condição experimental do DCCR foram obtidos avaliando a rotação da bomba (4 a 18 rotações por minuto) e a temperatura (43,8°C a 86,2°C). Nestes ensaios de otimização foi utilizado o catalisador de paládio suportado em Vulcan XC-72 sem funcionalização.

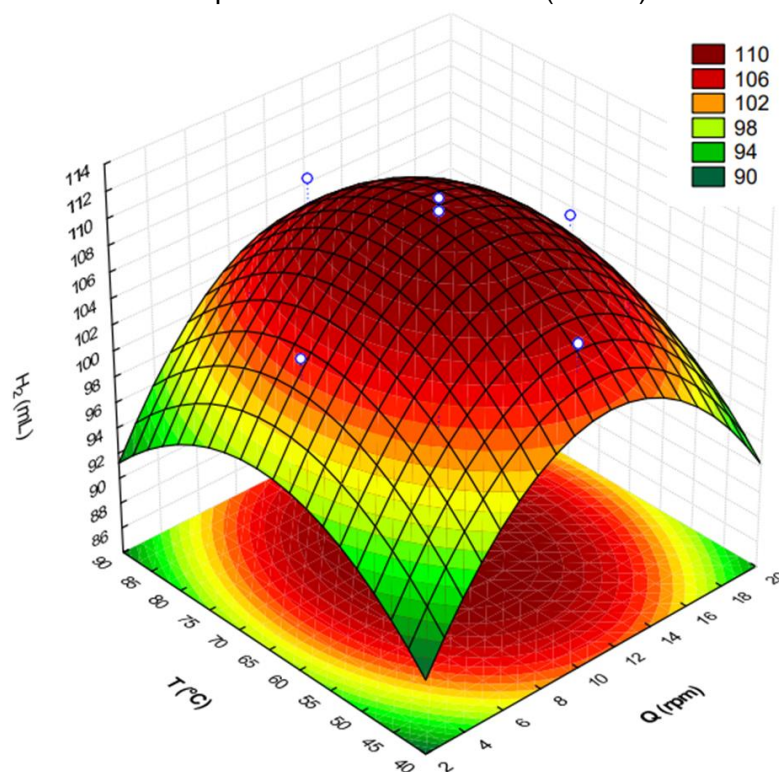
Em cada ponto experimental foi realizada uma voltametria de varredura linear (LSV) desde o potencial de célula aberta até 1.2 volts. A partir da curva obtida foi obtida a potência máxima de operação e o correspondente potencial nessas condições experimentais aplicado em ensaio de estabilidade por amperometria. Cada ensaio de estabilidade teve duração de três horas e foi avaliada estabilidade do catalisador a carga total fornecida pelo sistema para cada condição experimental do DCCR representado na Tabela 17. Os ensaios foram realizados no modo reciclo.

Tabela 17 - Ensaios experimentais do Delineamento Composto Central Rotacional realizados na otimização do sistema.

Ensaio	Q	T	Q (rpm)	T (°C)	H <sub>2</sub> (mL)
01	-1	-1	6	50,0	40,38
02	-1	1	6	80,0	105,74
03	1	-1	16	50,0	46,86
04	1	1	16	80,0	130,72
05	-√2	0	4	65,0	76,37
06	√2	0	18	65,0	82,24
07	0	-√2	11	43,8	37,50
08	0	√2	11	86,2	96,30
09	0	0	11	65,0	82,13
10	0	0	11	65,0	78,89
11	0	0	11	65,0	79,32
12	0	0	11	65,0	79,52

A produção de hidrogênio por via faradaica foi a condição de resposta do sistema avaliada para os 12 ensaios experimentais realizados. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória. A Figura 50 apresenta a superfície de resposta da produção de hidrogênio e a Figura 51 a correspondente superfície de nível.

Figura 50 - Superfície de resposta de produção de hidrogênio considerando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).



Observa-se uma região ótima de produção máxima de hidrogênio com ponto crítico de máximo a 72,3°C e 11 rpm que corresponde a uma vazão de 0,783 mL min<sup>-1</sup>, como ajustado pelos dados presentes no Anexo D.

Com base nessas informações e mantendo-se as condições operacionais no ponto crítico, os demais catalisadores foram avaliados quanto à produção de hidrogênio. Para a comparação dos diferentes catalisadores, as medidas foram realizadas em duplicata experimental, comparadas por teste de ANOVA para diferenciação das médias e ordenadas quanto ao desempenho por teste de Tukey ao nível de significâncias de 0,05.

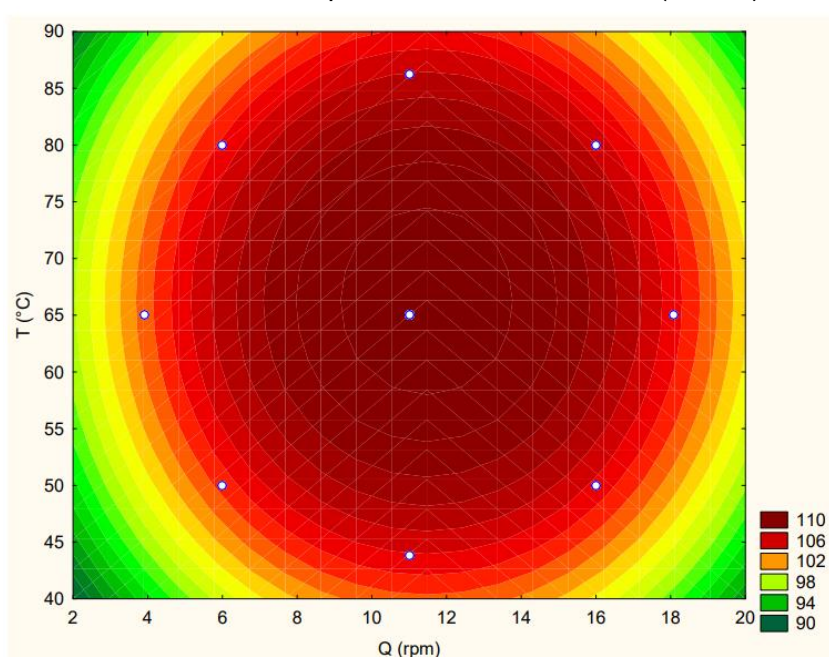
O modelo obtido apresenta um ponto crítico de máximo (1.123 mL min<sup>-1</sup>; 72,30 °C) para os fatores e níveis avaliados. Nas condições refinadas, o modelo explica 83,05% do comportamento dos dados experimentais. Nestas condições de máximo rendimento do sistema foram avaliadas as performances de catalisadores de paládio suportados em diferentes suportes catalíticos. A seguir são apresentadas as curvas de polarização, desempenho na região termodinamicamente favorável e ensaios de estabilidade.

- Avaliação dos produtos de oxidação do glicerol

As medidas cromatográficas tiveram a finalidade de analisar qualitativamente e quantitativamente os produtos de oxidação presentes no compartimento anódico. As medidas foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência HPLC (UFLC Shimadzu®)

usando três colunas cromatográficas de troca iônica em série C-610H (Supercogel™, cat. No. 59320-U, 30 cm x 7.8 mm, com recheio poliestireno divinilbenzeno sulfonatado, pH 1-13) precedidas por uma coluna de guarda (Supelguard, H-Guard column, 5 cm x 4.6 mm 59319). A fase móvel foi constituída de 0,1% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a 0.3 mL.min<sup>-1</sup> a 30°C, 53 kgf.cm<sup>-2</sup>. A injeção de amostra foi de 5 microlitros usando sistema de amostragem automatizado e detector RID-20A permitindo o monitoramento do espectro UV-Vis em vários comprimentos de onda com base na absorbância ou no índice de refração entre a fase móvel pura e o efluente da coluna.

Figura 51 - Superfície de nível resposta de produção de hidrogênio considerando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).



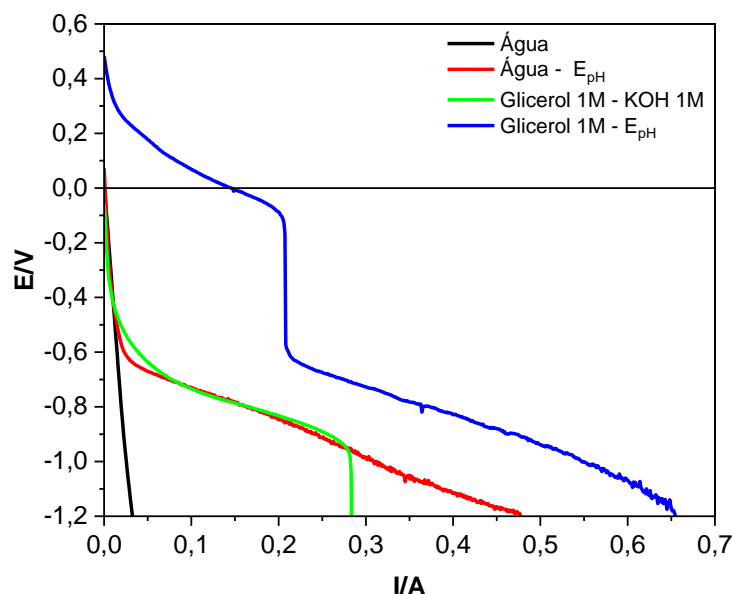
Para a quantificação e avaliação qualitativa foram produzidas curvas analíticas com seis pontos para ácido fórmico, ácido β-hidroxipirúvico, dihidroxiacetona, DL-gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico e glicerol. As correspondentes curvas analíticas estão disponíveis no Anexo D.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 52 apresenta a prova de conceito do sistema de eletrólise empregado neste estudo. Nela estão representados os dados de eletrólise da água sem uso de gradiente de pH, a eletrólise da água com gradiente de pH ( $E_{pH}$ ), a eletrólise do glicerol em meio alcalino (KOH 1M) e a eletrólise do glicerol com  $E_{pH}$ . É evidente a contribuição do gradiente de pH na

performance do sistema sendo inclusive destacado a operação em modo galvânico em baixas densidades de corrente. A eletrólise da água com  $E_{pH}$  apresenta uma pequena região termodinamicamente favorável ( $E > 0$ ), porém em correntes muito baixas.

Figura 52 - Prova de conceito com resultados experimentais do funcionamento do sistema em eletrólise da água sem gradiente de pH, eletrólise da água com gradiente de pH, eletrólise de glicerol 1M sem gradiente de pH e eletrólise de glicerol 1M com gradiente de pH.



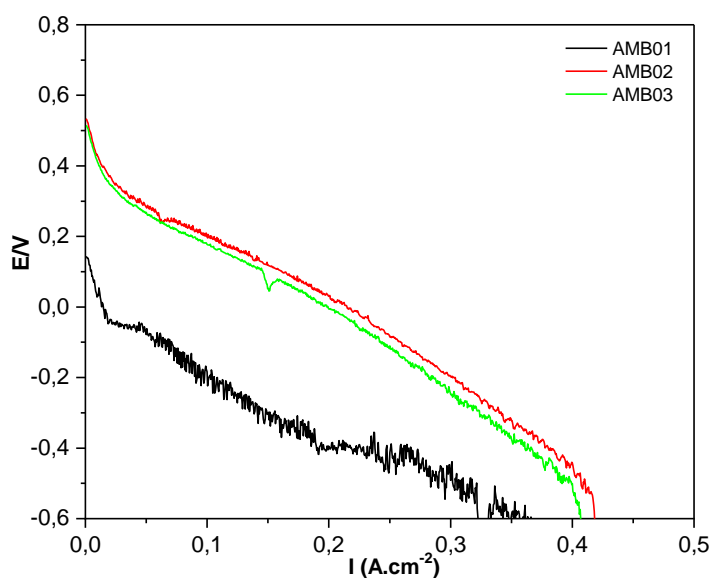
A eletrólise da água como esperado, é um processo não termodinamicamente favorável ( $\Delta G = -nFE > 0$ ) e, por isso, demanda suprimento de eletricidade para favorecer a HER<sup>14</sup>. A eletrólise do glicerol 1M também não é favorável, porém necessita menor demanda energética que a eletrólise da água. Comparando o desempenho da eletrólise da água com  $E_{pH}$  e a eletrólise de glicerol em meio alcalino, ambos os sistemas apresentam desempenho similar para corrente de 0,075 a 0,160 A, no entanto, para correntes superiores a 0,28 A o sistema de eletrólise de glicerol em meio alcalino apresenta uma enorme resistência devido ao bloqueio da superfície eletrodica para potenciais a partir de -0,95V, fato esse não constatado na eletrólise da água com  $E_{pH}$  e, por isso, para correntes superiores o sistema de eletrólise da água em gradiente de pH apresenta desempenho superior. Para o caso da eletrólise de glicerol com gradiente de pH ( $E_{pH}$ ) o sistema é termodinamicamente favorável para baixas correntes ( $0 < I < 0,15$  A) e sua operação é espontânea em modo galvânico. Entretanto, para correntes superiores há necessidade de suprimento elétrico para geração de hidrogênio em operação no modo eletrolítico.

<sup>14</sup> HER = Hydrogen Evolution Reaction

Apresentadas as condições operacionais da eletrólise ácido-alkalina, o trabalho direcionou-se para avaliação do desempenho dos catalisadores (CB, CB-A, CB-D, CE-1A, CE-1D, CE-2A, CE-2D, CC-A e CC-D) no anodo do sistema, ou seja, na eletroxidação catalítica do glicerol, cuja análise limitou-se a avaliar o desempenho do sistema na região termodinamicamente favorável (Figura 52). Os ensaios consistiram na obtenção das curvas de polarização por voltametria de varredura linear (LSV) a diferentes temperaturas para determinar o potencial máximo de cada catalisador nas condições otimizadas de vazão e temperatura apresentadas na secção 4.2.3.0.

A Figura 53 ilustra a pré-etapa de ambientação do catalisador na célula unitária que consistiu na realização de três varreduras LSV a 80°C até as curvas de polarização apresentarem perfil característico.

Figura 53 – Exemplo de ambientação do sistema por LSV usando CB-A.

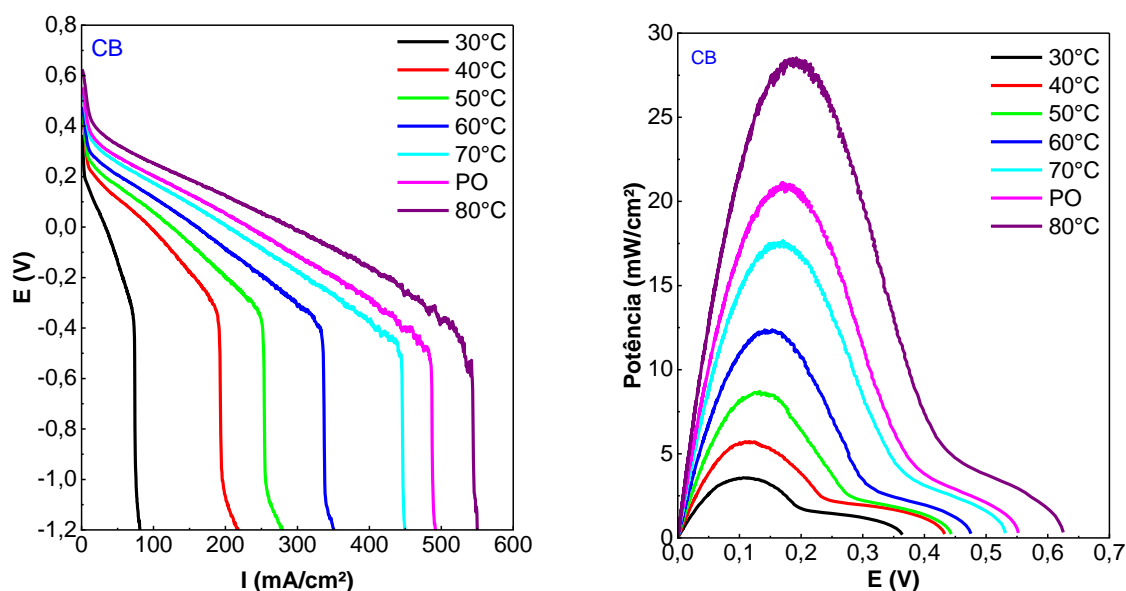


Após ambientação, foram obtidas curvas de polarização nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80°C e no ponto ótimo (PO), em 72,3°C a 0.783 mL.min<sup>-1</sup>. A mesma vazão foi empregada em ambos os compartimentos da célula unitária. As curvas de polarização obtidas apresentam influência positiva da temperatura no desempenho do sistema devido a melhoria da mobilidade iônica da MEA. De forma geral, com base nos resultados apresentados nas figuras 52, 53, 54 e 55, as curvas de polarização apresentam três regiões características de operação que refletem o comportamento do sistema quanto às perdas de potencial e densidade de corrente geradas. Por exemplo, a Figura 54 apresenta o desempenho do catalisador CB. A primeira queda de potencial é devido às perdas por ativação; a segunda corresponde à região de perdas ôhmicas na MEA cuja temperatura tem uma influência positiva

por melhoria na mobilidade iônica e, por fim, observa-se um bloqueio da superfície eletródica representado pelo aumento da resistência do sistema ilustrado pelo aumento abrupto do potencial devido à adsorção de intermediários de oxidação no ânodo bloqueando o acesso aos sítios catalíticos e com implicações na HER do cátodo.

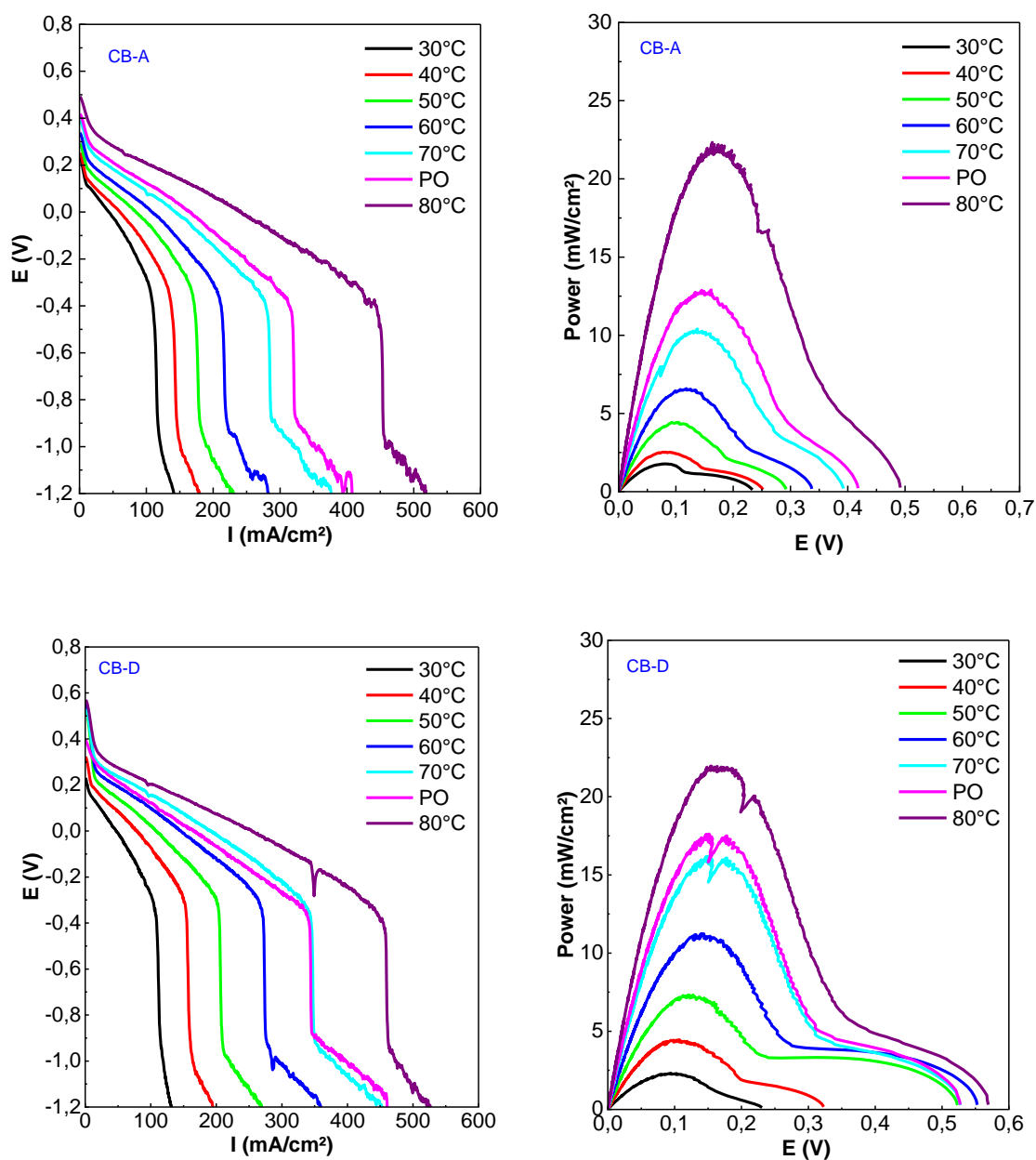
A Figura 54 apresenta os resultados para o catalisador CB. O sistema apresentou uma densidade de corrente máxima de  $550 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $80^\circ\text{C}$ . Com base nas curvas de polarização foram determinadas as curvas de potência e as condições no ponto ótimo (PO) na região termodinamicamente favorável.

Figura 54 - Curvas de polarização e de densidade de potência do catalisador CB obtidas às temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e no ponto ótimo (PO).



As grandes diferenças observadas nos catalisadores produzidos com CB estão nas densidades de potencial e corrente na região de operação galvânica do sistema. Por exemplo, nas Figuras 54 e 55 observa-se as diferenças da funcionalização do suporte (CB-A, CB-D) quanto à condição do suporte não funcionalizado. Os catalisadores apresentam performances diferentes e pode-se que a funcionalização teve um efeito negativo no desempenho apresentado nas curvas de densidade de potência.

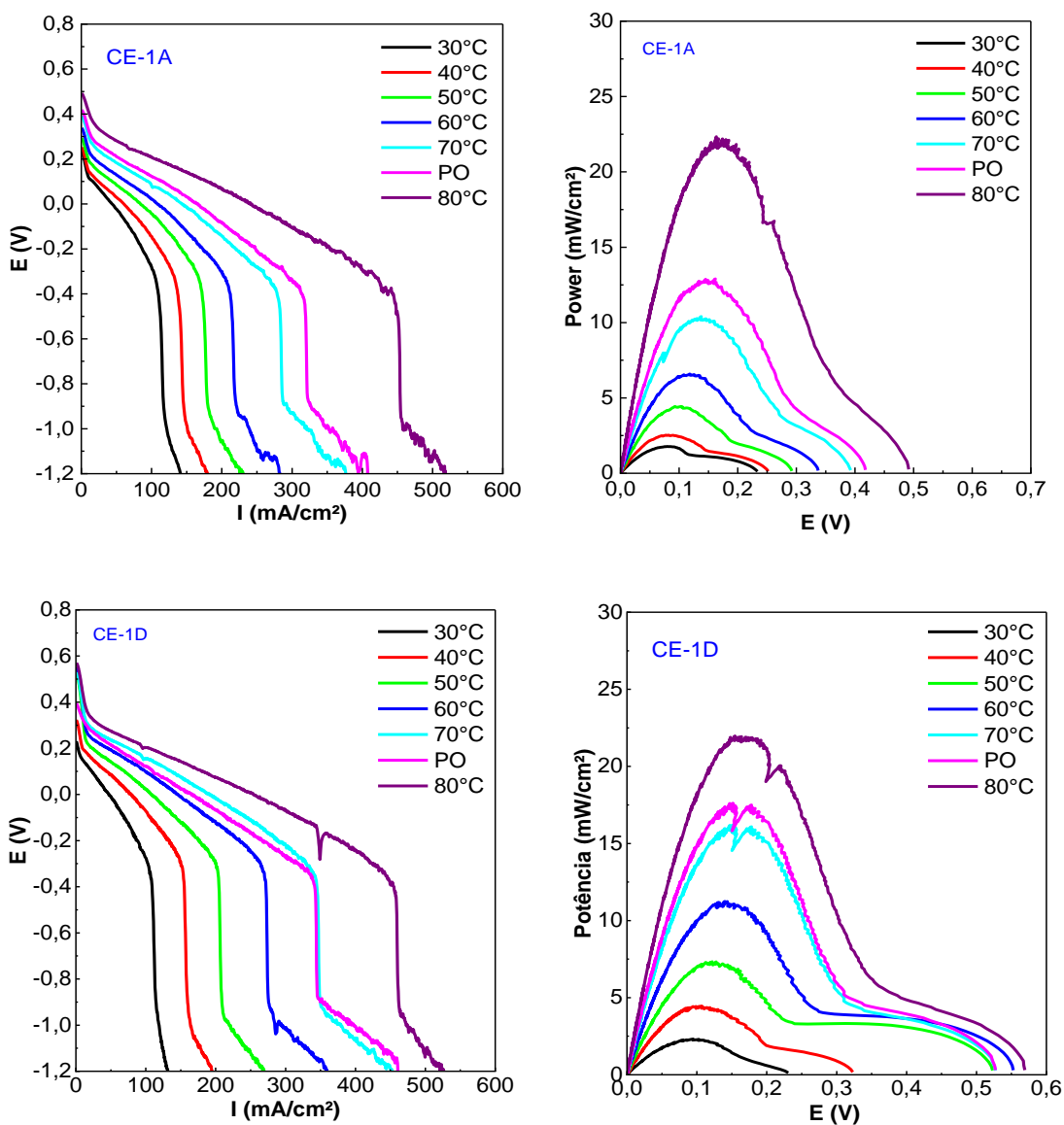
Figura 55 - Curvas polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CB-A e CB-D.



Considerações semelhantes são válidas para os catalisadores CE-1A, CE-1D, CE-2A, CE-2D, CC-A e CC-D, cujos dados são apresentados nas Figuras 56 a 58, respectivamente. Observa-se, contudo alguns comportamentos interessantes na região eletrolítica onde se observa recuperação de desempenho do sistema após etapa de bloqueio da superfície eletródica como pode ser verificado na Figura 55 para os catalisadores CB-A e CB-D. Este comportamento não foi observado para CB como pode ser verificado na figura 52, isso provavelmente está relacionado com os tratamentos de funcionalização do suporte CB com (CB-A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e (CB-D)  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este fenômeno foi observado por Suryanto e Zhao (2016) em seus estudos de funcionalização de carvões e estudos de eletrolise de álcoois e água.

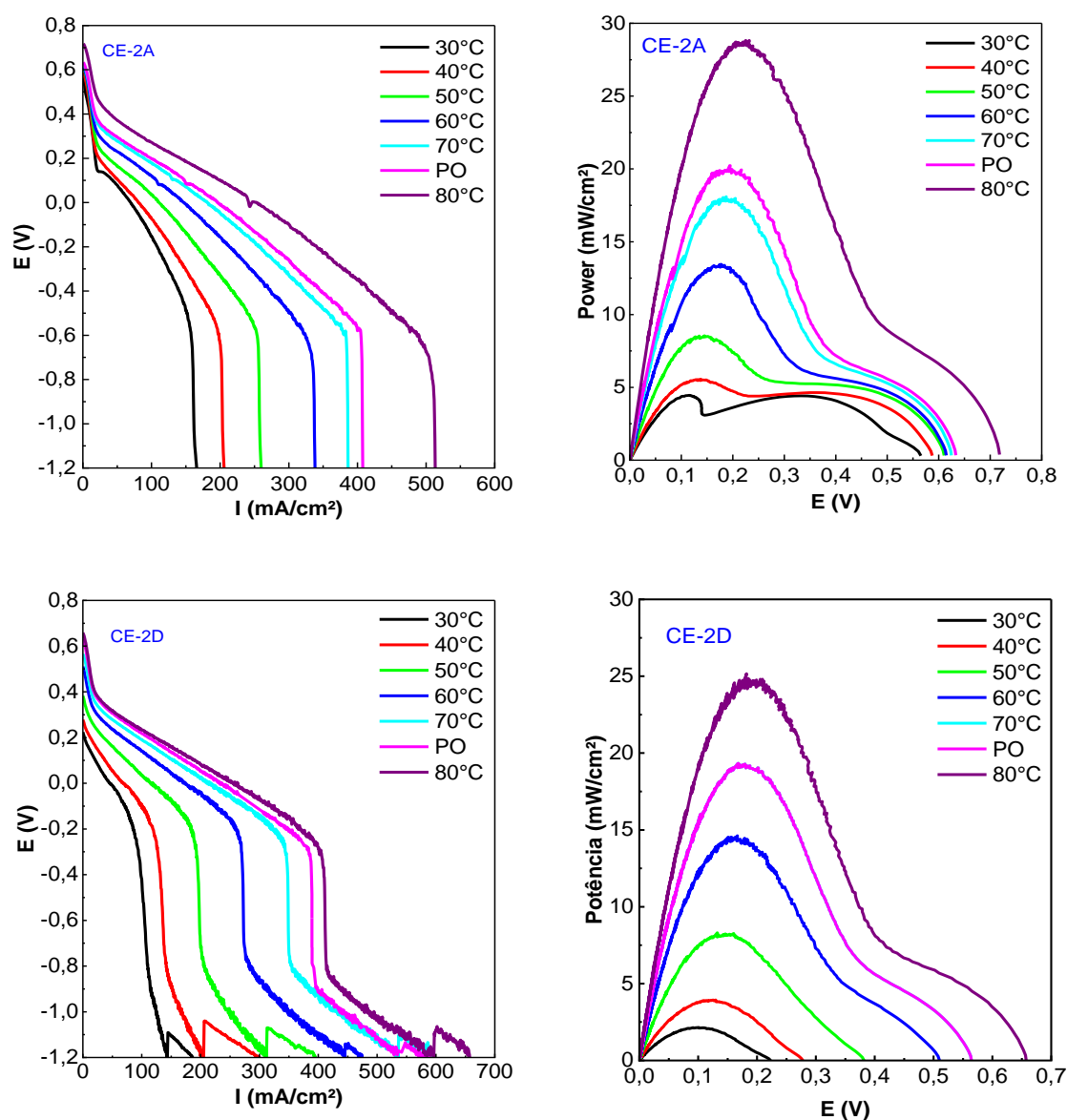
A figura 56 apresenta as curvas de polarização e de densidade de potência para os catalisadores suportados em CE-1.

Figura 56 - Curvas de polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CE-1A e CE-1D.



Por exemplo, alguns catalisadores como CE-1A, CE-1D e CE-2D apresentam co-eletrólise da água e do glicerol aumentando as condições de sobrepotencial anódico, enquanto os catalisadores CB, CE-2A, CC-A e CC-D não apresentam esse comportamento indicando que as diferenças entre os diferentes suportes e as funcionalizações produziram catalisadores diferentes nessa região de operação do sistema.

Figura 57 - Curvas de polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CE-2A e CE-2D.



Considerando a densidade de corrente máxima obtida, o catalisador com pior desempenho foi o CC-A quando comparado com os demais catalisadores. Provavelmente, como os catalisadores apresentaram comportamentos eletroquímicos diferenciados, cada sistema deve-se ser considerado para uma condição ótima inerente a cada catalisador. Contudo, neste trabalho, a condição otimizada foi avaliada no CB como demonstrado na seção 4.3.2.

As diferenças entre os catalisadores testados em célula unitária estão apresentadas na Tabela 18 que reúne os parâmetros operacionais de densidade de corrente máxima, densidade de potência máxima no ponto ótimo (PO) e o potencial (E) de densidade de potência máxima, neste caso para operação em modo eletrólise, enquanto naquele são

obtidos dados de operação em modo galvânico, ou seja, na região termodinamicamente favorável.

Figura 58 - Curvas de polarização e de densidade de potência em função do potencial aplicado a diferentes temperaturas de operação para o catalisador CC-A e CC-D.

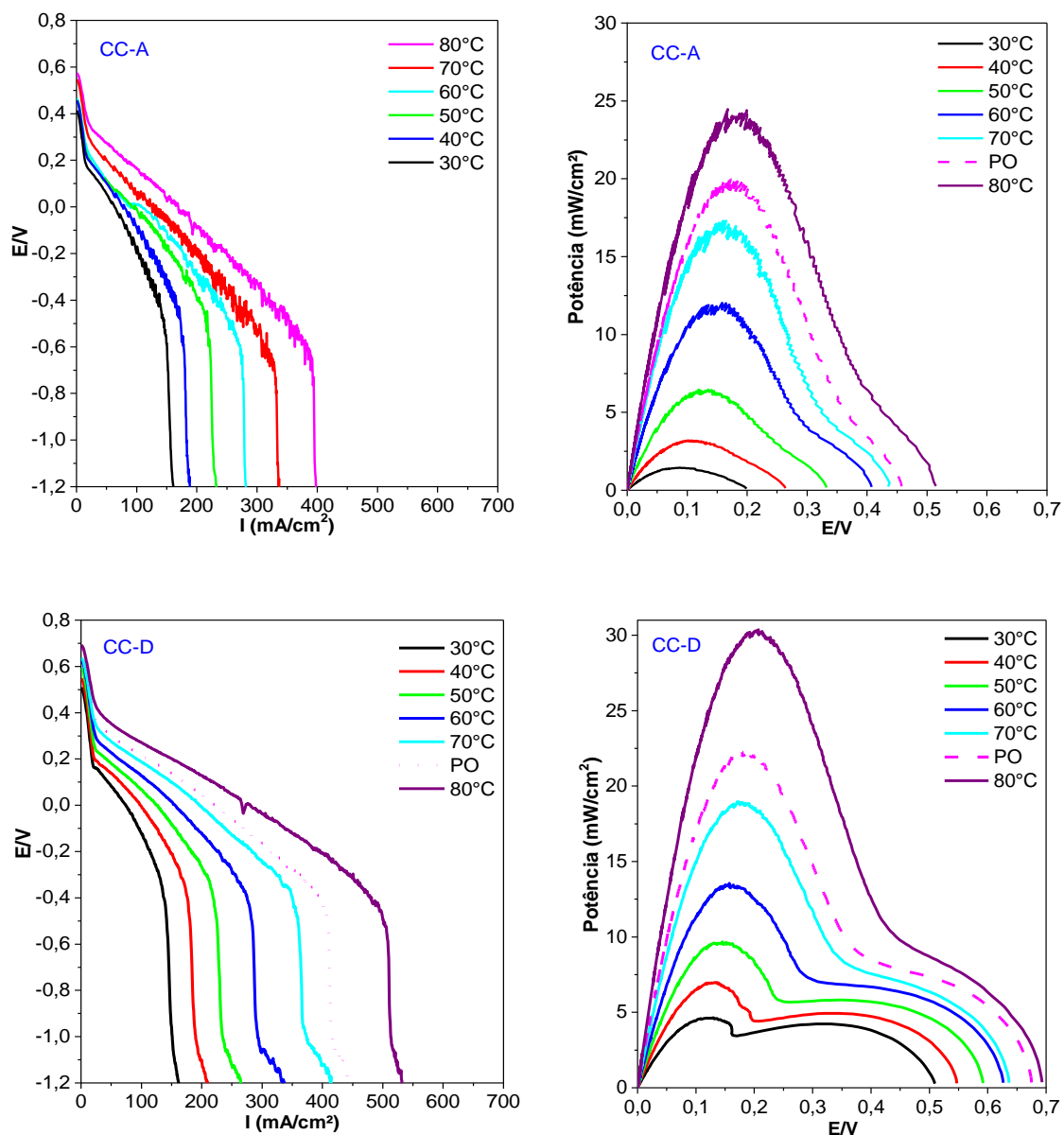


Tabela 18 - Parâmetros de desempenhos dos catalisadores em condições ótimas de operação em célula unitária.

Catalisador	E ótimo (V)	I ótimo ( mA /cm <sup>2</sup> )	P ótimo (mW/cm <sup>2</sup> )	I máximo . ( mA /cm <sup>2</sup> )
CB	175,11	120,1	21,03	550,53
CB-A	148,21	86,62	12,81	518,65
CB-D	162,63	94,16	17,71	526,62
CE-1A	145,14	87,15	12,88	518,64
CE-1D	160,32	79,18	17,65	461,26

CE-2A	194,24	104,15	20,23	513,86
CE-2D	179,72	124,35	19,29	637,34
CC-A	172,40	68,39	20,01	398,02
CC-D	179,70	123,82	22,29	531,93

Em termos de densidade de potencial no ponto ótimo ( $P_{\text{ótimo}}$ ) o melhor desempenho foi obtido com CC-D e o pior CB-A. Este fato comprova a viabilidade do uso de carvão ativado proveniente da biomassa como suporte catalítico. Porém, o comportamento do sistema não é pautado exclusivamente nesse parâmetro. A densidade de corrente no ponto ótimo é um parâmetro experimental interessante neste caso, por exemplo, CB, CE-2D e CC-D a despeito da estabilidade do catalisador representam os melhores desempenhos.

Com vistas a avaliar a estabilidade dos catalisadores apresentados na Tabela 18 foram realizados ensaios de estabilidade por amperometria avaliando seu desempenho em dois modos de alimentação. Os modos avaliados foram o reciclo e a passagem única. Cada ensaio teve duração de três horas e visou avaliar a estabilidade e o desempenho do sistema na geração de hidrogênio em condições galvânicas. Dado o excelente desempenho da platina na HER, a produção de hidrogênio pelo sistema é limitada pelo desempenho inerente de cada catalisador na GEOR.

A Figura 59 apresenta os resultados do CB nos dois modos de alimentação dos compartimentos como apresentado na seção de materiais e métodos. Esse teste do modo de alimentação também teve a finalidade de avaliar a integridade da membrana iônica, estrutura importante na manutenção do gradiente de pH ( $E_{\text{pH}}$ ). Nas condições operacionais realizadas, não foi constatado perdas perceptíveis no gradiente de pH, mediante medida de pH no anólito e no cátólito, antes e após ensaio de estabilidade. Cada ensaio foi realizado em duplicata e alternando os modos de alimentação.

Pelo perfil de decaimento da densidade de corrente observado na Figura 59, os modos de alimentação reciclo e de passagem única influenciam o desempenho do sistema na geração de hidrogênio pela HER que ocorre no cátodo. Os dados indicam que intermediários de reação GEOR bloqueiam parcialmente a superfície catalítica anódica com reflexo no desempenho do sistema. Situação semelhante foi observada por Guo *et al.* (2018) na oxidação de etanol em meio alcalino com Pd/C e Pd<sub>2</sub>Ru/C, onde em célula unitária, observaram grande perda de desempenho por cronoamperometria devido às propriedades adsorptivas de acetaldeído e dímeros via reações de condensação aldólica e bloqueio dos sítios catalíticos na fase ativa. A Figura 60 apresenta o comportamento dos demais catalisadores avaliados.

Figura 59 -Curvas de densidade de corrente durante ensaio de estabilidade com o catalisador CB sem tratamento de funcionalização química.

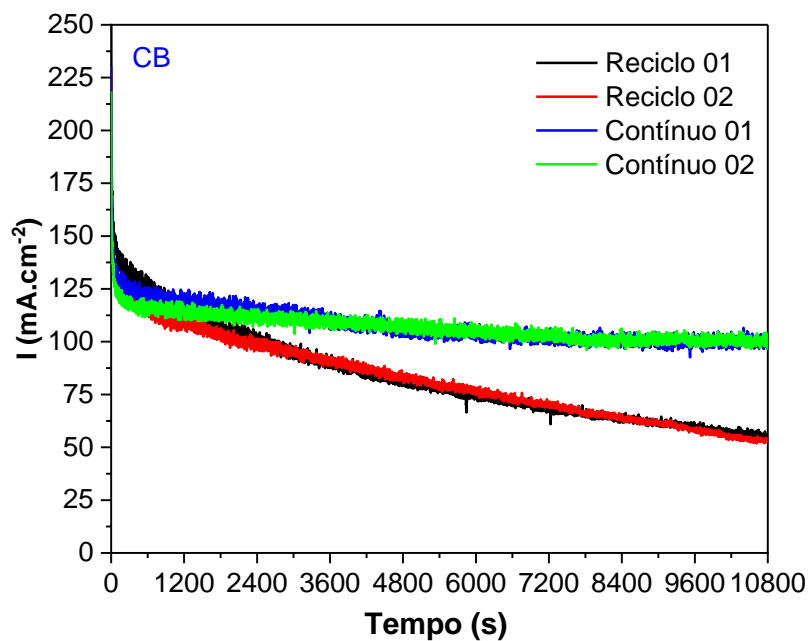
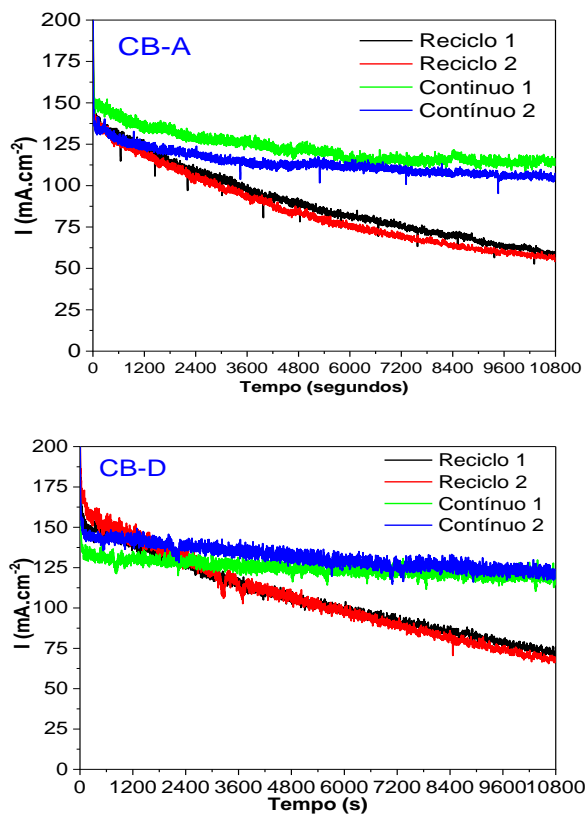
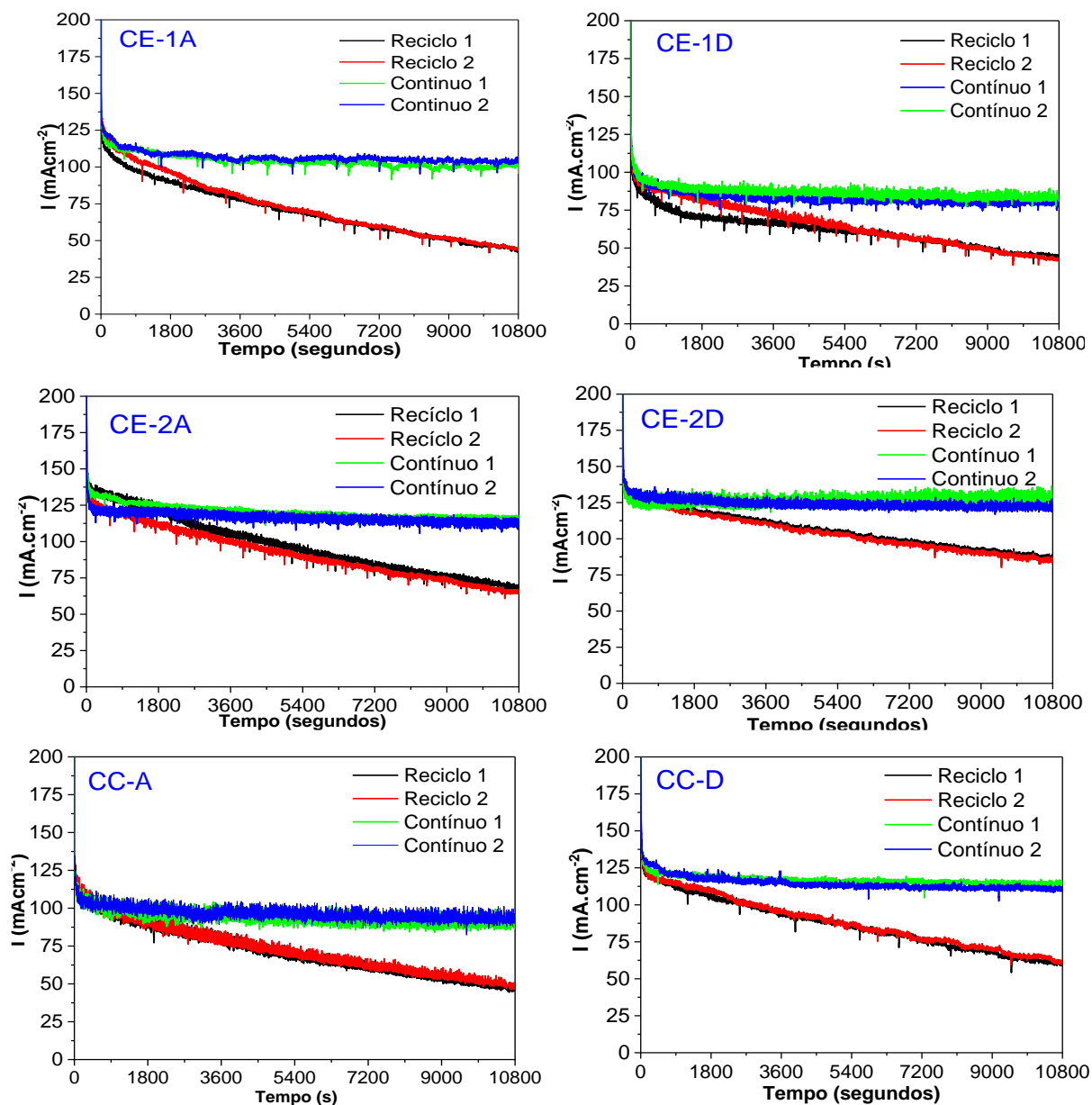


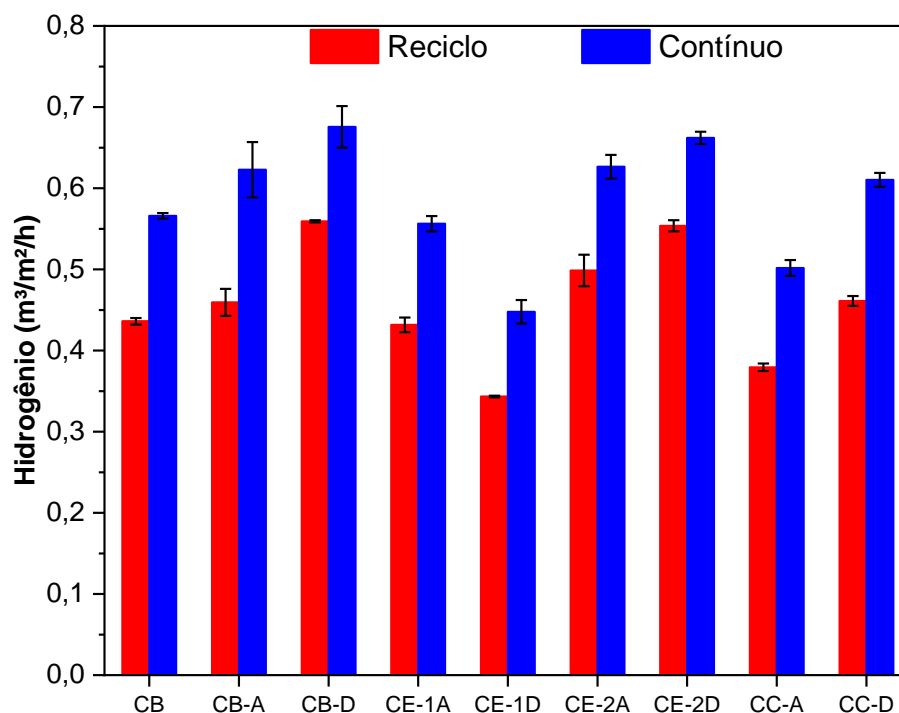
Figura 60 - Curvas amperométricas de estabilidade e desempenho dos catalisadores avaliados.





Com base nos dados amperométricos a produção de hidrogênio (HER) via catalisador de platina do cátodo foi contabilizada a produção de hidrogênio. A Figura 61 apresenta o volume de hidrogênio produzido pelo sistema em função do catalisador de paládio presente no anodo do sistema. Como pode ser constatado, o modo de alimentação da célula unitária influencia no volume de hidrogênio produzido. Além disso, constata-se também que catalisadores de paládio suportados em carvão ativado oriundo de diferentes biomassas (CE-1A, CE-2A, CE-2D e CC-D) apresentaram desempenho similar aos catalisadores suportados em negro de fumo (CB, CB-A, CB-D) tendo como base de comparação o modo de alimentação do reator eletroquímico.

Figura 61 - Produção de hidrogênio em função do catalisador empregado na GOR.



Com base nos dados apresentados, a depender do modo de alimentação, os catalisadores foram avaliados quanto à produção de hidrogênio nas mesmas condições operacionais por ANOVA e teste de Tukey ao nível de significância de 0,05 e disponíveis no Anexo D.

A Tabela 19 apresenta o desempenho dos catalisadores em modo reciclo e a Tabela 20 para o modo contínuo os desempenhos estão representados em ordem decrescente.

Tabela 19 - Comparação do desempenho dos catalisadores pelo Teste de Tukey em modo reciclo ao nível de significância de 0.05.

Modo Reciclo	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
CB-D	0,5601	A					
CE-2D	0,5535	A					
CE-2A	0,4962		B				
CC-D	0,458			C			
CB-A	0,4555			C	D		
CB	0,438			C	D		
CE-1A	0,4305				D		
CC-A	0,3797					E	
CE-1D	0,3437						F

Os catalisadores CB-D e CE-2D apresentam o mesmo rendimento em modo reciclo, sendo a condição mais drástica de operação da célula devido ao bloqueio de intermediários

de reação na superfície eletródica. Em modo contínuo, CB-D, CE-2D e CE-2A possuem desempenhos estatisticamente semelhantes.

Tabela 20 - Comparação do desempenho dos catalisadores pelo Teste de Tukey em modo contínuo ao nível de significância de 0.05.

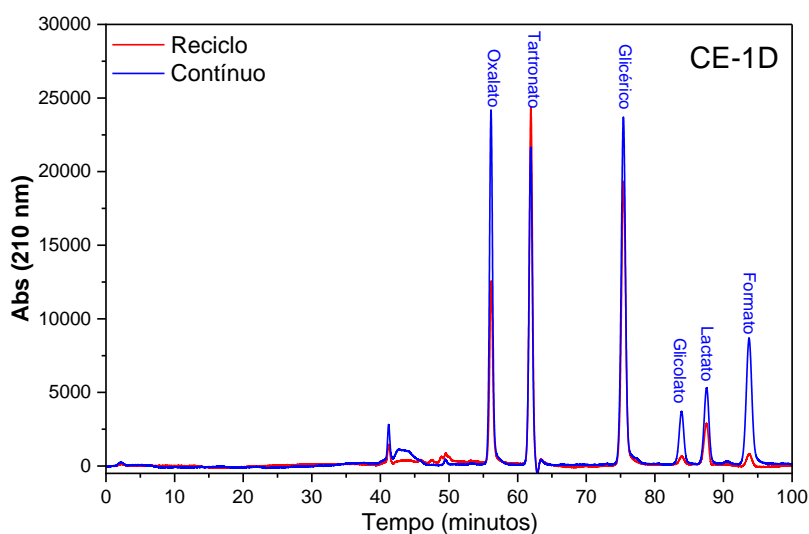
Modo Contínuo	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
CB-D	0,6802	A				
CE-2D	0,6603	A	B			
CE-2A	0,6266	A	B	C		
CC-D	0,6145		B	C	D	
CB-A	0,5866			C	D	
CB	0,5692			C	D	
CE-1A	0,5606				D	
CC-A	0,4935					E
CE-1D	0,4472					E

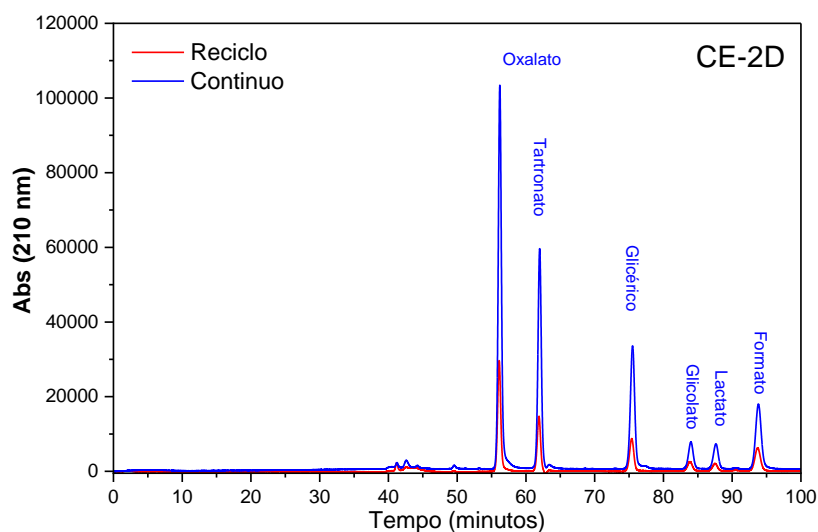
Uma análise do desempenho diferencial dos catalisadores quanto à produção de hidrogênio em modo contínuo para minimização da interferência de intermediários de reação no desempenho do sistema pode ser verificada nas curvas amperométricas apresentadas nas figuras 57 e 58. Nas mesmas condições operacionais, o efeito da área de mesoporos apresentada no capítulo 2 foi o parâmetro microestrutural do suporte que pôde diferenciar os catalisadores CE-1 e CE-2. Neste caso, uma maior área de mesoporos, influenciou positivamente no desempenho dos catalisadores observando-se que CE-2D e CE-2A apresentaram desempenhos estatisticamente superiores a CE-1A e CE-1D. No tocante à funcionalização, CE-2A e CE-2D não são estatisticamente diferentes como apresentado pelo teste de Tukey, porém para CE-1A e CE-1D as diferenças já foram significativas como apresentado nas tabelas 18 e 19. Considerando o modo reciclo de alimentação, CE-2D e CE-2A são significativamente diferentes indicando que CE-2D apresenta um desempenho superior a CE-2A e demonstrando a influência da funcionalização na performance dos catalisadores avaliados. Dessa forma, o modo de alimentação permitiu também diferenciar a performance e o efeito da funcionalização em catalisadores com mesma estrutura microporosa. Vale também destacar que a área de mesoporos é bastante similar aos catalisadores de CB e que a funcionalização com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desses catalisadores contribuiu para os melhores desempenhos (CB-D e CE-2D) em ambos os modos de alimentação. Comportamento oposto é observado para o suporte CC, onde em suportes com microestruturas semelhantes nos catalisadores CC-A e CC-D apresentaram desempenhos diferenciados com a performance favorecida pela funcionalização com A (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) levando a inferir no possível efeito da origem do suporte.

Com base nos resultados acima apresentados, espera-se diferentes rendimentos quanto aos produtos de oxidação, sobretudo na seletividade. Na literatura, o hidroxipiruvato, glicerato, mesoxalato, glicolato, tartronato, oxalato, formato e a dihidroxiacetona são os principais produtos observados na eletrooxidação do glicerol em meio alcalino em eletrodos nobres (OLIVEIRA *et al.*, 2014). No entanto, devido às condições alcalinas extremas (4M KOH) é esperado que a presença de hidroxipiruvato, mesoxalato e dihidroxiacetona sejam pouco prováveis (OLIVEIRA *et al.*, 2014). A Figura 62 apresenta o perfil de produtos de oxidação de glicerol empregando os catalisadores CE-1D e CE-2D, tanto em reciclo quanto em contínuo. Não se observou a formação de outros produtos diferentes em função dos diferentes catalisadores, porém há uma indicação evidente de influência na seletividade.

Os cromatogramas dos produtos de CE-1 e CE-2, nos modos reciclo e contínuo, ilustram diferenças de desempenho que podem estar relacionadas com a área de mesoporos dos suportes (25 e 75  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente) parâmetro diferencial da microestrutura e em concordância com os resultados de geração de hidrogênio (Figura 61). O catalisador CE-2D apresenta um perfil de produtos mais oxidados que CE-1D.

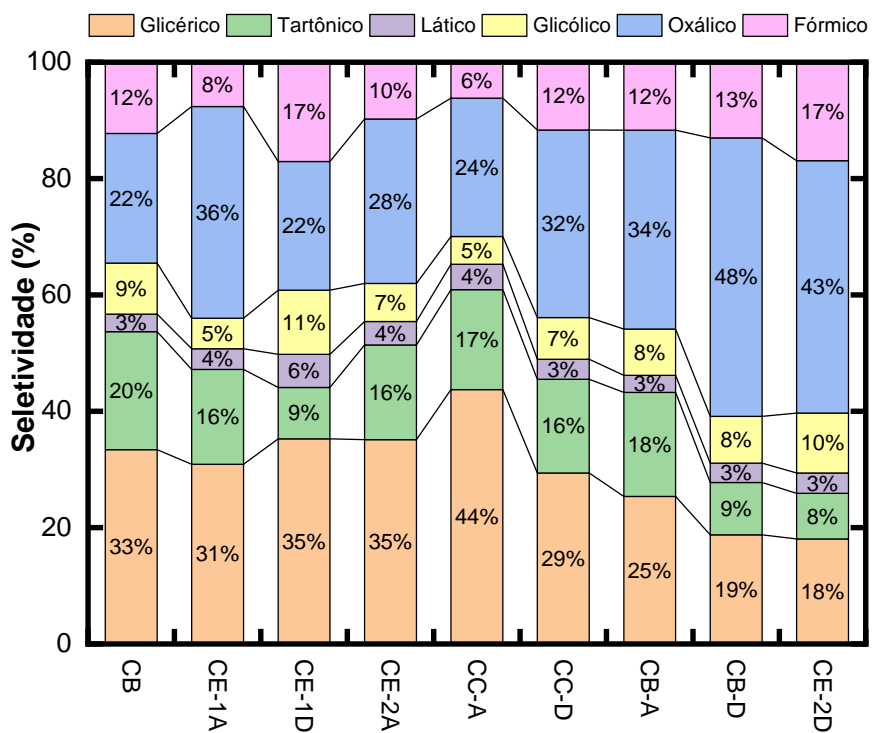
Figura 62 - Cromatogramas dos produtos da oxidação do glicerol usando catalisador CE-1D nos modos contínuo e reciclo de alimentação da célula unitária.

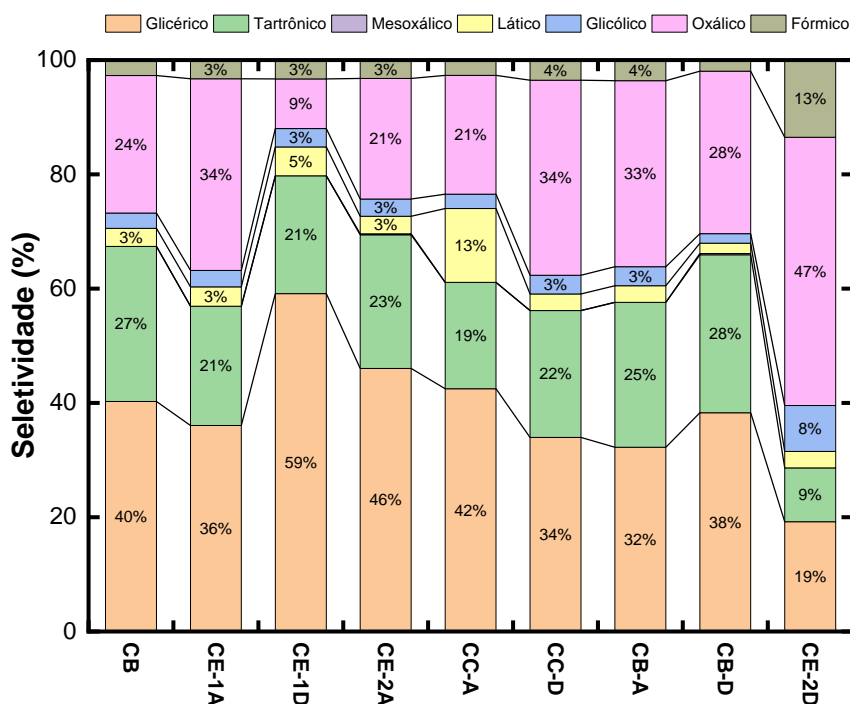




A Figura 63 apresenta a distribuição de produtos dos diferentes suportes analisados em modos reciclo e contínuo.

Figura 63 - Seletividade de produtos de oxidação de glicerol em modo reciclo e contínuo, respectivamente.





A influência das seletividades entre CE-1D e CE-2D também foi evidente, principalmente em modo contínuo onde o primeiro favoreceu glicerato em detrimento de oxalato e o contrário sendo observado para CE-2D. Em modo reciclo, CB-D e CE-2D favoreceram produtos C2 (oxalato, glicolato) 55% e 53%, respectivamente. Entretanto CC-A apresentou seletividade de 65% para produtos C3 (Glicerato, tartronato, lactato). No modo contínuo, CB-D e CE-2D apresentam seletividades similares e diferentes dos demais sugerindo um efeito da funcionalização por peróxido nesses suportes.

O rendimento dos produtos para cada catalisador ficou comprometido pelas fortes condições alcalinas do meio anódico (4M KOH) que favorecem mecanismos de catálise homogênea do glicerol a polímeros de glicerol por mecanismos de reações paralelas de condensação aldólica dificultando a obtenção do rendimento apesar da cinética lenta (EBADIPOUR *et al.*, 2020). A complexidade potencial dos produtos é um dos principais problemas e, portanto, é necessário o controle da seletividade pelas condições de reação quanto do uso de catalisadores seletivos, pois, em geral, sob condições controladas de meio, o paládio é mais seletivo que a platina e apresenta altas seletividades para dihidroxiacetona e ou gliceraldeído (CARRETTIN *et al.*, 2003). No presente estudo, esses produtos não foram observados indicando um efeito do meio, principalmente o pH (CARRETTIN *et al.*, 2003).

Entretanto, o estudo da seletividade de catalisadores na eletro-oxidação de glicerol é um tema em vigor e algumas estratégias de síntese avaliam o efeito da composição da fase ativa na seletividade dos produtos (DE SOUZA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019). Contudo,

neste trabalho o foco direcionou-se à avaliação do efeito do suporte catalítico e da funcionalização de sua superfície na seletividade.

O emprego de catalisadores bimetálicos também tem sido uma estratégia bem estudada para avaliar a seletividade de produtos de oxidação de glicerol em meio alcalino. Neste sentido, Silva *et al.* (2017) avaliaram o desempenho de catalisadores bimetálicos à base de platina (M@Pt/CNT, onde M=Ru,Ni) na seletividade dos produtos de oxidação após 12 horas de tratamento e obtiveram um espectro de cinco produtos (glicerato, tartronato, oxálico, glicoxílico e fórmico) com elevada seletividade para glicerato. A conversão de Ru@Pt/CNT e Ni@Pt/CNT foi de 40% e 60%, respectivamente, porém a seletividade do primeiro foi o dobro do último para glicerato, produto com agregação de valor de cerca de 4000 vezes em relação ao glicerol, como destacado pelos autores.

Em outro estudo dirigido, Zhou e Shen (2018) avaliaram a seletividade de nanocubos de Pd/C, Pt/C, PdNC e Pt@Pd/C na eletrooxidação de glicerol em soluções alcalinas aplicando diferentes potenciais de oxidação (-0.4, -0.1 e 0.2V vs SCE) em ensaios de cronoamperometria com duração de duas horas. Na análise dos produtos por HPLC-IR, os autores constataram seletividades diferenciais para Pd/C (oxalato, gliceraldeído), Pt/C (gliceraldeído, oxalato, glicerato, tartronato), PdNC (gliceraldeído) Pt@Pd/C (gliceraldeído, glicerato). Os autores, contudo, destacam as seletividades de PdNC para gliceraldeído (61,2%), Pt@Pd/C como o único com seletividade para catalisar a oxidação de glicerol a glicolato.

Oliveira *et al.* (2014) avaliaram a adição de Co e Fe em catalisadores de níquel na oxidação do glicerol em meio alcalino e constataram que a formação de oxi-hidróxidos de cobalto e ferro modificaram o rendimento e a seletividade de Ni/C. Avaliando os produtos de oxidação por HPLC de nanomateriais Ni-M/C (M = Co, Fe) em experimentos de cronoamperometria verificaram uma estreita relação entre a composição do catalisador e seus produtos. O formato foi o principal produto, no entanto apresentaram seletividades diferenciadas para glicerato, glicolato, tartronato e oxalato. Dentre os materiais analisados, Ni/C e FeCoNi/C apresentaram a melhor conversão de glicerol em formato (32.2%, 34.1%) e glicolato (11.5%, 10.3%), respectivamente. CoNi/C exibiu a maior conversão de glicerol (17.9%) seguido de Ni/C (14.5%), FeNi/C (13.6%) e FeCoNi/C (12.9%).

O efeito da funcionalização em suportes carbonáceos exacerba suas propriedades catalíticas e tem um papel fundamental na seletividade dos produtos de oxidação. Esse fato foi constatado no trabalho de Gupta *et al.* (2017), no qual, os autores funcionalizaram quatro nanotubos de carbono (NCNT, NCNT700, NCNT800) usando TBHP (tert-butil hidroxiperoxido) como oxidante e formaram catalisador à base de carbono com uma superfície rica em grupos piridinicos por deposição em fase de vapor a diferentes temperaturas (TA, 700, 800). Sintetizaram catalisadores livres de metal para a oxidação do glicerol. A caracterização

revelou que a atividade catalítica foi atribuída aos grupos piridínicos superficiais. Dentre os produtos de oxidação obtidos (ácido glicérico, fórmico, diidroxiacetona e ácido hidroxipiruvico) exibindo conversão máxima foi de 36% (NCNT700) e seletividade favoreceu a diidroxiacetona em 85.4, 73.8 e 84.3 para NCNT, NCNT800 e NCNT700, respectivamente. Os materiais assim produzidos apresentaram atividade, capacidade de reciclagem e uma forma ecologicamente correta para a conversão de glicerol.

Com base nos resultados apresentados a valoração do glicerol apresenta um grande potencial de retorno de caixa e melhoria na sustentabilidade de plantas de produção de biodiesel. O glicerol representa uma excelente plataforma química e energética abrindo, no contexto brasileiro, a possibilidade de desenvolvimento da tecnologia de reforma eletroquímica para geração de produtos de química fina, hidrogênio de elevada pureza e eletricidade mitigando a formação de passivos e valorando esse coproduto *in loco*. A operabilidade da reforma ácido-alcalina foi demonstrada neste trabalho apesar de melhorias ainda serem pertinentes.

#### 5.4 CONCLUSÕES

A geração de hidrogênio de elevada pureza, eletricidade e substâncias de química fina com aplicação em diversos ramos da pesquisa e indústria é factível mediante valoração de glicerina proveniente de indústrias de biodiesel em sistema de reforma eletroquímica ácido-alcalino. A produção de catalisadores de paládio suportados em carvão ativado oriundo de diferentes biomassas (endocarpo e casca de macaúba) é uma alternativa ao produto comercial e apresenta desempenho similar no tocante à produtividade de hidrogênio. As diferenças da origem do carvão ativado, tipo de funcionalização, assim como diferenças microestruturais confeririam seletividades diferenciais quanto à geração de produtos de valor agregado. De forma geral, os resultados ilustram a viabilidade técnica do emprego de carvões ativados provenientes da biomassa como suportes catalíticos em catalisadores de paládio mostrando inclusive desempenho semelhante aos catalisadores produzidos com suporte comercial. A microestrutura dos materiais carbonáceos, as diferentes funcionalizações químicas resultaram em diferentes catalisadores com desempenhos diferenciados e seletividades diferentes quanto aos produtos de oxidação do glicerol. O modo de alimentação da célula unitária (reciclo vs. contínuo) afeta o desempenho do sistema quanto à produção de hidrogênio assim como a seletividade no desempenho de catalisadores Pd/C. Os testes de células unitárias AAEC mostraram ser factível a produção de catalisadores de paládio que o modo de alimentação influencia a geração de hidrogênio (HER) e a seletividade dos produtos de oxidação (GEOR).

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES GERAIS**

A valoração do resíduo de endocarpo de macaúba para produção de biocarvão ativado por ativação física com vapor de água superaquecido permitiu obter carvões ativados com microestruturas diferenciadas em função do grau de ativação aplicado. As diferenças microestruturais foram avaliadas no desempenho eletrocatalítico dos nanocatalisadores de paládio sintetizados e sugerem efeito da microestrutura carbonácea no desempenho eletrocatalítico. A funcionalização química do biochar ativado resultou em eletrocatalisadores de paládio com performance igual e superior ao suporte comercial Vulcan XC-72 assegurando a viabilidade técnica do uso de suportes catalíticos provenientes da biomassa e constituindo em uma alternativa de incremento do portfólio de produtos e fluxo de caixa. O desempenho eletrocatalítico dos diferentes catalisadores de paládio suportados em carvão ativado proveniente do endocarpo da macaúba avaliado em célula unitária na reforma de glicerol, em condições ótimas de operação e na região termodinamicamente favorável do sistema, permitiu a geração de hidrogênio de elevada pureza (99,999%) em reformador ácido-alcalino tipo PEM. O sistema de reforma ácido-alcalino apresentou-se estável e reprodutível nas condições operacionais avaliadas. Além disso, os materiais apresentaram seletividades diferenciais em virtude das condições de alimentação assim como da microestrutura inerente aos suportes catalíticos e catalisadores produzidos, constituindo dessa forma, uma possibilidade de seleção dos produtos de interesse em função do catalisador.

## **CAPÍTULO 7. TRABALHOS FUTUROS**

Avaliar em condições controladas o efeito da concentração, principalmente para baixas concentrações, na funcionalização de suporte catalítico com as mesmas propriedades microestruturais verificando sua influência no tamanho e distribuição de partícula da fase ativa.

Avaliar o efeito da concentração do meio alcalino no sistema de reforma na conversão e seletividade de produtos de oxidação de glicerol assim como de outras moléculas de sacrifício.

Avaliar o efeito da variação o potencial de oxidação nas condições termodinamicamente favoráveis do sistema no perfil de produtos de conversão e seletividade do glicerol assim como em diferentes moléculas.

Avaliar o perfil dos produtos e rendimentos em condições de operação em modo eletrolítico e seus efeitos de estabilidade da MEA.

## CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDIN, Z.; ZAFARANLOO, A.; RAFIEE, A.; MÉRIDA, W.; LIPÍŃSKI, W.; KHALILPOUR, K. R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109620, mar. 2020.
- ABE, J. O.; POPOOLA, A. P. I.; AJENIFUJA, E.; POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031991931465X>>.
- ADAMS, B. D.; CHEN, A. The role of palladium in a hydrogen economy. **Materials Today**, v. 14, n. 6, p. 282–289, jun. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702111701432>>.
- AGENCY, I. R. E. **Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050**. [s.l.] IRENA, 2018. 1–76 p.
- AGENCY, I. R. E. **RENEWABLE ENERGY STATISTICS 2021 STATISTIQUES D'ÉNERGIE RENOUVELABLE 2021 ESTADÍSTICAS DE ENERGÍA RENOVABLE 2021 About IRENA**. [s.l.: s.n.]
- ALBERS, P. W.; PIETSCH, J.; KRAUTER, J.; PARKER, S. F. Investigations of activated carbon catalyst supports from different natural sources. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 9, p. 1941–1949, 2003.
- ALMEIDA VILAS BOAS, M.; DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, A.; ROCHA VITAL, B.; MÁRCIA MACEDO LADEIRA CARVALHO, A.; ARÉDES MARTINS, M. Efeito da temperatura de carbonização e dos resíduos de macaúba na produção de carvão vegetal. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 481–490, 2010.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **the-12-Principles-of-Green-Chemistry-Pocket-Guide2023**.
- AMORIM, F. M. de L.; CRISAFULLI, R.; LINARES, J. J. Hydrogen and electricity at once: An alkaline-acidic ethanol electroreformer. **Electrochemistry Communications**, v. 148, p. 107452, mar. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248123000267>>.
- AMORIM, F. M. L.; CRISAFULLI, R.; LINARES, J. J. An Alkaline-Acid Glycerol Electrochemical Reformer for Simultaneous Production of Hydrogen and Electricity. **Nanomaterials**, v. 12, n. 8, p. 1315–1327, 12 abr. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/12/8/1315>>.
- AMPESE, L. C.; BULLER, L. S.; MONROY, Y. M.; GARCIA, M. P.; RAMOS-RODRIGUEZ, A. R.; FORSTER-CARNEIRO, T. Macaúba's world scenario: a bibliometric analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 4, p. 3329–3347, 4 fev. 2023. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s13399-021-01376-2>>.
- ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2995–3005, 2003.
- ANTOLINI, E. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 980, 22 nov. 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/9/12/980>>.
- ASOPA, R. P.; BHOI, R.; SAHARAN, V. K. Valorization of glycerol into value-added products: A comprehensive review on biochemical route. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, p. 101290, dez. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589014X22003474>>.
- AUDI, A. **Even with recent deflation, Brazilian Energy Prices are among the world's highest**. Disponível em: <<https://brazilian.report/business/2022/08/21/deflation-energy-prices-highest/>>.
- BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 30, n. 7, p. 620–635, 2008a.
- BALAT, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 2: Reactions of Gasification. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 7, p. 636–648, 3 mar. 2008b. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10407780600817600>>.
- BALAT, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 3: Reactions of Liquefaction. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 7, p. 649–659, 3 mar. 2008c. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10407780600817592>>.
- BARBIERI, C. C. T.; MACHADO, ANDRÉ DA S.; RECH, R. L.; POHLMANN, J. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. O Simulador da zona de combustão do alto-forno do Laboratório de Siderurgia da UFRGS - uma nova ferramenta na seleção de carvões para injeção. In: Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2017, [...]. 2017. p. 1–7.
- BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R. G. **Characterising and evidencing the effects of porosity in nano-electrochemistry** *Current Opinion in Electrochemistry* Elsevier B.V., 2020.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. De. **GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSELETIVAS** *Quim. Nova* 2011.
- BELLINI, M.; PAGLIARO, M. V.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; MILLER, H. A.; BEVILACQUA, M.; LAVACCHI, A.; OBERHAUSER, W.; MAHMOUDIAN, J.; INNOCENTI, M.; FORNASIERO, P.; VIZZA, F. Hydrogen and chemicals from alcohols through electrochemical reforming by Pd-CeO<sub>2</sub>/C electrocatalyst. **Inorganica Chimica Acta**, v. 518, p. 120245, abr. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169321000013>>.
- BELSKAYA, O. B.; MIRONENKO, R. M.; TALSÍ, V. P.; RODIONOV, V. A.; GULYAEVA, T. I.; SYSOLYATIN, S. V.; LIKHOLOBOV, V. A. The effect of preparation conditions of Pd/C catalyst on its activity and selectivity in the aqueous-phase hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid. **Catalysis Today**, v. 301, p. 258–265, 2018.

- BEZERRA LEITE NETO, P.; RONALD SAAVEDRA, O.; CAMELO, N. J.; DE SOUZA RIBEIRO, L. A.; FERREIRA, R. M. Exploração de energia maremotriz para geração de eletricidade: aspectos básicos e principais tendências. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 19, n. 2, p. 219–232, ago. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-33052011000200007&lng=en&nr=iso&tng=en](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-33052011000200007&lng=en&nr=iso&tng=en)>.
- BHATTARAI, A.; KHANAL, M.; RAI, D.; KHANAL, R. Determination of Point Zero Charge (PZC) of Homemade Charcoals Of Shorea Robusta (Sakhuwa) and Pinus Roxburghii (Salla). **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 9, n. 10, p. 153–155, 2020.
- BLEDA-MARTÍNEZ, M. J.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; MORALLÓN, E.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2642–2651, nov. 2006.
- BORAL, P.; VARMA, A. K.; MAITY, S. X-ray diffraction studies of some structurally modified Indian coals and their correlation with petrographic parameters. **Current Science**, v. 108, n. 3, p. 384–394, 2015.
- BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 70–77, 2008.
- BRAGA, M.; SCHULTZ, E. L.; DE JESUS, K. R. E.; DOS SANTOS, A. C.; DAMASO, M. C. T.; ALMEIDA, J. R. M. Meeting Brazilian challenges for a bio-based economy: the case of alcohols and carboxylic acids. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. in press, p. 1–19, 28 nov. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s13399-022-03568-w>>.
- BRAMBILLA, A. C. Comparação dos Resultados de Medição de Umidade de Carvão Mineral em Usina Termelétrica. 2021.
- BURKHOLDER, M. B.; RAHMAN, F. B. A.; CHANDLER, E. H.; REGALBUTO, J. R.; GUPTON, B. F.; TENGCO, J. M. M. Metal supported graphene catalysis: A review on the benefits of nanoparticle supported specialty sp<sup>2</sup> carbon catalysts on enhancing the activities of multiple chemical transformations. **Carbon Trends**, v. 9, p. 100196, out. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2667056922000529>>.
- CAIXETA VIEIRA, L. Macaúba é uma palmeira aproveitada desde os frutos até a madeira. **Portal Macauba**, p. 1–5, 2020.
- CAÑADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A. General equation for the determination of the crystallite size *l*<sub>a</sub> of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 1–4, 2006.
- CARAVACA, A.; GARCIA-LOREFICE, W. E.; GIL, S.; DE LUCAS-CONSUEGRA, A.; VERNOUX, P. Towards a sustainable technology for H<sub>2</sub> production: Direct lignin electrolysis in a continuous-flow Polymer Electrolyte Membrane reactor. **Electrochemistry Communications**, v. 100, p. 43–47, mar. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248119300256>>.
- CARMO, M.; LINARDI, M.; POCO, J. G. R. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated carbon black as electrocatalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 6289–6297, 2008.
- CARMO, M.; SANTOS, A. R. Dos; SPINACE, E. V.; FUESS, H.; POCO, J. G. R.; LINARDI, M. **Alternative supports for catalysts preparation for low-temperature fuel cells using the alcohol reduction method**2006.
- CARNEIRO, J.; NIKOLLA, E. Electrochemical Conversion of Biomass-Based Oxygenated Compounds. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng->>.
- CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 6, p. 1329–1336, fev. 2003.
- CAVALIERE, P. Fundamentals of Water Electrolysis. In: CAVALIERE, P. **Water Electrolysis for Hydrogen Production**. 1st. ed. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2023. p. 1–60.
- ÇELİK, D.; YILDIZ, M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 36, p. 23395–23401, 2017.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. 1st. ed. Brasília, DF, Brazil: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2010. 438 p.
- CHECA, M.; NOGALES-DELGADO, S.; MONTES, V.; ENCINAR, J. M. **Recent advances in glycerol catalytic valorization: A review**CatalystsMDPI, 2020.
- CHEN, A.; OSTROM, C. **Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications**Chemical ReviewsAmerican Chemical Society, 2015.
- CHEN, S. Y.; ATTANATHO, L.; MOCHIZUKI, T.; ABE, Y.; TOBA, M.; YOSHIMURA, Y.; KUMPIDET, C.; SOMWONHSA, P.; LAO-UBOL, S. Upgrading of palm biodiesel fuel over supported palladium catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 10, p. 1166–1173, 2016.
- CHEN, Y.; DING, X.; QIU, W.; SONG, J.; NAN, J.; BAI, G.; PANG, S. Effects of surface oxygen-containing groups of the flowerlike carbon nanosheets on palladium dispersion, catalytic activity and stability in hydrogenolytic debenzoylation of tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane. **Catalysts**, v. 11, n. 4, 2021.
- CHENG, X.; CHEN, J.; JIANG, S.; DAI, Y.; ZENG, J.; SHUAI, C.; LIU, J.; LI, W.; LIU, Y.; KANG, X.; WANG, C.; ZHOU, M.; ZHANG, P.; SONG, Y.; ZOU, L.; ZHOU, H.; WANG, C.; CHU, Q.; LIU, G. Pursuing sustainable development goals: A review of renewable energy and poverty alleviation nexus. **Environmental Development**, v. 40, p. 100679, dez. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211464521000841>>.
- CHILAKAMARRY, C. R.; SAKINAH, A. M. M.; ZULARISAM, A. W.; PANDEY, A. Glycerol waste to value added products and its potential applications. **Systems Microbiology and Biomanufacturing**, v. 1, n. 4, p. 378–396, 7 out. 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s43393-021-00036-w>>.

CNI. **HIDROGÊNIO SUSTENTÁVEL PERSPECTIVAS E POTENCIAL PARA A INDÚSTRIA BRASILEIRA**2022.

COLMATI, F.; BASTOS, T. L.; DE AMORIM LINO, F. M.; LEÓN, J. J. L. Hydrogen Production via Electroreforming. *In*: LETCHER, T. M. **Comprehensive Renewable Energy**. 2nd. ed. Amsterdam, The Netherlands, The Netherlands: Elsevier, 2022. p. 566–593.

COLOMBO, C. A.; CHORFI BERTON, L. H.; DIAZ, B. G.; FERRARI, R. A. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **OCL**, v. 25, n. 1, p. D108, 24 jan. 2018. Disponível em: <<https://www.ocl-journal.org/10.1051/oc/2017038>>.

COUTANCEAU, C.; BARANTON, S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 5, n. 4, p. 388–400, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/wene.193>>.

COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; AUDICHON, T. Hydrogen Production From Biomass Electroreforming. *In*: COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; AUDICHON, T. **Hydrogen Electrochemical Production**. Hydrogen Energy and Fuel Cells Primers. [s.l.] Academic Press, 2018. p. 63–82.

COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; KOUAMÉ, R. S. B. Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 100, 2019. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00100>>.

CRAWFORD, C. J.; QIAO, Y.; LIU, Y.; HUANG, D.; YAN, W.; SEEBERGER, P. H.; OSCARSON, S.; CHEN, S. Supporting Information Defining the qualities of high-quality palladium on carbon catalysts for hydrogenolysis. **Organic Process Research and Development**, v. 25, n. 7, p. 1573–1578, 2021.

CRISAFULLI, R.; DE LINO AMORIM, F. M.; DE OLIVEIRA MARCIONILIO, S. M. L.; MENDES CUNHA, W.; S. DE ARAÚJO, B. R.; DIAS, J. A.; LINARES, J. J. Electrochemistry for biofuels waste valorization: Vinasse as a reducing agent for Pt/C and its application to the electrolysis of glycerin and vinasse. **Electrochemistry Communications**, v. 102, p. 25–30, maio 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248119300761>>.

DALAI, A. K.; AZARGOHAR, R. Production of Activated Carbon from Biochar Using Chemical and Physical Activation: Mechanism and Modeling. *In*: DIMITRIS S. ARGYROPOULOS. **ACS Symposium Series**. 1st. ed. [s.l.] American Chemical Society, 2007. p. 463–476.

DE OLIVEIRA GONÇALVES, F.; FIRMANI PERNA, R.; SAVIOLI LOPES, E.; PLAZAS TOVAR, L.; MACIEL FILHO, R.; SAVIOLI LOPES, M. Strategies to Ensure Fuel Security in Brazil Considering a Forecast of Ethanol Production. **Biomass**, v. 3, n. 1, p. 1–17, 3 jan. 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2673-8783/3/1/1>>.

DE PAULA, J.; NASCIMENTO, D.; LINARES, J. J. Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 689–700, 20 jul. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10800-015-0848-6>>.

DE SOUZA, M. B. C.; YUKUHIRO, V. Y.; VICENTE, R. A.; VILELA MENEGAZ TEIXEIRA PIRES, C. T. G.; BOTT-NETO, J. L.; FERNÁNDEZ, P. S. Pb- and Bi-Modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Media. Activity, Selectivity, and the Importance of the Pt Atoms Arrangement. **ACS Catalysis**, p. 10.1021/acscatal.9b04805, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04805>>.

DIAF, H.; PEREIRA, A.; MELINON, P.; BLANCHARD, N.; BOURQUARD, F.; GARRELIE, F.; DONNET, C. Discrimination of different amorphous carbon by low fluence laser irradiation. **Carbon Trends**, v. 9, p. 100195, 2022.

DING, Y.; CAI, P.; WEN, Z. Electrochemical neutralization energy: from concept to devices. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 3, p. 1495–1511, 2021. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=D0CS01239D>>.

DOU, B.; ZHANG, H.; SONG, Y.; ZHAO, L.; JIANG, B.; HE, M.; RUAN, C.; CHEN, H.; XU, Y. Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 2, p. 314–342, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8SE00535D>>.

EBADIPOUR, N.; PAUL, S.; KATRYNIOK, B.; DUMEIGNIL, F. Alkaline-based catalysts for glycerol polymerization reaction: A review. **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 1–22, 2020.

EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2020**. [s.l.: s.n.].

EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS. **Balanco Energético Nacional 2023**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topico-681/BEN\\_Sintese\\_2023\\_PT.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topico-681/BEN_Sintese_2023_PT.pdf)>.

EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis. Ano Base 2022**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-756/Apresentação\\_Análise\\_de\\_Conjuntura\\_ano.base.2022\\_2023.08.11.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-756/Apresentação_Análise_de_Conjuntura_ano.base.2022_2023.08.11.pdf)>.

ENTERRÍA, M.; FIGUEIREDO, J. L. **Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry**CarbonElsevier Ltd, 2016.

**European Partnership for Hydrogen Technologies**. Disponível em: <[https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index\\_en](https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index_en)>. Acesso em: 1 jul. 2022.

F. DE MATOS, C.; GALEMBECK, F.; G. ZARBIN, A. J. Multifunctional Nanocomposites of Natural Rubber Latex and Carbon Nanostructures. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 73–96, 2017. Disponível em: <[http://rvq.sbgq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=690&nomeArquivo=v9n1a08.pdf](http://rvq.sbgq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=690&nomeArquivo=v9n1a08.pdf)>.

FADZILLAH, D. M.; KAMARUDIN, S. K.; ZAINOODIN, M. A.; MASDAR, M. S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 3031–3054, jan. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918336711>>.

FALCÃO, D. S.; PINTO, A. M. F. R. **A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners** *Journal of Cleaner Production* Elsevier Ltd, 2020.

FALCAO, E. H.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 82, n. 6, p. 524–531, 2 jun. 2007. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.1693>>.

FALCONE, P. M.; HIETE, M.; SAPIO, A. Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 31, p. 100506, out. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452223621000626>>.

FAVARO, S.; CARDOSO, A.; SCHULTZ, E.; CONCEIÇÃO, L.; LEAL, W.; PIGHINELLI, A.; SILVA, B.; CRUZ, R. **Armazenamento e processamento da macaúba Contribuições para manutenção da qualidade e aumento do rendimento de óleo da polpa** *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento* 2018. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>>.

FAVARO, S. P.; SMIDT, M. A.; MIRANDA, C. H. B.; DE OLIVEIRA LEAL, W. G.; DE PAIVA CARVALHO, F.; RIVALDI, J. D. Aqueous extraction to high yield and quality of macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil. *Applied Food Research* 2, p. 1–9, 2022.

FERNANDES BARBOSA, F.; PINHEIRO BRAGA, T. **Acidez e Basicidade em Sólidos Porosos: Conceitos e principais técnicas de caracterização**. 1st. ed. Rio de Janeiro, Brazil, Brazil: Interciência Ltda., 2021. 126 p.

FIGUEIREDO, J. .; PEREIRA, M. F. .; FREITAS, M.; ÓRFÃO, J. J. . Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, n. 9, p. 1379–1389, 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622398003339>>.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, v. 150, n. 1–2, p. 2–7, 2010.

FU, Y. J.; LIAO, K. S.; HU, C. C.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 143, n. 1, p. 78–86, 2011.

GARLYYEV, B.; XUE, S.; FICHTNER, J.; BANDARENKA, A. S.; ANDRONESCU, C. Prospects of Value-Added Chemicals and Hydrogen via Electrolysis. *ChemSusChem*, v. 13, n. 10, p. 2513–2521, 2020.

GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; E SILVA, L. G. de 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, out. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315010447>>.

GOYAL, S.; HERNÁNDEZ, N. B.; COCHRAN, E. W. An update on the future prospects of glycerol polymers. *Polymer International*, v. 70, n. 7, p. 911–917, 25 jul. 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.6209>>.

GUADIX-MONTERO, S.; SANTOS-HERNANDEZ, A. Subject Areas : Effect of support acidity during selective hydrogenolysis of glycerol over supported palladium – ruthenium catalysts. 2020.

GUIMARÃES, D. C.; MEDEIROS FILHO, A. R. de; FABRIS, J. P.; RUSSO, S. L. Análise da produção científica sobre energia maremotriz. In: *Simpósio de Pesquisa Operacional e Logística da Marinha - Publicação Online*, 2020, São Paulo. [...] São Paulo: Editora Blucher, 2020. p. 346–360.

GUJAR, J. P.; MODHERA, B. A review on catalytic conversion of biodiesel derivative glycerol to bio-olefins. *Materials Today: Proceedings*, v. 72, p. 2723–2730, 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785322062368>>.

GUO, J.; CHEN, R.; ZHU, F.-C.; SUN, S.-G.; VILLULLAS, H. M. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd<sub>2</sub>Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 602–611, maio 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337317310111>>.

GUPTA, N.; KHAVRYUCHENKO, O.; VILLA, A.; SU, D. Metal-Free Oxidation of Glycerol over Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes. *ChemSusChem*, v. 10, n. 15, p. 3030–3034, ago. 2017.

GURRATH, M.; KURETZKY, T.; BOEHM, H. P.; OKHLOPKOVA, L. B.; LISITSYN, A. S.; LIKHOLBOV, V. A. Palladium catalysts on activated carbon supports Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface a a. *Carbon*, v. 38, 2000.

HALKOS, G. E.; GKAMPOURA, E.-C. Reviewing Usage, Potentials, and Limitations of Renewable Energy Sources. *Energies*, v. 13, n. 11, p. 2906–2924, 5 jun. 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/13/11/2906>>.

HAN, S.; HE, C.; YUN, Q.; LI, M.; CHEN, W.; CAO, W.; LU, Q. **Pd-based intermetallic nanocrystals: From precise synthesis to electrocatalytic applications in fuel cells** *Coordination Chemistry Reviews* Elsevier B.V., 2021.

HENNING, K.-D.; VON KIENLE, H. Activated Carbon. In: ELVERS, B.; LEY, C. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 7th. ed. Weinheim, Germany, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

HIBINO, T.; KOBAYASHI, K.; ITO, M.; MA, Q.; NAGAO, M.; FUKUI, M.; TERANISHI, S. Efficient Hydrogen Production by Direct Electrolysis of Waste Biomass at Intermediate Temperatures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 7, p. 9360–9368, 2 jul. 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b01701>>.

HOUACHE, M. S. E.; HUGHES, K.; BARANOVA, E. A. Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol. *Sustainable Energy Fuels*, v. 3, n. 8, p. 1892–1915, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9SE00108E>>.

HOUACHE, M. S. E.; SAFARI, R.; NWABARA, U. O.; RAFÁIDEEN, T.; BOTTON, G. A.; KENIS, P. J. A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BARANOVA, E. A. Selective Electrooxidation of Glycerol to Formic Acid over Carbon Supported Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Bi, Pd, and Au) Nanocatalysts and Coelectrolysis of CO<sub>2</sub>. *ACS Applied Energy Materials*, v. 3, n. 9, p. 8725–8738, 2020.

HOUACHE, M. S. E.; SHUBAIR, A.; SANDOVAL, M. G.; SAFARI, R.; BOTTON, G. A.; JASEN, P. V.; GONZÁLEZ, E. A.; BARANOVA, E. A. Influence of Pd and Au on electrochemical valorization of glycerol over Ni-rich surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 396, p. 1–13, 2021.

- HU, J.-L.; CHEN, Y.-C.; YANG, Y.-P. The Development and Issues of Energy-ICT: A Review of Literature with Economic and Managerial Viewpoints. **Energies**, v. 15, n. 2, p. 594–611, 14 jan. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/15/2/594>>.
- HU, Y.; HE, Q.; XU, C. Catalytic conversion of glycerol into hydrogen and value-added chemicals: Recent research advances. **Catalysts**, v. 11, n. 12, 2021.
- HWANG, S. Y.; LEE, G. B.; KIM, J. H.; HONG, B. U.; PARK, J. E. Pre-treatment methods for regeneration of spent activated carbon. **Molecules**, v. 25, n. 19, 2020.
- IEA. **Renewables 2019 Analysis and forecast to 2024**2019. Disponível em: <[www.iea.org/renewables2019](http://www.iea.org/renewables2019)>.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2022**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf>>.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global Hydrogen Review 2023**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/cb9d5903-0df2-4c6c-afa1-4012f9ed45d2/GlobalHydrogenReview2023.pdf>>.
- IRENA. **IRENA's Energy Transition Support to Strengthen Climate Action**. [s.l.: s.n.]1–112 p.
- IRENA. **Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen factor**. [s.l.: s.n.]117 p.
- IWANOW, M.; GÄRTNER, T.; SIEBER, V.; KÖNIG, B. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 16, p. 1188–1202, 2 jun. 2020. Disponível em: <<https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/16/104>>.
- JEBUR, S. K. Carbon black production, analyzing and characterization. **Masters Theses**., p. 22, 2018.
- JJAGWE, J.; OLUPOT, P. W.; MENYA, E.; KALIBBALA, H. M. Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 4, p. 292–322, nov. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2369969821000311>>.
- JU, H. K.; BADWAL, S.; GIDDEY, S. A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production. **Applied Energy**, v. 231, p. 502–533, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261918314314>>.
- JÜNTGEN, H. Activated carbon as catalyst support. **Fuel**, v. 65, n. 10, p. 1436–1446, out. 1986.
- KALE, G. R.; KULKARNI, B. D. Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 5, p. 520–530, 2010.
- KANIOWSKI, W.; TALER, J.; WANG, X.; KALEMBA-REC, I.; GAJEK, M.; MLONKA-MEDRALA, A.; NOWAK-WOŹNY, D.; MAGDZIARZ, A. Investigation of biomass, RDF and coal ash-related problems: Impact on metallic heat exchanger surfaces of boilers. **Fuel**, v. 326, n. June, 2022.
- KARCZMARSKA, A.; ADAMEK, M.; HOUBBADI, S. El; KOWALCZYK, P.; LASKOWSKA, M. Carbon-Supported Noble-Metal Nanoparticles for Catalytic Applications — A Review. p. 1–33, 2022.
- KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J.-S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chem.**, v. 13, n. 8, p. 1960–1979, 2011.
- KAUR, J.; SARMA, A. K.; JHA, M. K.; GERA, P. **Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues***Biotechnology Reports*Elsevier B.V., 2020.
- KEÇEBAŞ, A.; KAYFECİ, M.; BAYAT, M. **Electrochemical hydrogen generation***Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*Elsevier, 2019.
- KHADEMI, M. H.; ALIPOUR-DEHKORDI, A.; NALCHIFARD, F. Sustainable hydrogen and syngas production from waste valorization of biodiesel synthesis by-product: Green chemistry approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 175, p. 113191, abr. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032123000473>>.
- KLAAS, L.; MODIBEDI, M.; MATHE, M.; SU, H.; KHOTSENG, L. Electrochemical studies of Pd-based anode catalysts in alkaline medium for direct glycerol fuel cells. **Catalysts**, v. 10, n. 9, 2020.
- KOSAMIA, N. M.; SAMAVI, M.; UPRETY, B. K.; RAKSHIT, S. K. Valorization of Biodiesel Byproduct Crude Glycerol for the Production of Bioenergy and Biochemicals. **Catalysts**, v. 10, n. 6, p. 609, 1 jun. 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/10/6/609>>.
- KOVAČ, A.; PARANOS, M.; MARCIUŠ, D. Hydrogen in energy transition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 16, p. 10016–10035, mar. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319920345079>>.
- KUMAR, R.; AHMED, S.; KRUMPELT, M.; MYLES, K. **Electrochemical Technology Reformers for the Production of ProQra, Hydrogen from Methanol and Electrochemical Technology**. [s.l.: s.n.]
- KUZNETSOV, B. N.; CHESNOKOV, N. V.; NADEZHDA, M. M.; SHENDRIKC, T. G. Palladium Catalysts on Carbon Supports Prepared from a Natural Graphite and Anthracite. **Journal of Siberian Federal University. Chemistry**, v. 1, p. 3–14, 2008.
- LADERO, M. New Glycerol Upgrading Processes. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 103, jan. 2021.
- LAI, Z. I.; LEE, L. Q.; LI, H. **Electroreforming of biomass for value-added products***Micromachines*MDPI, 2021.
- LAM, E.; LUONG, J. H. T. T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3393–3410, 3 out. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5008393>>.

- LAMBERT, C. .; GONZALEZ, R. . The importance of measuring the metal content of supported metal catalysts prepared by the sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, n. 2, p. 233–239, set. 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X98001288>>.
- LÁZARO, M. J.; GÁLVEZ, M. E.; ARTAL, S.; PALACIOS, J. M.; MOLINER, R. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 301–315, 2007.
- LEE, S. M.; LEE, S. H.; ROH, J. S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. **Crystals**, v. 11, n. 2, p. 1–11, 2021.
- LEPAGE, T.; KAMMOUN, M.; SCHMETZ, Q.; RICHEL, A. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105920, jan. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953420304530>>.
- LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203–2208, mar. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608012395>>.
- LINARES, J. J.; VIEIRA, C. C.; COSTA SANTOS, J. B.; MAGALHÃES, M. M.; DOS SANTOS, J. R. N.; CARVALHO, L. L.; DOS REIS, R. G. C. S.; COLMATI, F. Electrochemical Reforming of Alcohols. In: SCOTT, K. **Electrochemical Methods for Hydrogen Production**. 1st. ed. Croydon, UK: Royal Society of Chemistry, 2019. p. 94–135.
- LIU, Y.; ZHONG, B.; LAWAL, A. Recovery and utilization of crude glycerol, a biodiesel byproduct. **RSC Advances**, v. 12, n. 43, p. 27997–28008, 2022. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=D2RA05090K>>.
- LOBOS, M. L. N.; SIEBEN, J. M.; COMIGNANI, V.; DUARTE, M.; VOLPE, M. A.; MOYANO, E. L. Biochar from pyrolysis of cellulose: An alternative catalyst support for the electro-oxidation of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 25, p. 10695–10706, 2016.
- LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1215–1221, 1999.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. v. 16
- LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; HARRIS, D. **Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals**Carbon2001.
- LUX, B.; PFLUGER, B. A supply curve of electricity-based hydrogen in a decarbonized European energy system in 2050. **Applied Energy**, v. 269, p. 115011, jul. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261920305237>>.
- MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review 1**[s.d.]
- MACEDO, J. C. Climate change: a bioethical emergency and health priority. **Ethics, Medicine and Public Health**, v. 27, p. 100872, abr. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352552523000038>>.
- MAITY, S.; MUKHERJEE, P. X-ray structural parameters of some Indian coals. **Current Science**, v. 91, n. 3, p. 337–340, 2006.
- MALLET-LADEIRA, P.; PUECH, P.; TOULOUSE, C.; CAZAYOUS, M.; RATEL-RAMOND, N.; WEISBECKER, P.; VIGNOLES, G. L.; MONTHIOUX, M. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. **Carbon**, v. 80, n. 1, p. 629–639, 2014.
- MAUMAU, T. R.; MODIBEDI, R. M.; MATHE, M. K. **Electro-oxidation of alcohols using carbon supported gold, palladium catalysts in alkaline media**Materials Today: Proceedings2018. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853](http://www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853)>.
- MAYYAS, A.; MANN, M. Emerging manufacturing technologies for fuel cells and electrolyzers. In: Procedia Manufacturing, 2019, [...]. Elsevier B.V., 2019. v. 33, p. 508–515.
- MAZZELLA, A.; ERRICO, M.; SPIGA, D. Chemical characterization and economic evaluation of the coal fly ash pre-washing and carbonation process. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 54, n. 4, p. 855–866, 2019.
- MELLE, G. B.; MACHADO, E. G.; MASCARO, L. H.; SITTA, E. Eff ect of mass transport on the glycerol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 972–979, fev. 2019.
- METROHM AUTOLAB. **Differences between digital scans, analog scans and signal integration**. [s.l: s.n.].
- MILANEZ, J.; DA SILVA FARIA, W. L. Reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 7, n. 4, 2021.
- MILLER, H. A.; LAVACCHI, A.; VIZZA, F. Storage of renewable energy in fuels and chemicals through electrochemical reforming of bioalcohols. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 21, p. 140–145, jun. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451910320300260>>.
- MINSTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional do Hidrogênio**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-apresenta-ao-cnpe-proposta-de-diretrizes-para-o-programa-nacional-do-hidrogenio-pnh2/HidrogioRelatriodiretrizes.pdf>>.
- MODIBEDI, R.; OZOEMENA, K.; MATHE, M. **Chapter 6 Palladium-based Nanocatalysts for Alcohol Electrooxidation in Alkaline Media - Modibedi, Ozoemena, Mathe** (M. Shao). **Electrocatalysis in Fuel Cells**2013.
- MOKLIS, M. H.; CHENG, S.; CROSS, J. S. Current and Future Trends for Crude Glycerol Upgrading to High Value-Added Products. **Sustainability**, v. 15, n. 4, p. 2979–3008, 7 fev. 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2071-1050/15/4/2979>>.

MOLINER, R.; LAZARO, M. J.; SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; SUELVES, I. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 43, p. 19500–19508, 16 nov. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916303287>>. Acesso em: 17 jun. 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* Elsevier Ltd, 2018.

MORADI, R.; GROTH, K. M. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 12254–12269, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919309656>>.

MOREIRA, R.; BIMBELA, F.; GANDÍA, L. M.; FERREIRA, A.; SÁNCHEZ, J. L.; PORTUGAL, A. Oxidative steam reforming of glycerol. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111299, set. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032121005864>>.

MOSTAFAZADEH, A. K.; TORRE, M. S. D. La; PADILLA, Y.; DROGUI, P.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; BIHAN, Y. Le; BUELNA, G.; MOROYOQUI, P. G. An insight into an electro-catalytic reactor concept for high value-added production from crude glycerol: Optimization, electrode passivation, product distribution, and reaction pathway identification. **Renewable Energy**, v. 172, p. 130–144, 2021.

MURASHKINA, A. A.; MEDVEDEV, D. A.; SERGEEVA, V. S.; DEMIN, A. K. Hydrogen production by electrochemical reforming of ethanol. **Petroleum Chemistry**, v. 53, n. 7, p. 489–493, 2013.

NAFIL, R. Q.; MAJEED, M. S. **Chapter Fuel Cells as a Source of Green Energy** [s.d.] Disponível em: <[www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)>.

NAMDEO, A.; JHAVERI, J. H.; MAHAJANI, S. M.; SURESH, A. K. Catalytic oxidation of glycerol in alkaline medium – Influence of mass transport limitations. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 101, n. 4, p. 2060–2074, abr. 2023.

NASSER, M.; MEGAHED, T. F.; OOKAWARA, S.; HASSAN, H. A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 58, p. 86994–87018, 25 dez. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11356-022-23323-y>>.

NAVARRETE, C.; NIELSEN, J.; SIEWERS, V. Enhanced ethanol production and reduced glycerol formation in *fps1Δ* mutants of *Saccharomyces cerevisiae* engineered for improved redox balancing. **AMB Express**, v. 4, n. 1, p. 86–93, 11 dez. 2014. Disponível em: <<https://amb-express.springeropen.com/articles/10.1186/s13568-014-0086-z>>.

NDOLOMINGO, M. J.; BINGWA, N.; MEIJBOOM, R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 15, p. 6195–6241, 12 maio 2020. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-020-04415-x>>.

NSABIMANA, A.; WU, F.; LAI, J.; LIU, Z.; LUQUE, R.; XU, G. Simple synthesis of nitrogen-doped porous carbon from Chinese steamed bread flour and its catalytic application for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 290, p. 30–37, nov. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618319716>>.

OLIVEIRA, A. M.; BESWICK, R. R.; YAN, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 33, p. 100701, set. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211339821000332>>.

OLIVEIRA, V. L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; TREMLIOSI-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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613023608>>.

OMRANI, M.; GORIAUX, M.; LIU, Y.; MARTINET, S.; JEAN-SORO, L.; RUBAN, V. Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113477, fev. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749119331914>>.

ORECCHINI, F. The era of energy vectors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 14, p. 1951–1954, nov. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319906000620>>.

ORECCHINI, F.; D'ORAZIO, A.; VALITUTTI, V.; FIORI, C. Renewability of Energy Resources, Energy Vectors, and Energy Technologies for Mobility. In: KAUFFMAN, J.; LEE, K.-M. **Handbook of Sustainable Engineering**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 1043–1064.

OSAKI, T. Effect of sol–gel conditions on BET surface area, pore volume, mean pore radius, palladium dispersion, palladium particle size, and catalytic CO oxidation activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cryogels. **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 3, p. 697–711, 2018.

PAGLIARO, M. Properties, Applications, History, and Market. In: PAGLIARO, M. **Glycerol. The Renewable Platform Chemical**. 1st. ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2017. p. 1–21.

PAKRIEVA, E.; KOLOBOVA, E.; GERMAN, D.; STUCCHI, M.; VILLA, A.; PRATI, L.; CARABINEIRO, S. A. C.; BOGDANCHIKOVA, N.; CORBERÁN, V. C.; PESTRYAKOV, A. Glycerol oxidation over supported gold catalysts: The combined effect of au particle size and basicity of support. **Processes**, v. 8, n. 9, 2020.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, 2018.

PATTABIRAMAN, R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 153, n. 1–2, p. 9–20, maio 1997. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X96003274>>.

PAULA, J. De; NASCIMENTO, D.; LINARES, J. J. Electrochemical reforming of glycerol in alkaline PBI-based PEM reactor for hydrogen production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 41, n. Special Issue, p. 205–210, 2014.

- PCHELAROV, G.; UZUN, D.; VASSILEV, S.; RAZKAZOVA-VELKOVA, E.; DIMITROV, O.; TSANEV, A.; GIGOVA, A.; SHUKOVA, N.; PETROV, K. Electrocatalysts Based on Novel Carbon Forms for the Oxidation of Sulphite. **Catalysts**, v. 12, n. 1, 2022.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, S.; RILLO, N.; LÁZARO, M. J.; PASTOR, E. Pd catalysts supported onto nanostructured carbon materials for CO<sub>2</sub> valorization by electrochemical reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 83–95, 2015.
- PERIN, G.; JONES, P. R. Economic feasibility and long-term sustainability criteria on the path to enable a transition from fossil fuels to biofuels. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 57, p. 175–182, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166918301228>>.
- POPOVA, A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 361–365, 2017.
- PRABHU, P.; WAN, Y.; LEE, J. M. Electrochemical Conversion of Biomass Derived Products into High-Value Chemicals. **Matter**, v. 3, n. 4, p. 1162–1177, 2020.
- PROMRAKSA, A.; RAKMAK, N. Biochar production from palm oil mill residues and application of the biochar to adsorb carbon dioxide. **Heliyon**, v. 6, n. 5, p. e04019, maio 2020.
- PUECH; KANDARA; PAREDES; MOULIN; WEISS-HORTALA; KUNDU; RATEL-RAMOND; PLEWA; PELLENQ; MONTHIOUX. Analyzing the Raman Spectra of Graphenic Carbon Materials from Kerogens to Nanotubes: What Type of Information Can Be Extracted from Defect Bands? **C — Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 4, p. 69, 2019.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.
- RABBI, M. F.; POPP, J.; MÁTÉ, D.; KOVÁCS, S. Energy Security and Energy Transition to Achieve Carbon Neutrality. **Energies**, v. 15, n. 21, p. 8126–8143, 31 out. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/15/21/8126>>.
- RAFAÍDEEN, T.; NEHA, N.; KOUAMÉ, B. R. S.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electroreforming of Glucose and Xylose in Alkaline Medium at Carbon Supported Alloyed Pd<sub>3</sub>Au<sub>7</sub> Nanocatalysts: Effect of Aldose Concentration and Electrolysis Cell Voltage. **Clean Technologies**, v. 2, n. 2, p. 184–203, 2020.
- RAHIM, S. A. N. M.; LEE, C. S.; ABNISA, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. A. W.; COGNET, P.; PÉRÈS, Y. A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel **Science of the Total Environment** Elsevier B.V., 2020.
- RAHIMI, M.; ABBASPOUR-FARD, M. H.; ROHANI, A. Synergetic effect of N/O functional groups and microstructures of activated carbon on supercapacitor performance by machine learning. **Journal of Power Sources**, v. 521, 2022.
- RANGARAJAN, G.; YAN, N.; FARNOOD, R. High-performance photocatalysts for the selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 11, p. 2259–2293, 2020.
- REHMAN, A.; PARK, M.; PARK, S. J. Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials. **Coatings**, v. 9, n. 2, p. 1–21, 2019.
- REIMER, U.; LEHNERT, W.; HOLADE, Y.; KOKOH, B. **Irreversible losses in fuel cells** **Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research** Elsevier, 2018.
- RODRIGUES, E. G.; PEREIRA, M. F. R.; CHEN, X.; DELGADO, J. J.; ÓRFÃO, J. J. M. Influence of activated carbon surface chemistry on the activity of Au/AC catalysts in glycerol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 1, p. 119–127, 2011.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271–294, jul. 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868698000499>>.
- RULAND, W.; SMARSLY, B. X-ray scattering of non-graphitic carbon: An improved method of evaluation. **Journal of Applied Crystallography**, v. 35, n. 5, p. 624–633, 2002.
- SALETNIK, A.; SALETNIK, B.; PUCHALSKI, C. Overview of popular techniques of raman spectroscopy and their potential in the study of plant tissues. **Molecules**, v. 26, n. 6, 2021.
- SAPOUNTZI, F. M.; TSAMPAS, M. N.; FREDRIKSSON, H. O. A.; GRACIA, J. M.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Hydrogen from electrochemical reforming of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alcohols using proton conducting membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 10762–10774, abr. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917307772>>.
- SCHAUBEDER, J. B.; GUIZANI, C.; SELINGER, J.; MAUTNER, A.; HUMMEL, M.; SPIRK, S. Design of experiments as a tool to guide the preparation of tailor-made activated carbons. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2023.
- SCHEEPERS, F.; STÄHLER, M.; STÄHLER, A.; RAULS, E.; MÜLLER, M.; CARMO, M.; LEHNERT, W. Improving the Efficiency of PEM Electrolyzers through Membrane-Specific Pressure Optimization. **Energies**, v. 13, n. 3, p. 612, 1 fev. 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/13/3/612>>.
- SCHEEPERS, F.; STÄHLER, M.; STÄHLER, A.; RAULS, E.; MÜLLER, M.; CARMO, M.; LEHNERT, W. Temperature optimization for improving polymer electrolyte membrane-water electrolysis system efficiency. **Applied Energy**, v. 283, p. 116270, fev. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261920316603>>.
- SCHNEIDER, S.; BAJOHR, S.; GRAF, F.; KOLB, T. State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. **ChemBioEng**, v. 7, n. 5, p. 150–158, 2020.
- SCHÖNHERR, J.; BUCHHEIM, J. R.; SCHOLZ, P.; ADELHELM, P. Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials. **C**, v. 4, n. 2, p. 22, 2018.

- SELEPE, C. T.; GWEBU, S. S.; MATTHEWS, T.; MASHOLA, T. A.; SIKEYI, L. L.; ZIKHALI, M.; MBOKAZI, S. P.; MAKHUNGA, T. S.; ADEGOKE, K. A.; MAXAKATO, N. W. Electro-Catalytic Properties of Palladium and Palladium Alloy Electro-Catalysts Supported on Carbon Nanofibers for Electro-Oxidation of Methanol and Ethanol in Alkaline Medium. **Catalysts**, v. 12, n. 6, 2022.
- SHAHZAD, U.; GUPTA, M.; SHARMA, G. D.; RAO, A.; CHOPRA, R. Resolving energy poverty for social change: Research directions and agenda. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 181, p. 121777, ago. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040162522003018>>.
- SHAO, M.; ODELL, J. H.; CHOI, S. II; XIA, Y. Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 31, p. 46–48, 2013.
- SHIVA KUMAR, S.; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442–454, dez. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589299119300035>>.
- SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, nov. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352484722020625>>.
- SILVA, R. G. Da; NETO, S. A.; KOKOH, K. B.; ANDRADE, A. R. De. Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products. **Journal of Power Sources**, v. 351, p. 174–182, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317304081>>.
- 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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311003894>>.
- SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electrochemical valorisation of glycerol. **ChemSusChem**, v. 5, n. 11, p. 2106–24, nov. 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201200335>>. Acesso em: 15 jul. 2016.
- SINGH, S.; DATTA, J. Kinetic investigations and product analysis for optimizing platinum loading in direct ethanol fuel cell (DEFC) electrodes. **Ionics**, v. 17, n. 9, p. 785–798, 2011.
- SIVARAMAKRISHNAN, R.; SHANMUGAM, S.; SEKAR, M.; MATHIMANI, T.; INCHAROENSAKDI, A.; KIM, S.-H.; PARTHIBAN, A.; EDWIN GEO, V.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. Insights on biological hydrogen production routes and potential microorganisms for high hydrogen yield. **Fuel**, v. 291, p. 120136, maio 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121000120>>.
- SONG, Y.; CHEN, W.; ZHAO, C.; LI, S.; WEI, W.; SUN, Y. Metal-Free Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Ethanol. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 36, p. 10840–10844, 2017.
- SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648–654, ago. 2004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000400020&lng=pt&nrm=iso&tng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000400020&lng=pt&nrm=iso&tng=pt)>.
- SPREADBURY, C.; RODRIGUEZ, R.; MAZYCK, D. **Comparison Between FTIR and Boehm Titration for Activated Carbon Functional Group Quantification** *Journal of Undergraduate Research* [2017].
- STAFFELL, I.; SCAMMAN, D.; VELAZQUEZ ABAD, A.; BALCOMBE, P.; DODDS, P. E.; EKINS, P.; SHAH, N.; WARD, K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463–491, 2019.
- STOLF, R.; OLIVEIRA, A. P. R. de. The success of the Brazilian Alcohol Program (Proálcool) - a decade-by-decade brief history of ethanol in Brazil. **Engenharia Agrícola**, v. 40, n. 2, p. 243–248, abr. 2020. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-69162020000200243&tng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162020000200243&tng=en)>.
- SUN, Z.; DAI, L.; LAI, P.; SHEN, F.; SHEN, F.; ZHU, W. Air oxidation in surface engineering of biochar-based materials: a critical review. **Carbon Research**, v. 1, n. 1, p. 1–26, 2022.
- SURYANTO, B. H. R.; ZHAO, C. Surface-oxidized carbon black as a catalyst for the water oxidation and alcohol oxidation reactions. **Chemical Communications**, v. 52, n. 38, p. 6439–6442, 2016.
- TIBOR, S. T.; GRANDE, C. A. Industrial production of activated carbon using circular bioeconomy principles: Case study from a Romanian company. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 7, 2022.
- TIJJANI USMAN, I. M.; HO, Y.-C.; BALOO, L.; LAM, M.-K.; SUJARWO, W. A comprehensive review on the advances of bioproducts from biomass towards meeting net zero carbon emissions (NZCE). **Bioresource Technology**, v. 366, p. 128167, dez. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852422015000>>.
- TOGHYANI, S.; FAKHRADINI, S.; AFSHARI, E.; BANIASADI, E.; ABDOLLAHZADEH JAMALABADI, M. Y.; SAFDARI SHADLOO, M. Optimization of operating parameters of a polymer exchange membrane electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 13, p. 6403–6414, mar. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319919303453>>.
- TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 19, n. 1, p. 191–215, 2020.
- U.S. Department of Energy Hydrogen Program Plan**. Disponível em: <<https://www.hydrogen.energy.gov/>>. Acesso em: 1 jul. 2022.
- U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Annual Energy Outlook 2023**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2023\\_Narrative.pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2023_Narrative.pdf)>.
- UK hydrogen strategy**. Disponível em: <<https://www.gov.uk/government/publications/uk-hydrogen-strategy>>. Acesso em: 1 jul. 2022.

- UNGÁR, T.; GUBICZA, J.; RIBÁRIK, G.; PANTEA, C.; ZERDA, T. W. Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. **Carbon**, v. 40, n. 6, p. 929–937, 2002.
- VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ, I.; ZAMUDIO, E.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F. J.; GARCÍA-GÓMEZ, N. A.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; GUERRA-BALCÁZAR, M.; ARJONA, N. Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials. **Fuel**, v. 262, 2020.
- VIJAYAKUMAR, V.; NAM, S. Y. Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 70–86, fev. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X18305665>>.
- WALA, M.; SIMKA, W. Effect of Anode Material on Electrochemical Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols—A Review. **Molecules**, v. 26, n. 8, p. 2144, 9 abr. 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/26/8/2144>>.
- WANG, H.; GU, X.-K.; ZHENG, X.; PAN, H.; ZHU, J.; CHEN, S.; CAO, L.; LI, W.-X.; LU, J. **Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity**2019. Disponível em: <<https://www.science.org>>.
- WANG, J.; YU, L.; HU, L.; CHEN, G.; XIN, H.; FENG, X. Ambient ammonia synthesis via palladium-catalyzed electrohydrogenation of dinitrogen at low overpotential. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 2018.
- WANG, S.-Y.; MOON, S. H.; VANNICE, M. A. The effect of SMSI (strong metal-support interaction) behavior on CO adsorption and hydrogenation on Pd catalysts II. Kinetic behavior in the methanation reaction. **Journal of Catalysis**, v. 71, n. 1, p. 167–174, set. 1981. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951781902128>>.
- WARREN, B. E. X-ray diffraction in random layer lattices. **Physical Review**, v. 59, n. 9, p. 693–698, 1941.
- WISNIOWSKI, H.; ZHANG, Y. **Using Activated Carbon as a Precious Metal Catalyst Carrier**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/solid-state-synthesis/activated-carbon>>.
- XU, J.; LIU, J.; LING, P.; ZHANG, X.; XU, K.; HE, L.; WANG, Y.; SU, S.; HU, S.; XIANG, J. Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property. **Energy**, v. 202, p. 117644, 2020.
- XU, Y.; ZHANG, B. **Recent Advances in Electrochemical Hydrogen Production from Water Assisted by Alternative Oxidation Reactions**ChemElectroChemWiley-VCH Verlag, 2019.
- YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 13, 14 dez. 2012. Disponível em: <<https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-5-13>>.
- YANG, L.; LI, X.; CHEN, P.; HOU, Z. **Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution: A short review**Chinese Journal of Catalysis2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>>.
- YAO, S.; LI, G.; LIU, C.; XING, W. Enhanced catalytic performance of carbon supported palladium nanoparticles by in-situ synthesis for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 355–360, jun. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315002797>>.
- YAP, J.; MCLELLAN, B. A Historical Analysis of Hydrogen Economy Research, Development, and Expectations, 1972 to 2020. **Environments**, v. 10, n. 1, p. 11–32, 6 jan. 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3298/10/1/11>>.
- YUAN, C.; LIU, Z.; GU, W.; TENG, F.; HAO, W.; HUSSAIN, S. A.; JIANG, W. Hydrogen production performance of novel glycerin-based electrolytic cell. **Renewable Energy**, v. 167, p. 862–868, abr. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148120319273>>.
- ZAKARIA, K.; THIMMAPPA, R.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. Hydrogen generation by alcohol reforming in a tandem cell consisting of a coupled fuel cell and electrolyser. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 15, p. 8107–8117, mar. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319920302755>>.
- ZAKARIA, Z. Y.; JUSOH, M.; KADER, S. S.; IDRIS, S. S. Challenges & Opportunities on Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Chemicals. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 16, n. 3, p. 525–547, 2021.
- ZHANG, J.; LU, S.; XIANG, Y.; JIANG, S. P. Intrinsic Effect of Carbon Supports on the Activity and Stability of Precious Metal Based Catalysts for Electrocatalytic Alcohol Oxidation in Fuel Cells: A Review. **ChemSusChem**, v. 13, n. 10, p. 2484–2502, 22 maio 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202000048>>.
- ZHANG, J.; TERRONES, M.; PARK, C. R.; MUKHERJEE, R.; MONTHIOUX, M.; KORATKAR, N.; KIM, Y. S.; HURT, R.; FRACKOWIAK, E.; ENOKI, T.; CHEN, Y.; CHEN, Y.; BIANCO, A. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. **Carbon**, v. 98, p. 708–732, mar. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622315006818>>.
- ZHANG, J.; ZHANG, Q.; FENG, X. **Support and Interface Effects in Water-Splitting Electrocatalysts**Advanced MaterialsWiley-VCH Verlag, 2019.
- ZHANG, X. **Editorial overview: Green processes and technologies**Current Opinion in Green and Sustainable ChemistryElsevier B.V., 2020.
- ZHANG, Y. J.; XING, Z. J.; DUAN, Z. K.; LI, M.; WANG, Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. **Applied Surface Science**, v. 315, n. 1, p. 279–286, 2014.
- ZHAO, G.; FANG, C.; HU, J.; ZHANG, D. Platinum-Based Electrocatalysts for Direct Alcohol Fuel Cells: Enhanced Performances toward Alcohol Oxidation Reactions. **ChemPlusChem**, v. 86, n. 4, p. 574–586, 8 abr. 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.202000811>>.

ZHENG, D.; LI, J.; CI, S.; CAI, P.; DING, Y.; ZHANG, M.; WEN, Z. Three-birds-with-one-stone electrolysis for energy-efficiency production of gluconate and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, 2020.

ZHOU, W.; LI, M.; DING, O. L.; CHAN, S. H.; ZHANG, L.; XUE, Y. Pd particle size effects on oxygen electrochemical reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6433–6442, 2014.

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

ZHOU, Y.; SHEN, Y.; LUO, X. Optimizing the activity and selectivity of glycerol oxidation over core-shell electrocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 130–138, 2020.

ZICKLER, G. A.; SMARSLY, B.; GIERLINGER, N.; PETERLIK, H.; PARIS, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3239–3246, 2006.

## ANEXO A

Figura anexo 1 – Autovalores e variância dos Componentes Principais nos materiais sem funcionalização.

PC	Autovalores	% Variância
1	2,40876	60,219
2	0,92279	23,070
3	0,66845	16,711

Figura anexo 2 – Matriz de correlações entre os grupos funcionais e os componentes principais nos materiais sem funcionalização.

Grupos Funcionais	PC1	PC2	PC3
Alcalinos totais	0,7549	-0,0839	0,6504
Carboxílicos	-0,3884	0,8993	0,201
Lactônicos	-0,8511	-0,2672	0,4519
Fenólicos	0,9816	0,1887	-0,0289

Figura anexo 3 – Autovalores e variância dos Componentes principais nos materiais funcionalizados.

PC	Autovalores	% Variância
1	2,62816	65,70,4
2	0,81806	20,451
3	0,38268	9,567
4	0,17111	4,2776

Figura anexo 4 - Matriz de correlações entre os grupos funcionais superficiais e os componentes principais nos materiais funcionalizados.

Material	PC1	PC2	PC3	PC4
Alcalinos totais	0,84482	-0,20438	0,4823	-0,1091
Carboxílicos	-0,691	0,6677	0,23261	-0,1503
Lactônicos	-0,88454	-0,23835	0,30812	0,2566
Fenólicos	0,80903	0,52311	0,03192	0,2661

Figura anexo 5 - Espectros de infravermelho de CB (carbon black) sem funcionalização e série de funcionalização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CB A), HNO<sub>3</sub> (CB B), HCl (CB C) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CB D).

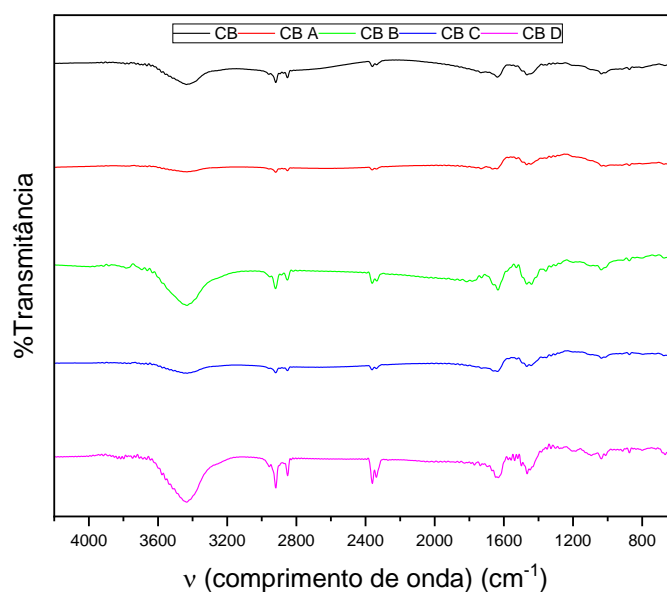


Figura anexo 6 - Espectros de infravermelho de CE-2 (Carvão Endocarpo) sem funcionalização e sua série de funcionalizações com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CE-2 A), HNO<sub>3</sub> (CE-2 B), HCl (CE-2 C) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CE-2 D).

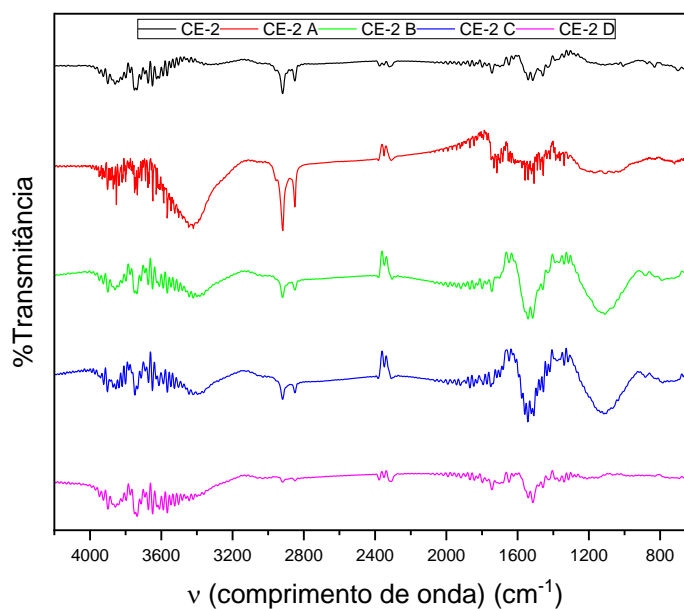
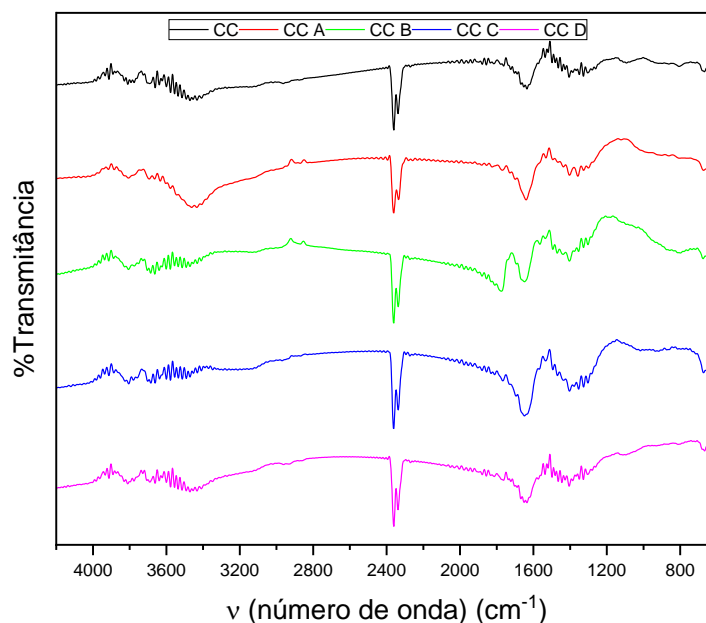


Figura anexo 7 - Espectros de infravermelho de CC (Carvão da Casca) sem funcionalização e sua série de funcionalizações com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CE-2 A), HNO<sub>3</sub> (CE-2 B), HCl (CE-2 C) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CE-2 D).



## ANEXO B

As porcentagens cristalina e amorfa dos materiais foram determinadas com base na intensidade das bandas de difração e no *background* dos difratogramas. Além do grau de cristalinidade e de amorfos ( $x_A$ ), os materiais foram avaliados quanto à distância interlamelar ( $d_{002}$ ), tamanho de cristalito ( $L_c$ ), diâmetro de cristalito ( $L_a$ ), número médio de camadas ( $N_{ave}$ ), aromaticidade ( $f_a$ ) e o índice estrutural ( $L_a/L_c$ ).

Tendo como base o plano de difração 002, foram obtidos parâmetros adicionais dos materiais, como distância do espaço interlamelar ( $d_{002}$ ), número médio de camadas grafênica ( $N_{avg}$ ) e o tamanho do cristalito ( $L_c$ ). O diâmetro de cristalito ( $L_a$ ) foi obtido a partir do plano 100. As equações 3 a 7 permitem estimar a distância interlamelar ( $d_{002}$ ), número médio de camadas grafênicas ( $N_{avg}$ ), tamanho de cristalito ( $L_c$ ) e diâmetro de cristalito ( $L_a$ ) foram obtidos pelas seguintes expressões:~

Equação 3. Estimação da distância interplanar

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2 * \text{seno}(\theta_{002})}$$

Equação 4. Estimação do número médio de camadas grafênicas

$$N_{avg} = \frac{L_c}{d_{002}}$$

Equação 5. Tamanho médio do cristalito

$$L_c = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta_{002} \cdot \cos\theta_{002}}$$

Equação 6. Diâmetro de cristalito

$$L_a = \frac{1,84 \cdot \lambda}{\beta_{100} \cdot \cos\theta_{100}}$$

O delineamento inteiramente casualizado buscou obter diferenças da funcionalização para o mesmo suporte catalítico. A ANOVA apresentada na Tabela anexo 1 avaliou a existência de diferença estatisticamente significativa ao nível de significância de 0.05 considerando a funcionalização do suporte relativamente ao tamanho médio de cristalitos.

Tabela anexo 1 - ANOVA para comparação dos tamanhos médios dos cristalitos suportados em CB.

	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Prob>F
<b>Intercept</b>	489,1202	1	489,1202	51250,6993	1,95E-05
<b>Error</b>	0,0191	2	0,0095		

A Tabela anexo 2 indica haver diferença entre as médias dos tratamentos, motivo pelo qual foi realizado o teste de Tukey para descrição relativa dessas diferenças.

Tabela anexo 2 - Teste de Tukey para evidenciar o tamanho médio de cristalitos dos catalisadores em função da funcionalização realizada no suporte CB.

	Média	Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
<b>CB</b>	7,572	A			
<b>CB-A</b>	6,098		B		
<b>CB-D</b>	6,000		B		
<b>CB-B</b>	4,972			C	
<b>CB-C</b>	3,910				D

As Tabela anexo 3, Tabela anexo 4 e Tabela anexo 5 apontam diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos tamanhos médios de cristalitos presentes na fase ativa suportada em CE-1, CE-2 e CC, respectivamente. De forma similar, as Tabela anexo 6, Tabela anexo 7 e Tabela anexo 8 apresentam os correspondentes testes de Tukey para ordenamento do tamanho de cristalito e comparações do tamanho estatisticamente significativos ao nível de 0.05.

Tabela anexo 3 - ANOVA para comparação dos tamanhos médios dos cristálitos suportados em CE-1.

	<b>Sum of Squares</b>	<b>DF</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Intercept</b>	401,6733	1	401,6733	20940,9713	4,78E-05
<b>Error</b>	0,0384	2	0,0192		

Tabela anexo 4 - ANOVA para comparação dos tamanhos médios dos cristálitos suportados em CE-2.

	<b>Sum of Squares</b>	<b>DF</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Intercept</b>	431,4996	1	431,4996	12962,9502	7,71E-05
<b>Error</b>	0,0666	2	0,0333		

Tabela anexo 5 - ANOVA para comparação dos tamanhos médios dos cristálitos suportados em CC.

	<b>Sum of Squares</b>	<b>DF</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Intercept</b>	486,7843	1	486,7843	97837,5932	1,02E-05
<b>Error</b>	0,01	2	0,005		

Tabela anexo 6 - Teste de Tukey para evidenciar o tamanho médio de cristálitos dos catalisadores em função da funcionalização realizada no suporte CE-1.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
<b>CE-1 D</b>	7,954	A			
<b>CE-1 B</b>	6,765		B		
<b>CE-1 C</b>	4,531			C	
<b>CE-1 A</b>	3,893				D

Tabela anexo 7 - Teste de Tukey para evidenciar o tamanho médio de cristálitos dos catalisadores em função da funcionalização realizada no suporte CE-2.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
CE-2 C	6,225	A	
CE-2 A	6,005	A	B
CE-2 B	5,929	A	B
CE-2 D	5,828		B

Tabela anexo 8 - Teste de Tukey para evidenciar o tamanho médio de cristálitos dos catalisadores em função da funcionalização realizada no suporte CC.

	<b>Média</b>	<b>Grupos</b>	<b>Grupos</b>
CC-C	7,037	A	
CC-A	6,347		B
CC-B	6,061		B
CC-D	6,032		B

## ANEXO C

A Figura anexo 8, Figura anexo 9 e a Figura anexo 10 apresentam os difratogramas dos catalisadores suportados em CE-1, CE-2 e CC.

Figura anexo 8 – Difratogramas dos catalisadores suportados em CE-1 funcionalizados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A),  $\text{HNO}_3$  (B),  $\text{HCl}$  (C) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (D), respectivamente.

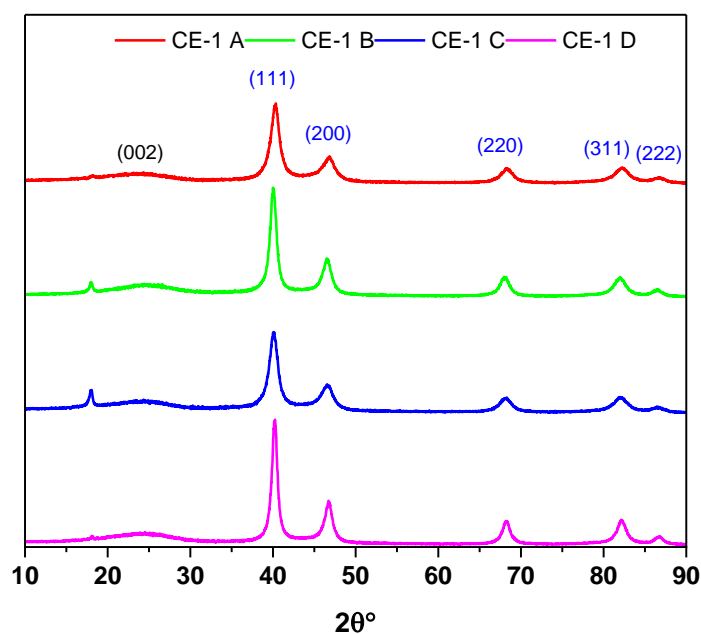


Figura anexo 9 – Difratogramas obtidos dos catalisadores suportados em CE-2 funcionalizados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A),  $\text{HNO}_3$  (B),  $\text{HCl}$  (C) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (D), respectivamente.

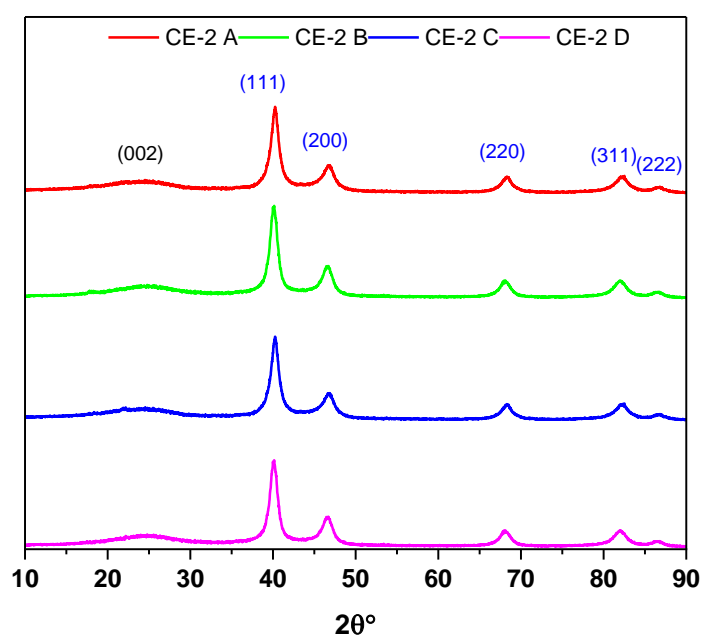
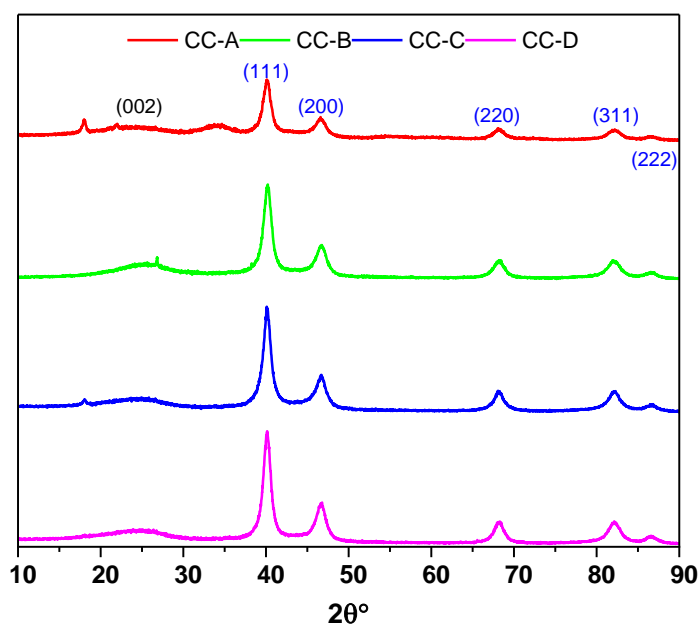


Figura anexo 10 Difratogramas obtidos dos catalisadores suportados em C funcionalizados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A), HNO<sub>3</sub> (B), HCl (C) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (D), respectivamente



O tamanho médio de cristalito foi calculado pela análise do pico Pd (200) usando a equação Debye-Scherrer () usando 0.9 como fator de forma,  $\lambda$  como comprimento de onda do raio-x de análise,  $\beta$  sendo a largura a meia-altura em radianos e  $\theta$  como ângulo de reflexão (radianos) (SELEPE *et al.*, 2022).

Equação 1 – Equação de Debye-Scherrer

$$D(\text{nm}) = \frac{0.9 * \lambda}{\beta * \cos(\theta)}$$

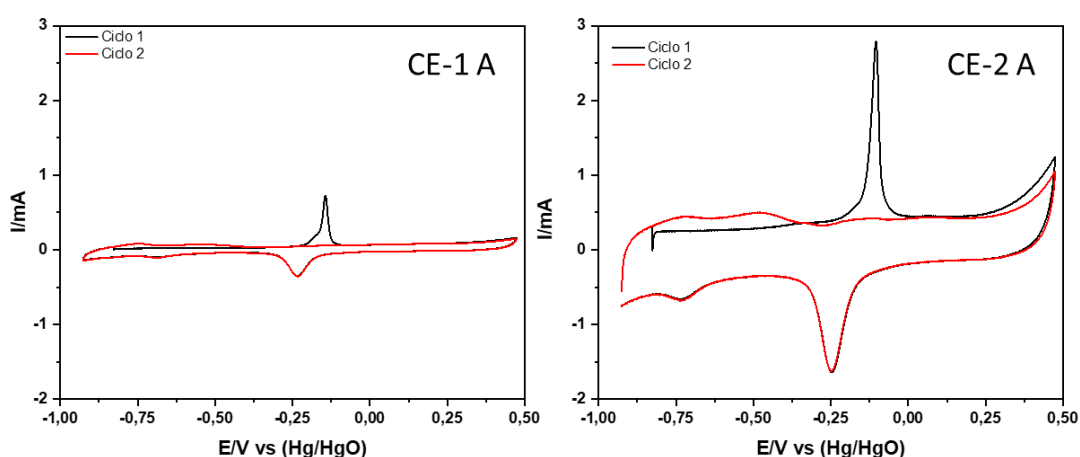
A determinação da área eletroquimicamente ativa dos catalisadores consistiu na aplicação do método descrito no item 3.2.3 nos dados obtidos. O procedimento consistiu na obtenção de dois voltamogramas na janela de trabalho especificada a partir dos quais obteve-se a carga de oxidação decorrente do monóxido de carbono quimiossorvido na fase ativa do catalisador. A carga foi determinada pela área obtida da correspondente oxidação entre os voltamogramas da primeira e segunda varreduras. O cálculo foi realizado conforme a Equação 2 mediante obtenção da carga experimental (Q) obtida do pico de oxidação do CO, velocidade de varredura e da densidade específica do paládio ( $Q_{Pd}$ ).

Equação 2 - Cálculo da ECSA.

$$ECSA (cm^2/g) = \frac{Q/v_{varredura}}{Q_{Pd}}$$

A figura apresenta dados experimentais de aplicação da técnica de stripping de CO para CE-1 A e CE-2 A, respectivamente. Na Figura anexo 11 observam-se os dados experimentais obtidos dos catalisadores CE-1 A e CE-2 A exibindo o pico de oxidação do CO a CO<sub>2</sub>.

Figura anexo 11 - Voltamogramas do 1º e 2º ciclos obtidos dos catalisadores CE-1 A e CE-2 A pela aplicação da técnica de Stripping de CO.



A figura apresenta a caracterização eletroquímica dos catalisadores suportados em CE-1.

Figura anexo 12 - Caracterização eletroquímica dos catalisadores de paládio suportados em CE-1 funcionalizado em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dados normalizados pela massa de carga metálica e por área eletroquimicamente ativa (ECSA), respectivamente.

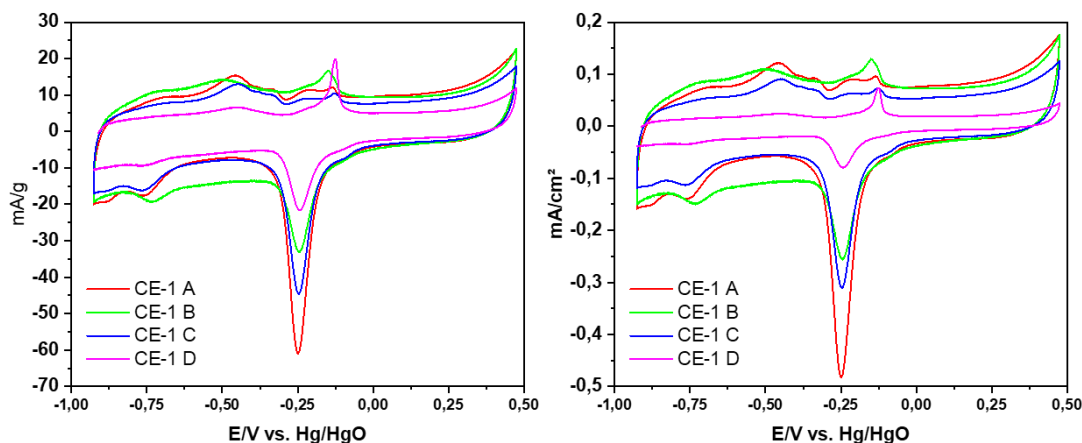


Figura anexo 13 - Caracterização eletroquímica dos catalisadores de paládio suportados em CE-2 funcionalizado em  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  e  $H_2O_2$ . Dados normalizados pela massa de carga metálica e por área eletroquimicamente ativa (ECSA), respectivamente.

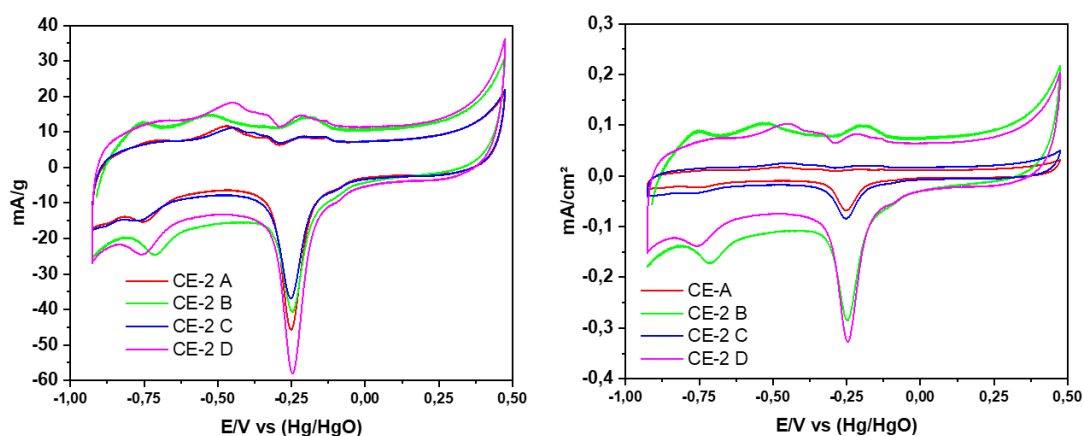
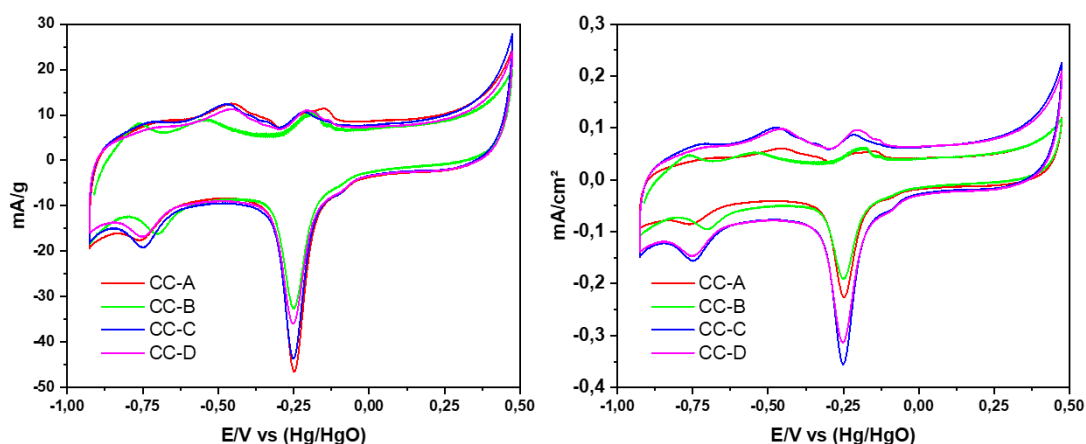


Figura anexo 14 - Caracterização eletroquímica dos catalisadores de paládio suportados em CC funcionalizado em  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  e  $H_2O_2$ . Dados normalizados pela massa de carga metálica e por área eletroquimicamente ativa (ECSA), respectivamente.



A Tabela anexo 9, Tabela anexo 10, Tabela anexo 11 e Tabela anexo 12 apresentam os testes de ANOVA realizados para os catalisadores CB, CE-1, CE-2 e CC, respectivamente.

Tabela anexo 9 - Teste ANOVA para os catalisadores produzidos em CB sem funcionalizar e funcionalizados (CB-A, CB-B, CB-C e CB-D).

	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Prob>F
Intercept	201,2607	1	201,2607	283,7576	0,0035
Error	1,4185	2	0,7093		

Tabela anexo 10 - Teste ANOVA para os catalisadores produzidos em CE-1 sem funcionalizar e funcionalizados (CE-1A, CE-1B, CE-1C e CE-1D).

	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Prob>F
Intercept	101,0238	1	101,0238	193,1132	0,0051

<b>Error</b>	1,0463	2	0,5231
--------------	--------	---	--------

Tabela anexo 11 - Teste ANOVA para os catalisadores produzidos em CE-2 sem funcionalizar e funcionalizados (CE-2A, CE-2B, CE-2C e CE-2D).

	<b>Sum of Squares</b>	<b>DF</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Intercept</b>	44,0105	1	44,0105	228,0376	0,0044
<b>Error</b>	0,386	2	0,193		

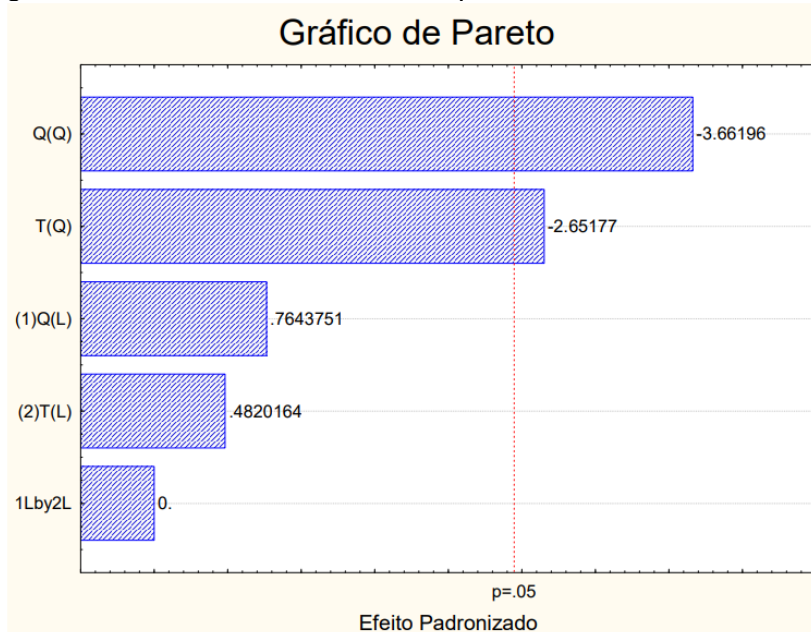
Tabela anexo 12 - Teste ANOVA para os catalisadores produzidos em CC sem funcionalizar e funcionalizados (CC-A, CC-B, CC-C e CC-D).

	<b>Sum of Squares</b>	<b>DF</b>	<b>Mean Square</b>	<b>F</b>	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Intercept</b>	109,0803	1	109,0803	141,0637	0,007
<b>Error</b>	1,5465	2	0,7733		

## ANEXO D

O modelo de ajuste obtido na otimização apresentou um ponto crítico de máximo a 62,3°C e 11 rpm na superfície de resposta. O modelo explica 83,92% da variação dos dados sendo que os efeitos quadráticos de rotação e temperatura foram estatisticamente significativos ao nível de significância de 0.05. A Figura anexo 15 apresenta o gráfico de Pareto para os efeitos do modelo obtido.

Figura anexo 15 - Gráfico de Pareto para os efeitos do modelo obtido.



O modelo completo de ajuste aos dados experimentais do DCCR realizado está apresentado pela Equação 3.

Equação 3 - Polinômio completo de ajuste aos dados experimentais.

$$V_{H_2}(mL) = 118,00 + 0,677 \cdot Q + 0,427 \cdot T - 7,250 \cdot Q^2 - 6,250 \cdot T^2$$

A Tabela anexo 13 apresenta os efeitos e os coeficientes do modelo completo de DCCR para o nível de significância estatística dos parâmetros de 0.05.

Tabela anexo 13 - Tabela de efeitos e coeficientes do modelo completo de DCCR.

Efeito	Std Er	t(6)	p	Coef.	Std. Er.	-95%	+95%
--------	--------	------	---	-------	----------	------	------

<b>Fator</b>	118,00	1,988	59,347	0,000000	118,00	1,988	113,1348	122,8652
<b>Q</b>	1,353	2,812	0,481	0,647304	0,6768	1,406	-2,7634	4,1170
<b>Q<sup>2</sup></b>	-14,50	3,144	-4,612	0,003645	-7,250	1,572	-11,0962	-3,4038
<b>T</b>	-0,853	2,811	0,304	0,771718	0,4268	1,405	-3,0134	3,8670
<b>T<sup>2</sup></b>	-12,50	3,414	-3,976	0,007315	-6,250	1,572	-10,0962	-2,4038
<b>T x Q</b>	0,000	3,976	0,000	1,000000	0,0000	1,989	-4,8652	4,8652

R<sup>2</sup>=0,83919 e R<sup>2</sup> ajustado= 0,84118.

O refino do modelo completo, pela retirada de coeficientes com base no p-valor da tabela anexo-13, visando melhorar o ajuste dos dados com a retirada de fatores estatisticamente não significantes ao nível de 0.05 resultou num modelo de melhor ajuste (R<sup>2</sup>=0,83051 e R<sup>2</sup>ajustado= 0,84118) e representado pela Equação 4 cujos efeitos estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Equação 4 - Polinômio do modelo refinado de ajuste dos dados experimentais de DCCR.

$$V_{H_2}(mL) = 118,00 - 7,250 \cdot Q^2 - 6,250 \cdot T^2$$

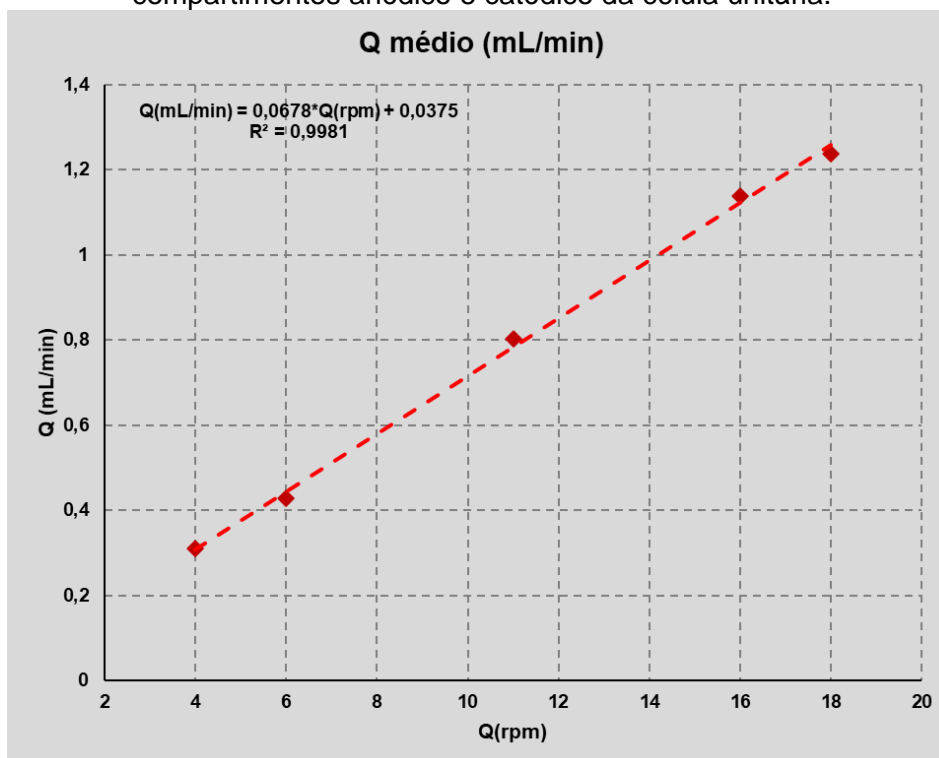
Tabela anexo 14 - Parâmetros de ajuste do modelo refinado de DCCR.

	Efeito	Std Er	t(6)	p	Coef.	Std. Coef. Er.	-95%	+95%
<b>Fator</b>	118,00	1,667	70,800	0,000000	118,00	1,667	114,2297	121,7703
<b>Q<sup>2</sup></b>	-14,50	2,635	-5,023	0,000379	-7,250	1,317	-10,2307	-4,2693
<b>T<sup>2</sup></b>	-12,50	2,635	-4,743	0,001054	-6,250	1,317	-9,2307	-3,2693

Os dados de ajuste da rotação da bomba peristáltica com a correspondente vazão volumétrica estão indicados na

Figura anexo 16. Com base no modelo de ajuste dos dados de rotação da bomba peristáltica Q(rpm) e da vazão volumétrica Q(mL/min), o ponto crítico de máxima produção de hidrogênio ocorreu na vazão de 0,783 mL.min<sup>-1</sup>.

Figura anexo 16 - Dados de ajuste da rotação da bomba com a vazão para os compartimentos anódico e catódico da célula unitária.



Análise de ANOVA com repetição para avaliação das médias de desempenho dos catalisadores na alimentação em modos reciclo e contínuo.

Tabela anexo 15 - Análise de ANOVA com repetição para comparação dos desempenhos médios dos catalisadores em modo reciclo e modo contínuo.

Modo de Alimentação		Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	Prob>F
Reciclo	Intercepto	5,6447	1	5,6447	18769,4902	5,33E-05
	Erro	6,01E-04	2	3,01E-04		
Contínuo	Intercepto	9,1478	1	9,1478	15872,2993	6,30E-05
	Erro	0,0012	2	5,76E-04		