

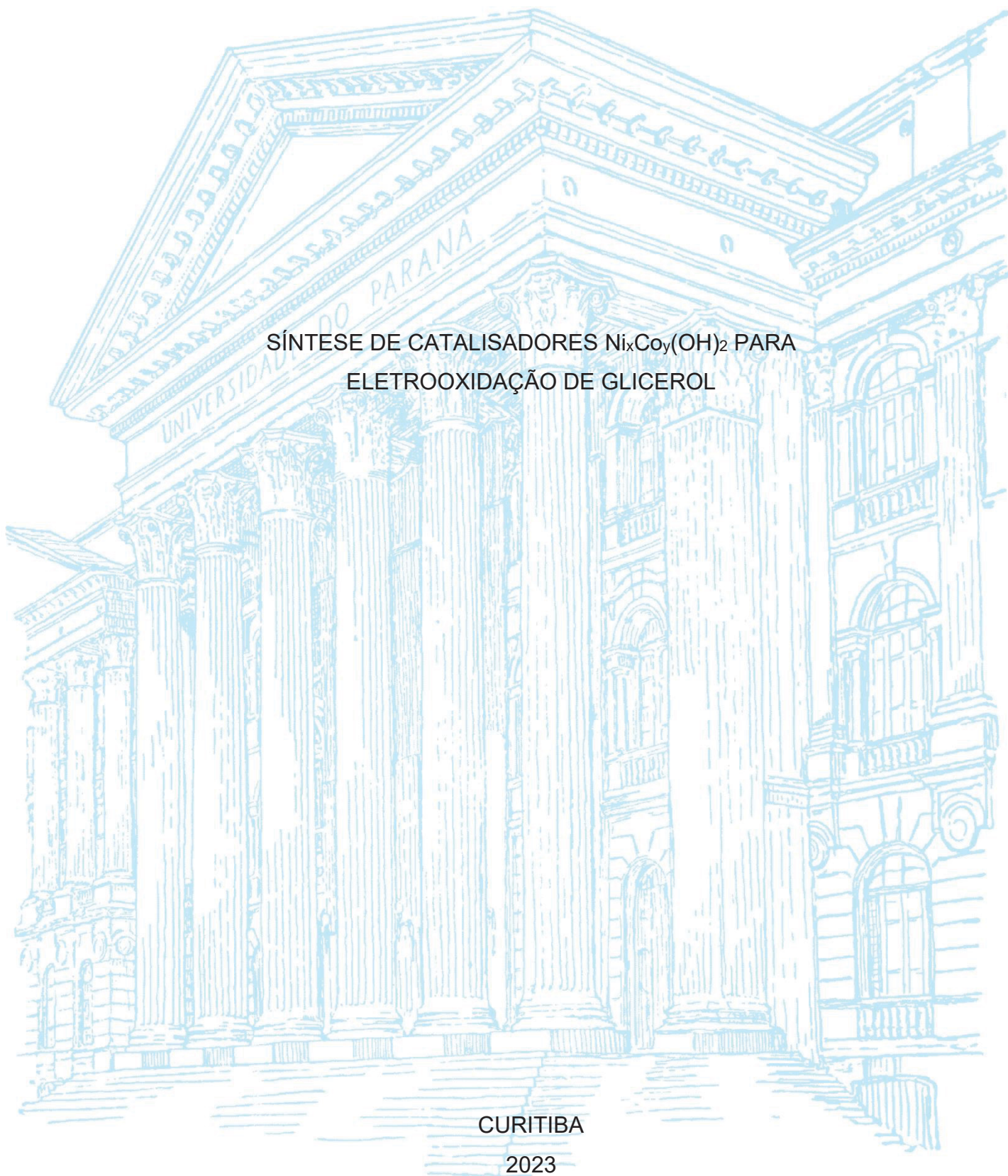
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JONAS MASSANEIRO

SÍNTESE DE CATALISADORES $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ PARA
ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL

CURITIBA

2023



JONAS MASSANEIRO

SÍNTESE DE CATALISADORES $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ PARA
ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Massaneiro, Jonas

Síntese de catalisadores $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ para eletrooxidação de glicerol /
Jonas Massaneiro. – Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata

1. Eletrocatalise. 2. Glicerol. 3. Catalisadores. 4. Cromatografia. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JONAS MASSANEIRO** intitulada: **Síntese de catalisadores $Ni_xCo_y(OH)_2$ para eletrooxidação de glicerol**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Agosto de 2023.

Assinatura Eletrônica

24/08/2023 17:35:44.0

MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

24/08/2023 16:13:16.0

BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

24/08/2023 17:45:49.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo o apoio e ânimo que me deram durante todos estes anos de estudos, sempre me incentivando a dar o melhor de mim nos desafios da vida. Quero agradecer à minha namorada Giovana por estar sempre ao meu lado em todas as horas, apesar da distância, sempre foi um apoio importante para mim.

Ao meu orientador, o professor Marcio Vidotti, por ter me aceitado como aluno e por ter me guiado nos difíceis caminhos da eletroquímica, me ensinando com paciência.

Aos professores da minha banca, professores Bruno e Marcos Corazza, e ao professor Luiz Ramos pela contribuição e avaliação que ajudaram muito meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, que ajudaram nos meus experimentos e dúvidas. Sempre pude contar com pessoas muito esforçadas ao meu redor que me incentivaram a trabalhar.

Aos meus antigos professores e colegas de graduação, que foram importantes no meu caminho e sempre serão lembrados com carinho.

À Universidade Federal do Paraná e aos funcionários do programa de pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e suporte fornecido. Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR (CME – UFPR), pelas imagens de MEV.

À Fundação Araucária pela bolsa concedida e também a todos os órgãos de fomento à pesquisa científica.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação.

A Deus por essa nova conquista.

*“As situações que nos fazem crescer de verdade
são precisamente aquelas que não dominamos.”*

(Jacques Philippe)

RESUMO

Visando agregar valor ao glicerol, o presente trabalho estuda a eletrooxidação e identifica os produtos gerados por este processo. Para isso, foi proposta a síntese de um catalisador composto por níquel e cobalto eletrodepositado sobre um eletrodo de grafite sólido. Os eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ foram caracterizados por técnicas de microscopia e infravermelho para identificar a morfologia e estrutura do catalisador. As proporções de Ni e Co foram quantificadas por análise de espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES) e comparadas com os valores teóricos calculados pela lei de Faraday. A deposição do metal no eletrodo e sua atividade eletrocatalítica foram verificadas por meio de técnicas de voltametria cíclica. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pela técnica do eletrodo de disco rotatório (RDE), que resultou em um número entre 8 e 11 elétrons transferidos na reação catalítica, indicando oxidação parcial na superfície do eletrodo. Para identificar os produtos do processo, foi realizada análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). Os principais produtos obtidos foram ácido glicólico, ácido oxálico, ácido pirúvico, ácido maleico, dietilenoglicol e etilenoglicol. As diferentes proporções para cada eletrodo foram devidas à rota de oxidação que Ni ou Co induzem a reação. O eletrodo com a liga $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ foi o que obteve a maior conversão de glicerol após 4 h de reação, cerca de 99,8% com um custo de 0,0171 R\$/mol de glicerol consumido.

Palavras-chave: Eletrocatalise. Glicerol. Catalisador Ni-Co. CG-MS.

ABSTRACT

In order to add value to glycerol, the present work studies electrooxidation and identifies the products generated by this process. For this, the synthesis of a catalyst composed of nickel and cobalt electrodeposited on a solid graphite electrode was proposed. The $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ modified electrodes were characterized by microscopic and infrared techniques to identify the morphology and structure of the catalyst. The proportions of Ni and Co were quantified by analysis of atomic emission spectroscopy (ICP-OES) and compared with the theoretical values calculated from Faraday's Law. The metal deposition on the electrode and its electrocatalytic activity were verified using cyclic voltammetry techniques. Kinetic parameters were obtained using the rotating disc electrode (RDE) technique, which resulted in a number between 8 and 11 of electrons transferred in the catalytic reaction, indicating partial oxidation on the electrode surface. To identify the process products, gas chromatography-mass spectrometry analysis (GC-MS) was performed. The main products obtained were glycolic acid, oxalic acid, pyruvic acid, maleic acid, diethylene glycol and ethylene glycol. The different proportions for each electrode were due to the oxidation route that Ni or Co induce the reaction. The electrode with the $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ alloy was the one that obtained the highest glycerol conversion after 4 h of reaction, around 99.8% at a cost of 0,0171 R\$/mol of glycerol consumed.

Keywords: Electrocatalysis. Glycerol. Ni-Co Catalyst. GC-MS.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Número de publicações sobre eletrooxidação de glicerol nas últimas duas décadas, a pesquisa foi realizada usando a palavra-chave “ <i>glycerol electrooxidation</i> ” no site <i>Web of Science</i>	18
FIGURA 2 – Tabela periódica destacando metais e óxidos metálicos para catálise do glicerol.....	21
FIGURA 3 – Principal rota de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais com metanol por catálise com KOH.	24
FIGURA 4 – Principais processos de conversão catalítica de glicerol.	25
FIGURA 5 – Reação de eletrocatalise de glicerol comparada com o processo de oxidação térmica.	27
FIGURA 6 – Reatores eletroquímicos do tipo célula de combustível com fluxo contínuo (a) e do tipo semi-célula eletroquímica de bancada com fluxo contínuo (b).....	30
FIGURA 7 – Voltametria cíclica da malha de aço e do grafite antes (a) e depois (b) da adição de glicerol ($0,0038 \text{ mol L}^{-1}$) (intervalo de 0,2 a 0,75 V, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}), sem a presença de catalisador. Eletrólito de suporte: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	39
FIGURA 8 – Cronoamperometria de eletrodeposição de Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 em grafite e malha de aço (potencial aplicado -1,2 V, durante 60 s).	40
FIGURA 9 – Voltametria cíclica do eletrodo modificado com Ni(OH)_2 (a) e Co(OH)_2 (b) (intervalo de -0,2 a 0,7 V, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	41
FIGURA 10 – Voltametria cíclica do eletrodo modificado com Ni(OH)_2 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ e Co(OH)_2 (intervalo de -0,2 a 0,55 V, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	43
FIGURA 11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos eletrodos de grafite sem catalisador (a) e com Ni(OH)_2 (b), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (c) e Co(OH)_2 (d). (Escala: $2 \mu\text{m}$).....	44
FIGURA 12 – Resultados de FT-IR do eletrodo sem catalisador e com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$. (Pastilha de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} , intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1}).....	46

FIGURA 13 – Comparação entre a quantidade de Ni e Co experimental obtida por ICP-OES e a teórica calculada pela lei de Faraday.	47
FIGURA 14 – Voltametria cíclica com eletrodo de Ni(OH)_2 (a), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (b) e Co(OH)_2 (c) antes e depois da adição de glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Cronoamperometria dos eletrodos com glicerol durante 30 min (d) (intervalo de -0,2 a 0,7 V para VC e 0,45 V para cronoamperometria, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	49
FIGURA 15 – Teste de variação de concentrações de glicerol com eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ por VC (a) e cronoamperometria (b). Teste de variação de temperatura com eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ por VC sem (c) e com (d) glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) (intervalo de -0,2 a 0,6 V para VC e 0,45 V para cronoamperometria, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	51
FIGURA 16 – Teste de estabilidade com eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ por VC sem (a) e com (b) glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Cronoamperometria do eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ com glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) durante 4 h (c) e gráfico da equação de Galus para obter a constante de reação eletroquímica (d) (intervalo de -0,2 a 0,6 V para VC e 0,45 V para cronoamperometria, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	53
FIGURA 17 – Voltamogramas lineares realizados em diferentes condições de rotação dos eletrodos com Ni(OH)_2 (a), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (b) e Co(OH)_2 (c) com glicerol (2 mmol L^{-1}), (intervalo de -0,2 a 0,9 V, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}). Eletrólito suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Gráfico de Koutecky-Levich obtido a partir dos dados dos eletrodos com Ni(OH)_2 e $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (d).	56
FIGURA 18 – Cromatogramas obtidos por CG-MS antes (a) e depois de 1 h de eletrooxidação do glicerol com os eletrodos modificados com Ni(OH)_2 (b), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (c) e Co(OH)_2 (d). Eletrólito suporte $\text{NaOH } (0,5 \text{ mol L}^{-1})$ e adição de Glicerol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	58
FIGURA 19 – Rotas da eletrooxidação de glicerol por eletrodo de grafite modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ em meio alcalino.	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Comparação entre técnicas de síntese de catalisadores.	19
TABELA 2 – Estudos de oxidação térmica e eletrocatalítica de glicerol com catalisadores metálicos.	26
TABELA 3 – Valor e aplicação industrial dos produtos da catálise de glicerol.	28
TABELA 4 – Comparação entre técnicas de síntese de catalisadores.	31
TABELA 5 – Condições cromatográficas da análise de CG-MS deste trabalho.	37
TABELA 6 – Comparação da constante de reação eletroquímica do grafite sólido e do eletrodo modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	54
TABELA 7 – Proporções dos produtos identificados por CG-MS para cada eletrodo, obtidas por cálculo de área do pico de cada produto em relação a área total dos produtos.	60
TABELA 8 – Rendimento acadêmico.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	- Área geométrica do eletrodo
BSTFA	- N, O-Bis-(trimetilsilil) trifluoroacetamida
C ₀	- Concentração inicial do substrato
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica
CVD	- Deposição de vapor químico
D ₀	- Coeficiente de difusão do glicerol no eletrólito
E	- Equivalente grama da substância formada
EDR	- Eletrodo de disco rotatório
F	- Constante de Faraday
FT-IR	- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
CG-MS	- Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
GLY	- Glicerol
GPMin	- Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfaces
ICP-OES	- Espectroscopia de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido
I _E	- Corrente elétrica na presença do eletrólito
I _R	- Corrente elétrica na presença do eletrólito e do substrato
k	- Constante de reação catalítica
k'	- Constante de proporcionalidade igual a E/F
k _T	- Constante catalítica de transferência heterogênea
m	- Massa da substância formada por eletrólise
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MSTFA	- N-Metil-(trimetilsilil) trifluoroacetamida
n	- Número de elétrons envolvidos na reação
Q	- Carga elétrica
SCI	- <i>Scientific-Citation-Indexed</i>
t	- Tempo de reação
TMCS	- Trimetilclorosilano
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
v	- Viscosidade cinemática
VC e VL	- Voltametria cíclica e Voltametria linear
w	- Velocidade angular de rotação do eletrodo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO LITERÁRIA.....	17
3.1 SÍNTESE DE CATALISADORES $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	17
3.1.1 Catálise heterogênea	17
3.1.2 Síntese de catalisadores	18
3.1.3 Catalisadores baseados em metais não-nobres	20
3.1.4 Eletrocatalise com eletrodo modificado de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	22
3.2 ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL	23
3.2.1 Glicerol	23
3.2.2 Eletrooxidação.....	24
3.2.3 Produtos da oxidação de glicerol	27
3.2.4 Engenharia e reatores de bancada	29
3.2.5 Processos de separação dos produtos	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	33
4.3 CARATERIZAÇÃO POR MEV, FT-IR E ICP-OES	34
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E OXIDAÇÃO DO GLICEROL	35
4.5 CG-MS DOS PRODUTOS GERADOS.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	39
5.1.1 Teste eletroquímico dos suportes	39
5.1.2 Teste de tempo de deposição e de proporções de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$	41
5.2 CARATERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	44
5.3 ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL	48
5.3.1 Teste de variação de concentração e de temperatura	50
5.3.2 Teste de estabilidade	52
5.4 ESTUDO DE PARÂMETROS CINÉTICOS COM EDR	55
5.5 ESTUDO DOS PRODUTOS POR CG-MS.....	57

5.6 ESTIMATIVA DE CUSTO.....	62
CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS.....	65
APÊNDICE 1 – DISCIPLINAS E TESTES	79
APÊNDICE 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	80

1 INTRODUÇÃO

A sociedade e o meio ambiente exigem o uso de novas opções energéticas que substituam o petróleo e as matérias-primas não renováveis. Diante deste desafio, a química e a engenharia propõem processos eficientes que buscam aproveitar totalmente os insumos disponíveis. A indústria do biodiesel tem um enorme potencial a ser desenvolvido, tanto no aprimoramento das reações de transesterificação como no aproveitamento dos coprodutos obtidos. Usando como matéria prima óleos vegetais e animais, o que reduz a pegada de carbono, a reação de síntese gera aproximadamente 90% de combustível e 10% de glicerol em proporção estequiométrica (AHMAD et al., 2021; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A oferta de glicerol no mercado internacional tem crescido constantemente nos últimos 20 anos, especialmente no cenário brasileiro devido às políticas de incremento de biodiesel na porcentagem de diesel comercial. Este aumento derrubou o preço do glicerol, comercialmente vendido com o nome de glicerina com proporções diferentes de contaminantes, possibilitando novos estudos sobre a síntese de produtos químicos através da gliceroquímica. Dada a versatilidade e baixa toxicidade deste material, surge um leque de novos processos químicos, sendo possível o uso em células de combustíveis no lugar do metanol e do etanol, devido ao maior número de elétrons disponíveis para reação (JIANG et al., 2015; LI; HARRINGTON, 2021; MOU et al., 2022).

O glicerol apresenta diversos usos na indústria como umectante em cosméticos, aditivo em alimentos e monômero em síntese de plásticos. Mas pode ser usado também como matéria prima para produzir ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos de maior valor agregado como o ácido glicólico, cujo preço de mercado é várias vezes maior que o glicerol. Dentre as reações com glicerol, a oxidação tem papel de destaque, dado que gera produtos como ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, gliceraldeído, ácido mesoxálico, entre outros. Alguns possuem aplicações em medicamentos, na indústria de alimentos, na química fina e na síntese de polímeros e materiais compósitos (AZIZ et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2013).

A reação de oxidação do glicerol ocorre espontaneamente a uma velocidade lenta. Para possibilitar seu uso na indústria é necessário mudar as condições de operação, além de buscar catalisadores eficientes. Vários estudos tem sido desenvolvidos sobre catalisadores à base de metais nobres com alta taxa de

conversão (GIL et al., 2011a; MING et al., 2023). Porém são materiais caros e de rápida desativação por parte do monóxido de carbono (CO) e do dióxido de carbono (CO₂) gerado na reação (PIRZADI; MESHKANI, 2022). Buscando superar este obstáculo, alguns autores propõem uso de ligas entre metais nobres e metais não nobres, e entre dois ou mais metais não nobres. Os resultados da literatura sobre as ligas foram satisfatórios e se apresentam como alternativa com melhor custo-benefício (YAN et al., 2020). Especialmente materiais baseados em níquel (Ni) e cobalto (Co), dada a eficiência do hidróxido de Ni (Ni(OH)₂) na oxidação de álcoois e a atividade do hidróxido de Co (Co(OH)₂) que impede a inativação do catalisador por adsorção de CO e CO₂, e possui maior condutividade elétrica comparado com o Ni (ANDREU et al., 2022; CYCHY et al., 2021; HABIBI; DELNAVAZ, 2016).

Poucos estudos unem o uso de catalisadores bimetálicos baseados em ligas Ni-Co com a eletrooxidação de glicerol. A eletrocatalise é uma área de pesquisa que estuda condições de operações mais favoráveis com uma alta taxa de conversão. Condições ambientes ou com temperaturas relativamente baixas (até 80°C) por algumas horas obtiveram a total eletrooxidação de glicerol com catalisadores metálicos. Além dos produtos alvo, a reação gera oxigênio (O₂), hidrogênio (H₂), CO e CO₂ que podem ser aproveitados em outros processos se usados sistemas de coleta de gases (SANTOS et al., 2022; YAN et al., 2020; ZHANG et al., 2022). O estudo da separação dos produtos da oxidação de glicerol é um grande desafio, dado as diversas rotas que a reação pode tomar dependendo do catalisador utilizado. Alguns fatores importantes deste estudo são a diluição do glicerol, a constante catalítica do material, e a viabilidade econômica dos processos de separação (LI et al., 2022; MIMURA et al., 2021).

Neste trabalho buscou-se estudar a reação eletrocatalítica do glicerol, desde a síntese do catalisador bimetálico Ni_xCo_y(OH)₂, até a identificação dos produtos obtidos. Na revisão literária optou-se por explicar primeiro a temática sobre catalisadores de modo a introduzir a liga proposta neste trabalho. Em um segundo momento foi abordada a eletrooxidação do glicerol em um sistema de fluxo, dada suas peculiaridades, identificando as reações que ocorrem e os produtos que podem ser obtidos dependendo das condições do processo. Por último, é feito uma revisão sobre processos de separação para os produtos obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar um eletrodo modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ para a reação de eletrooxidação de glicerol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o suporte para o catalisador de modo a obter menor interferência nos resultados, optando entre malha de aço e grafite sólido como eletrodo;
- Testar a deposição de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ sobre o suporte e determinar a eficiência eletroquímica por técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Caracterizar a morfologia e a estrutura superficial do eletrodo por técnicas de microscopia e espectroscopia;
- Quantificar o depósito de hidróxido metálico sobre o eletrodo por técnica de ICP-OES;
- Implementar um sistema de fluxo de modo a facilitar o processo de transferência de massa;
- Avaliar o desempenho eletrocatalítico do eletrodo por técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e eletrodo de disco rotatório antes e durante a reação com glicerol;
- Obter as constantes eletrocatalíticas pela lei de Faraday e os parâmetros cinéticos pela equação de Koutecky-Levich;
- Identificar e comparar os produtos obtidos da eletrooxidação parcial do glicerol;
- Calcular o gasto energético da reação eletroquímica e avaliar o preço do processo.

3 REVISÃO LITERÁRIA

Processos que agregam valor a coprodutos são o foco de diversas pesquisas no meio acadêmico e na indústria. Porém novas técnicas nascem de um histórico de tentativas e erros de processos antigos. Como propôs um pensador contemporâneo, a ciência se desenvolve por meio do trabalho coletivo de compartilhamento de ideias e resultados sobre os quais surgem novas teorias (FLECK, 1935). Na história da oxidação do glicerol, diversas técnicas foram aplicadas com resultados variados, mas até os dias de hoje existem muitas incógnitas das rotas que essa reação toma dependendo do catalisador utilizado e dos parâmetros obtidos (AHMAD et al., 2021; LI; HARRINGTON, 2021).

Para entender esta reação em sua complexidade, é importante especificar as características que afetam sua cinética como a temperatura, a pressão, a concentração do reagente e o catalisador. Após especificar estes parâmetros, fica o desafio de expandir sua escala a um nível industrial, sem perder eficiência ou encarecer o processo. Estudos das técnicas de processamento do glicerol e dos produtos de sua oxidação já foram abordados por outros autores (AHMAD et al., 2021; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; OLIVEIRA et al., 2013; UMPIERRE; MACHADO, 2013).

Na primeira parte desta revisão literária buscou-se definir e entender a importância do catalisador sintetizado para este estudo. Na segunda parte foi aprofundado o reagente em questão, o glicerol, para mostrar como é possível oxidar e identificar os produtos obtidos em um sistema contínuo.

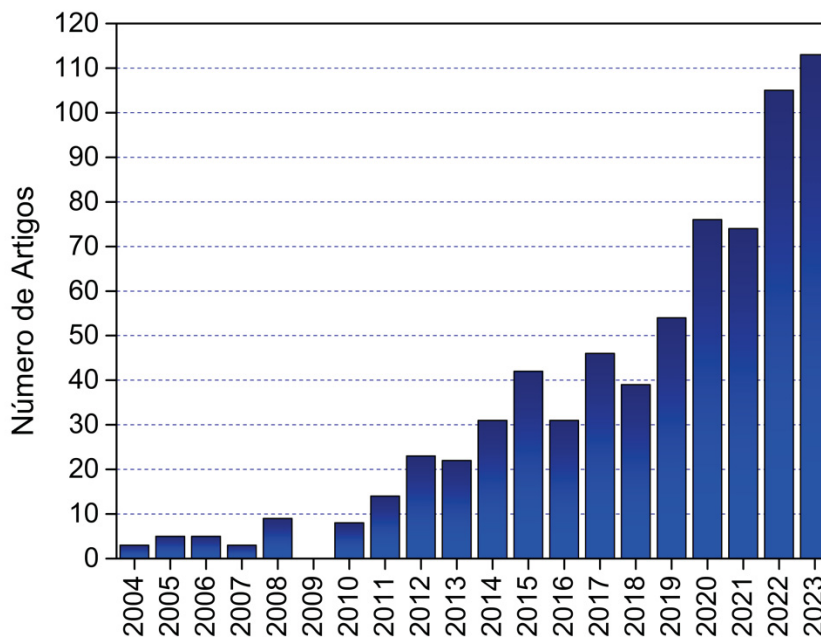
3.1 SÍNTESE DE CATALISADORES $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$

3.1.1 Catálise heterogênea

A catálise pode ser definida como a aceleração da velocidade de uma reação pela presença de um material que pode ou não ser consumido, sendo regenerado ao final. Este material, quando presente em uma fase diferente, consiste em uma catálise heterogênea. A oxidação por catálise heterogênea do glicerol teve um impulso no início dos anos 90 utilizando catalisadores de metais nobres, mas não se mostrou aplicável a nível industrial (LI et al., 2022). A partir de 2010 houve um novo impulso

focado na eletrooxidação do glicerol (FIGURA 1) com catalisadores de metais não nobres aplicáveis industrialmente (YAN et al., 2020).

FIGURA 1 – Número de publicações sobre eletrooxidação de glicerol nas últimas duas décadas, a pesquisa foi realizada usando a palavra-chave “*glycerol electrooxidation*” no site *Web of Science*.



FONTE: O Autor (2023).

Estudos sobre a reação catalítica de eletrooxidação do glicerol vem ganhando forças nas últimas duas décadas, como exposto na FIGURA 1 sobre o número de publicações no portal *Web of Science*. Houve um maior interesse inicial em metais nobres devido à alta taxa conversão dos produtos quando comparados com outros materiais, mas esse cenário vem mudando ao serem conduzidos estudos com ligas bimetálicas baseados em Ni, Co, Cu, Fe e Mg (ANDREU et al., 2022; DANAEE et al., 2008; OLIVEIRA, 2013; YAN et al., 2020).

3.1.2 Síntese de catalisadores

A síntese dos catalisadores na sua grande maioria é feita por via química. A eletrodeposição de hidróxidos metálicos se apresenta como uma via alternativa interessante, especialmente referente à quantificação do material a ser depositado, que alia energia elétrica com a adsorção física e química do catalisador no suporte. Por eletrodeposição entende-se o processo no qual é aplicado um potencial

eletroquímico através de um potenciostato, formando uma pilha eletroquímica entre dois eletrodos, fazendo com que partículas do material a serem depositadas sejam atraídas pela superfície do cátodo (eletrodo de trabalho). Isso causa a adsorção sobre o eletrodo de trabalho, um material que atua como suporte do catalisador.

TABELA 1 – Comparação entre técnicas de síntese de catalisadores.

Técnica e Aplicação	Vantagens	Desvantagens	Referências
Hidrotérmico – Síntese de catalisadores nobres e não nobres e zeólitas	(1) Menor impacto ambiental (2) Versátil (3) Facilmente modificável (4) Alta solubilidade de óxidos em soluções com sal	(1) Problemas de segurança (2) Amostras dispersas (3) Dificuldade em monitorar cristais no próprio processo de crescimento	(DE SOUSA et al., 2013) (MOVLAE et al., 2017) (ZHANG et al., 2022) (WU et al., 2023)
Redução química – Síntese de catalisadores mono e bimetalicos	(1) Técnica simples (2) Temperatura de trabalho baixa (3) Fácil lavagem e filtragem	(1) Alta temperatura (300°C) quando usado na reforma de hidrogênio	(LIANG et al., 2009a) (SUDHASREE et al., 2014) (CARVALHO; COLMATI; TANAKA, 2017) (CYCHY et al., 2021)
Deposição Eletroquímica – Síntese de filme metálico e nano catalisadores	(1) Baixa temperatura (2) Alta dureza (3) Deposição de nano catalisadores sem usar estabilizadores (4) Tamanho de partícula controlável	(1) Falta de uniformidade de espessura de deposição (2) Não aplicável em substratos isolantes	(POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 1998) (HASEKO et al., 2006) (HUTTON et al., 2011) (HAO et al., 2012) (MIAO et al., 2014) (ANDREU et al., 2022)
Impregnação – Síntese de catalisador heterogêneo	(1) Tamanho de partícula controlável (2) Fácil preparo (3) Método verde, pois não usa solvente orgânico (4) Temperatura ambiente	(1) Longo tempo de síntese (2) Fácil aglomeração de partículas devido a tensão superficial da solução de deposição	(MCLEOD; BIRSS, 2005) (ZHANG; ERKEY, 2006) (BOCK; HALVORSEN; MACDOUGALL, 2008) (OLIVEIRA et al., 2013) (LI et al., 2022)
Deposição de vapor químico (CVD) – Síntese de tintas, pós, filmes finos e nanopartículas.	(1) Alta dureza (2) Boa adesão (3) Cobertura uniforme (4) Alta taxa de deposição	(1) Usado em grandes amostras e alta temperatura (2) Pode produzir gases nocivos, precursores nocivos (3) Poucos materiais	(SIVAKUMAR; ISHAK; TRICOLI, 2005) (GIL et al., 2011a) (HAMEDANI et al., 2016) (LIN et al., 2017)
Sol-gel – Síntese de tintas de proteção, catalisadores, cerâmicos e nanomaterial.	(1) Baixas temperaturas (2) Controle do poro (3) Preferido para nanoestruturas baseadas em óxidos metálicos	(1) Uso limitado de materiais (2) Longo tempo de síntese (3) Dificuldade de difusão nos poros, o que diminui a eficiência	(TERANISHI et al., 1999) (PULSIFER; LAKHTAKIA, 2011) (NUNES et al. 2013) (VARSHNEY et al., 2016) (THIAGARAJAN et al., 2018)
Micro emulsão – Síntese de nanopartículas, semicondutores, metais e ligas com nano cristais.	(1) Partículas metálicas bem espaçadas	(1) Sensível a temperatura (2) Processo caro (3) Nocivo ao ambiente (4) Difícil de controlar o tamanho do poro	(PILENI, 1993) (ERIKSSON et al., 2004)
Método coloidal – Síntese de catalisadores mono e bimetalicos.	(1) Controle do tamanho de partícula sem aglomeração (2) Técnica simples (3) Tempo reduzido	(1) Longo tempo reação para reforma de hidrogênio (12 h)	(TERANISHI et al., 1999) (BOCK; HALVORSEN; MACDOUGALL, 2008)

FONTE: Adaptado de Ahmad et al. (2021).

Os hidróxidos metálicos adsorvidos no eletrodo com estruturas na escala de nanômetros caracterizam um nanomaterial. Sendo chamados de nanocatalisadores,

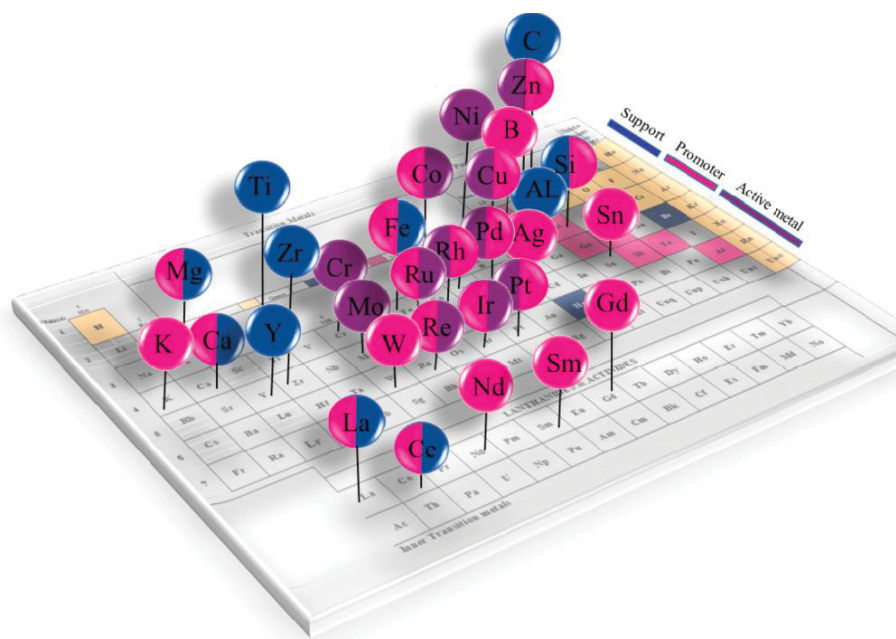
apresentam propriedades catalíticas superiores quando comparado com materiais com partículas maiores (YAN et al., 2020). O tamanho de partículas está relacionado com a catálise heterogênea, pois para uma mesma massa de catalisador, diminuindo o tamanho de partícula, aumenta exponencialmente o número de sítios ativos para a reação interfacial. Estudos mostraram que o tratamento térmico do nanocatalisador, após a síntese, aumentam a estabilidade e eficiência deste durante reações catalíticas, além de aumentar a porosidade do material (ANDREU et al., 2022). Sínteses químicas que podem levar até 24 h para adsorção do material, são encurtadas a poucos minutos em uma síntese eletroquímica. As vantagens e desvantagens das técnicas de deposição são mostrados na TABELA 1. É possível notar que poucos processos têm controle sobre o tamanho de partícula. Cabe à engenharia definir o custo-benefício de cada técnica para determinar qual processo é mais vantajoso, baseado no custo de implantação do processo e no custo de operação sobre o preço final do catalisador.

3.1.3 Catalisadores baseados em metais não-nobres

Estudos de catálise normalmente partem de materiais baseados em metais nobres (Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Rh e Ti), pois apresentam melhor eficiência e estabilidade que outros metais. Devido ao custo elevado destes metais, dificilmente chegam a ser implantados em uma escala industrial (AHMAD et al., 2021; CYCHY et al., 2021). Por isso estudos comparativos entre metais nobres e não nobres oferecem opções mais versáteis de uso. No caso da eletrooxidação de álcoois, os metais nobres enfrentam outros problemas além do custo elevado. A inativação do catalisador por CO e CO₂ produzidos durante a oxidação diminui a eficiência e aumenta o tempo de reação, devido a necessidade de reativação (CARVALHO; COLMATI; TANAKA, 2017; HABIBI; DELNAVAZ, 2016; MOU et al., 2022). Dentre as alternativas de metais não nobres, os mais promissores são o Co, Cu, Fe, Ni e Mg, porém apresentam alguns problemas quando utilizados sozinhos, como baixa condutividade elétrica e baixa estabilidade em meios ácidos ou básicos (SANTOS et al., 2022). De modo a suprir essa necessidade, optou-se por combinar os metais em ligas bi ou trimetálicas conseguindo resultados superiores aos dos metais nobres. No caso do glicerol, dado o recente interesse industrial do seu uso, não se tem um conhecimento extensivo sobre a reação de eletrooxidação por ligas de metais não nobres, dado que as

pesquisas priorizavam usar metais como Pt e Au (AHMAD et al., 2021; CYCHY et al., 2021; GIL et al., 2011a; MING et al., 2023; YAN et al., 2020). Por isso é de grande importância novos estudos sobre a oxidação de glicerol com ligas bimetálicas. Um resumo dos metais usados para catálise do glicerol junto com os suportes e promotores mais comuns são mostrados na FIGURA 2.

FIGURA 2 – Tabela periódica destacando metais e óxidos metálicos para catálise do glicerol.



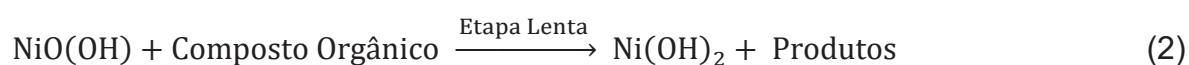
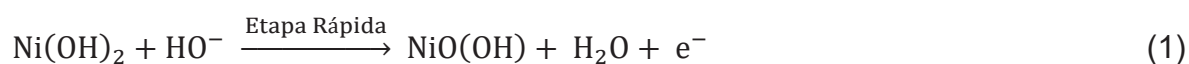
FONTE: Pirzadi et al. (2022).

Dentre os metais não nobres, o Ni e o Co se destacam pela alta atividade catalítica em álcoois, além do baixo custo, boa estabilidade em meio alcalino, excelentes propriedades físico-químicas e pouca toxicidade quando comparado a outros metais (OLIVEIRA, 2013; SANTOS et al., 2022). A presença do Co desvia o potencial de oxidação do Ni da região de eletrólise da água devido a maior condutividade elétrica, favorecendo a reação principal de oxidação e a estabilidade do material, além de prevenir o envenenamento do catalisador por ligações C-C com o CO e CO₂ gerado (ASGARI et al., 2012).

A escolha do suporte influencia no desempenho de nanocatalisadores. Tehani et al. (2012) mostraram que a atividade catalítica aumenta quando catalisadores à base de Ni são depositados sobre grafite modificado. Isso acontece devido ao aumento da condutividade elétrica do material e o aumento da área superficial (SANTOS et al., 2022).

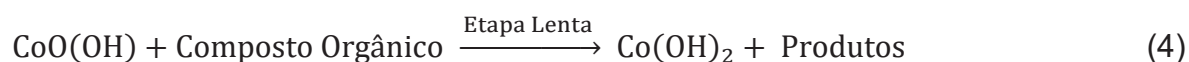
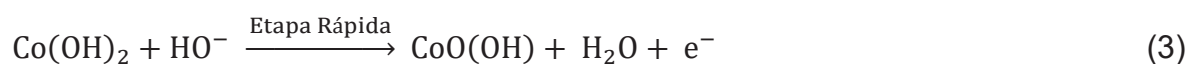
3.1.4 Eletrocatalise com eletrodo modificado de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$

É amplamente reportado em literatura que o Ni apresenta alta conversão na oxidação de álcoois primários e secundários (ARAÚJO, 2015; ASSIS, 2013; OLIVEIRA, 2013). O mecanismo de reação catalítica é descrito abaixo, nas Equações 1 e 2 (FLEISCHMANN; KORINEK; PLETCHER, 1971).



A oxidação de Ni^{II} para Ni^{III} ocorre na primeira etapa por meio da perda de um elétron do catalisador para o ânodo, sendo uma etapa rápida. A segunda etapa é mais lenta que a primeira, na qual o composto orgânico interage com o Ni^{III} perdendo um hidrogênio ou rompendo uma ligação C-C para se ligar ao O, reduzindo o catalisador para Ni^{II} . O composto orgânico entra em contato com o suporte e com as partículas do catalisador, sendo majoritariamente oxidado pelas partículas (FLEISCHMANN; KORINEK; PLETCHER, 1971; VIDOTTI; TORRESI; TORRESI, 2010).

O Co, similar ao Ni, apresenta menor conversão na oxidação de compostos orgânicos (SILVA, 2013). O mecanismo de reação catalítica é descrito a abaixo, nas Equações 3 e 4 (PLETCHER; FLEISCHMANN; KORINEK, 1971).



O mesmo mecanismo de reação pode ser aplicado ao Co como já descrito anteriormente (PLETCHER; FLEISCHMANN; KORINEK, 1971). A diferença entre as duas reações catalíticas metálicas é o potencial eletroquímico no qual acontece o pico de oxidação, que para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ varia na faixa de 0,4 a 0,7 V e para o $\text{Co}(\text{OH})_2$ entre 0 a 0,3 V. Ao unir os dois hidróxidos em um catalisador bimetálico ocorre o deslocamento do pico de oxidação de acordo com as proporções de cada metal, pois a maior condutividade do Co melhora o desempenho do Ni. Por outro lado, o Ni apresenta maiores taxas de reação catalítica, que se mostra em picos maiores de

corrente nos voltamogramas. Quanto mais próximo a 100% de Ni for a liga, mais próximo da faixa do Ni será o pico de oxidação, e o mesmo se aplica ao Co (SANTOS et al., 2022). O potencial de oxidação tem relação direta com a energia necessária para ocorrer a reação, indicando que o Ni necessita maior energia do sistema que o Co. Assim, a presença do Co diminui o consumo de energia e torna o processo mais econômico (SOARES et al., 2016; WOLFART et al., 2013).

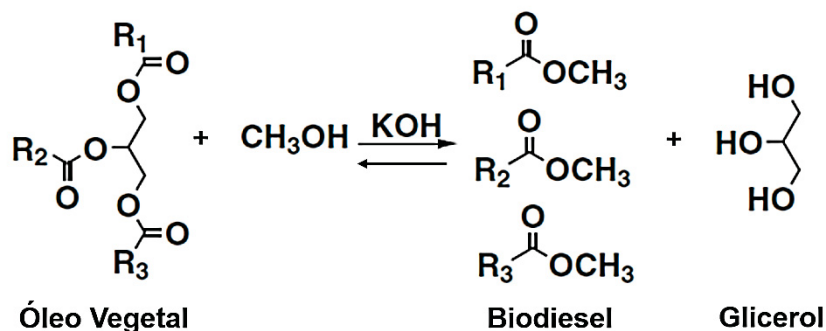
3.2 ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL

3.2.1 Glicerol

O glicerol é um composto orgânico formado por três carbonos ligados a três hidroxilas. Outro nome atribuído a essa substância são 1,2,3 propanotriol. Quando está na presença de contaminantes e água, é vendido comercialmente com o nome de glicerina. Em temperatura ambiente, o glicerol é um líquido altamente viscoso, inodoro, transparente e de sabor levemente adocicado, característica da qual provém seu nome (do grego *γλυκός*, que significa doce).

O glicerol foi identificado pela primeira vez em 1779 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, conhecido como pai da oxidação. Carl realizou um experimento aquecendo óxido de chumbo com azeite de oliva, resultando em uma substância que ele chamou de “o doce princípio das gorduras” (AHMAD et al., 2021; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Vários processos sintetizam o glicerol, como a saponificação de óleos graxos animais e vegetais e a síntese química a partir do propeno. Como resultado da produção do biodiesel é obtido glicerol também como coproduto na proporção 1:9 estequiométrica, com a presença de contaminantes e água advindos do processo (FIGURA 3). Até meados dos anos 80 a síntese química a partir do propeno era dominante na indústria química e apresentava um alto custo de produção, devido a isso o preço do glicerol inviabilizava estudos de gliceroquímica (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). A gliceroquímica consiste na indústria química que trabalha com os produtos obtidos do glicerol, e que visa suprir as demandas do mercado com rotas alternativas às que usam o petróleo.

FIGURA 3 – Principal rota de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais com metanol por catálise com KOH.



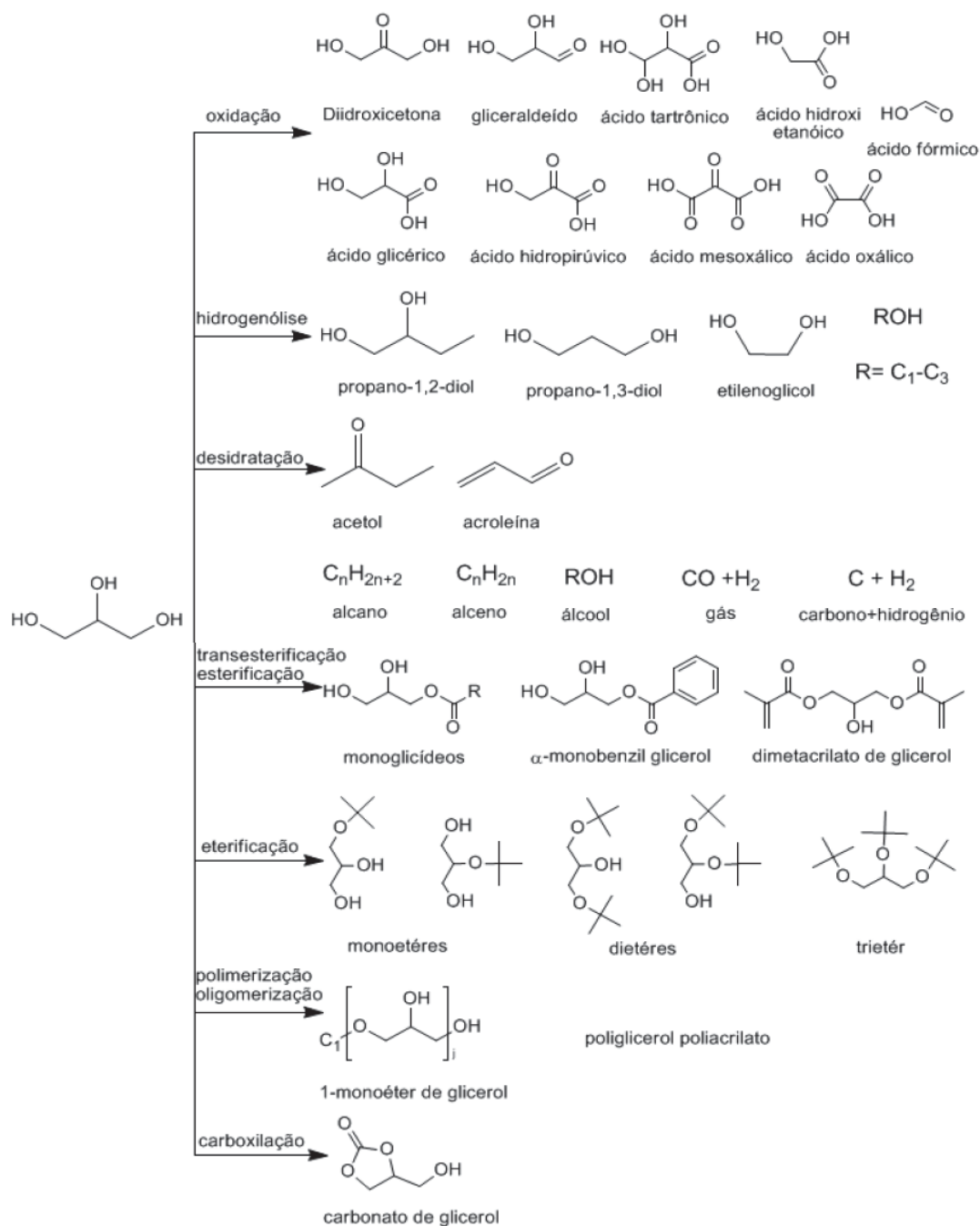
FONTE: Adaptado de Mota (2011)

Com a preocupação mundial por desenvolver combustíveis alternativos, causada pelas variações do preço do petróleo entre as décadas de 70 e 90, o biodiesel ganhou força graças ao uso de matéria prima renovável de origem vegetal e animal. Isso desencadeou um excesso de glicerol no mercado, dado a sua cogeração no processo de transesterificação (ANDREU et al., 2022; MOU et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2013). O excesso de glicerol incentivou estudos para desenvolver a gliceroquímica nos anos 90. Um dos processos propostos foi a oxidação para obtenção de uma gama variada de produtos, dependendo somente das condições de operação e dos catalisadores usados (KIMURA, 1993). Mas não houve grandes aplicações industriais, por causa do preço dos catalisadores e das limitações de diluição do glicerol que o processo exigia (altas temperaturas e pressões, baixas concentrações e alto consumo de água) (LI et al., 2022). Somente depois de 2010 cresceu novamente o interesse mundial na oxidação do glicerol, realizado por eletrocatalise com catalisadores bimetálicos (AHMAD et al., 2021; LI; HARRINGTON, 2021). Vale ressaltar que entre as novas aplicações desta matéria prima, os produtos provindos da oxidação parcial apresentam competitivos valores de mercado (OLIVEIRA, 2013).

3.2.2 Eletrooxidação

Diversos processos são aplicados para a utilização do glicerol, na sua maioria catalíticos dado que a molécula é relativamente estável em condição ambiente e sofre degradação lentamente (ZHOU et al., 2008). Na FIGURA 4 são mostrados os principais processos catalíticos do glicerol junto com seus produtos preferenciais.

FIGURA 4 – Principais processos de conversão catalítica de glicerol.



FONTE: Zhou et al (2008)

Alguns dos processos (FIGURA 4) são de baixo rendimento ou exigem catalisadores e parâmetros de operação que envolvem custo elevado (SILVA, 2013; ZHOU; BELTRAMINI; LU, 2008). A oxidação em contrapartida, além de produzir produtos de alto valor agregado, pode ser realizada em condições favoráveis e com catalisadores econômicos. Nos últimos 20 anos vários estudos surgiram propondo catalisadores e condições de operação para a oxidação do glicerol, e mais

recentemente estudos sobre eletrocatalise tem se destacaram no cenário internacional. Na TABELA 2 são mostrados os catalisadores e os estudos sobre oxidação térmica e eletrooxidação do glicerol.

TABELA 2 – Estudos de oxidação térmica e eletrocatalítica de glicerol com catalisadores metálicos.

Catalisador	Condições de Reação	Processo	Conversão de GLI (%)	Referência
Pt-Sn1/C-R	GLI (0,005 M); 60°C; 2 h	Térmico	43,1	(DOU et al., 2016)
Pd (5%)/C	GLI (0,54 M); 60°C; 5 h	Térmico	100	(GARCIA; BESSON; GALLEZOT, 1995)
Pt (5%)/MWNT	GLI (0,01 M); 60°C; 9 L/h; 6 h	Térmico	70,1	(GAO et al., 2009)
Pt/H ₂ O ₂ -O	GLI (0,1 M); 60°C; 9 L/h; 6 h	Térmico	50,0	(LIANG et al., 2009b)
Pt/SMWNT	GLI (0,01 M); 60°C; 9 L/h; 6 h	Térmico	90,4	(LIANG et al., 2011b)
Pt/S-CNF	GLI (0,1 M); 60°C; 6 h	Térmico	89,9	(ZHANG et al., 2015)
Pt (5%)/CNT	GLI (0,1 M); 60°C; 9 L/h; 6 h	Térmico	63,0	(LEI et al., 2014)
Pt/K-AMC	GLI (0,1 M); 25°C; 1,2 L/h; 8 h	Térmico	67,6	(TAN et al., 2016)
Pt-Au (3:1)/MgO	GLI-Metal (1:1); 23°C; 24 h	Térmico	42,5	(BRETT et al., 2011)
Pt-Cu/C	GLI (0,1 M); 60°C; 9 L/h; 6 h	Térmico	86,2	(LIANG et al., 2011a)
Pt-Co/RGO	GLI (0,1 M); 60°C; 1,8 L/h; 3 h	Térmico	70,2	(ZHANG et al., 2017)
Pt-Ru	GLI (1 M); 50°C; KOH (1 M)	Térmico	-	(MATSUOKA et al., 2005)
Pt-Ni-Zn/C	GLI (1 M); 80°C; KOH (2 M)	Térmico	-	(BIANCHINI; SHEN, 2009)
Pt-Co/CNT	GLI (1 M); 80°C; KOH (2 M)	Térmico	-	(QI et al., 2013)
Pt/FeNC	GLI (5 M); KOH (8 M); 60°C	Eletrocatalise	93,0	(LI et al., 2022)
Pt/TMC	GLI (1 M); KOH (0,1 M); 1 h	Eletrocatalise	-	(MOU et al., 2022)
Pd-Ni/NF	GLI (0,5 M); KOH (1 M); 2 h	Eletrocatalise	-	(ZHANG et al., 2022)
Pd-Pt/NC	GLI (0,5 M); KOH (0,5 M)	Eletrocatalise	28,4	(LI et al., 2018)
Bi-Pt/Alcatrão	GLI (0,54 M); 50°C; 4 h; meio ácido	Térmico	37,0	(KIMURA, 1993)
Bi-Pt/C	GLI (0,54 M); 60°C; 5 h; meio ácido	Térmico	75,0	(GARCIA; BESSON; GALLEZOT, 1995)
Au/CuO	GLI (0,1 M); GLI/Au 1000 (M/M); 80°C; 2 h	Térmico	19,4	(LIU; SUN; XU, 2014)
Au/Al ₂ O ₃	GLI (0,1 M); GLI/Au 315 (M/M); 80°C; 3 h	Térmico	11,9	(YUAN; GAO; XU, 2015)
Au/MgO-Al ₂ O ₃	GLI (0,1 M); GLI/Au 315 (M/M); 80°C; 12 h	Térmico	13,9	(YUAN; GAO; XU, 2015)
Au/Al ₂ O ₃	GLI (0,6 M); NaOH (2,4 M); 15 L/h; 3 h	Térmico	26,3	(MIMURA et al., 2014)
Au/C	GLI (1 M); 80°C; KOH (6 M)	Térmico	-	(ZHANG et al., 2013)
Au-Pt/RGO	GLI (0,1 M); NaOH (0,5 M)	Eletrocatalise	46,0	(JIN et al., 2016)
Ni/PGE	GLI (0,1 M); NaOH (1 M)	Eletrocatalise	36,5	(NACEF et al., 2021)
Ni-NP/ITO	GLI (0,02 M); NaOH (0,02 M)	Eletrocatalise	2,4	(LIN et al., 2017)
Ni/CA	GLI (0,1 M); KOH (1 M)	Eletrocatalise	10,0	(SIVASAKTHI et al., 2019)
Ni-Co/NF	GLI (0,1 M); KOH (1 M); 4 h	Eletrocatalise	42,3	(ANDREU et al., 2022)
NiBO ₃ /GC	GLI (0,1 M); KOH (1 M); 2 h	Eletrocatalise	73,0	(CYCHY et al., 2021)
Ni-Ag/rGO	GLI (0,1 M); NaOH (1 M)	Eletrocatalise	95,7	(SANTOS et al., 2022)
Ni-Co/MCM-41	GLI (0,22 M); NaOH (1,5 g); 80°C; 20 h	Térmico	60	(YAN et al., 2020)
Ni-Co/CCE	GLI (0,1 M); NaOH (1 M)	Eletrocatalise	-	(HABIBI; DELNAVAZ, 2016)
Ni-Co/C	GLI (0,1 M); NaOH (0,1 M)	Eletrocatalise	-	(OLIVEIRA et al., 2013)

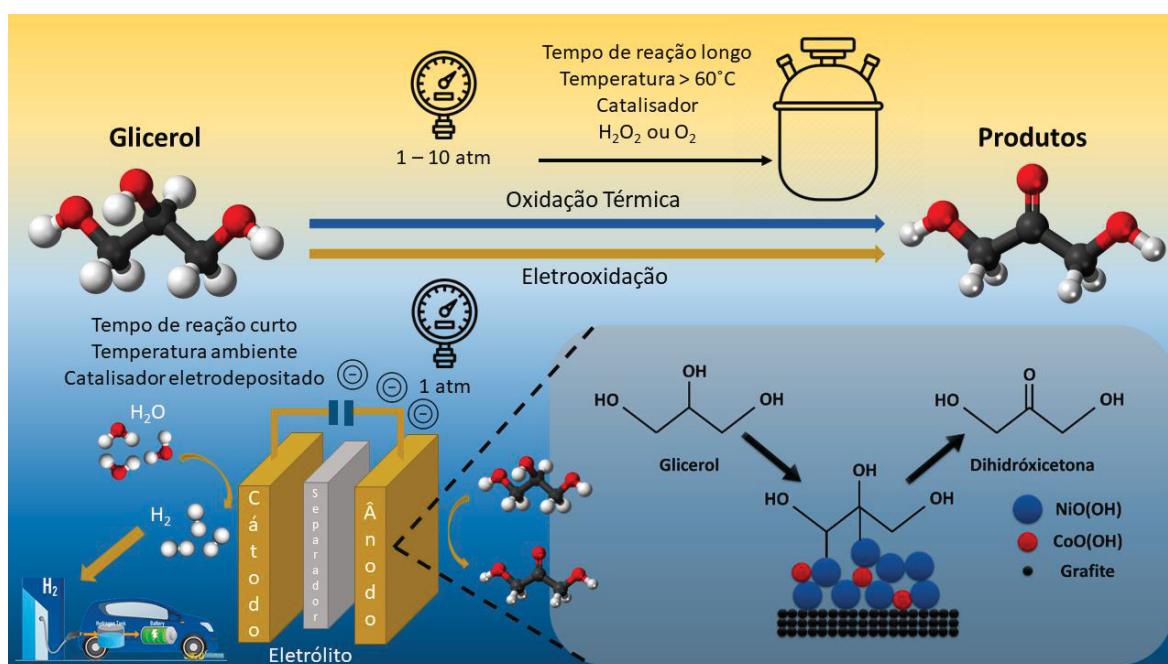
GLI = Glicerol

FONTE: Adaptado de Ahmad (2021), Oliveira (2013) e Santos (2022)

A eletrocatalise obtém taxas de conversão iguais ou até superiores as da catalise térmica (Tabela 2), com tempos de reação menores e maior conversão de analito. O glicerol apresenta um grande potencial para a eletrocatalise devido a possibilidade de gerar 14 elétrons com sua completa oxidação e exigir menor potencial

quando comparado com a eletrólise da água, o que reduziria o gasto energético em uma célula de combustível (AHMAD et al., 2021; MATSUOKA et al., 2005). Em meio ácido ocorre preferencialmente a oxidação do álcool secundário, porém tem baixa conversão dado que o catalisador é inativado rapidamente. Em meio básico, os estudos electrocatalíticos mostrados na TABELA 2 obtiveram alta conversão, condições de operação brandas e lenta inativação de catalisadores bimetálicos. O infográfico mostrado na FIGURA 5 compara os dois processos de oxidação de glicerol.

FIGURA 5 – Reação de electrocatálise de glicerol comparada com o processo de oxidação térmica.



FONTE: Adaptado de Li et al. (2022).

3.2.3 Produtos da oxidação de glicerol

A reação de oxidação do glicerol mostra um potencial a ser explorado no panorama nacional e internacional, como matéria prima sustentável para a indústria química. Definida a electrocatálise com ligas de metais não nobres como um processo eficiente, cabe agora definir as reações químicas e o valor que seus produtos apresentam, para assim determinar sua viabilidade. Os produtos do processo de oxidação do glicerol, sendo CO_2 o último composto gerado, possuem um alto valor agregado no mercado de insumos químicos. Na TABELA 3 são mostrados os preços

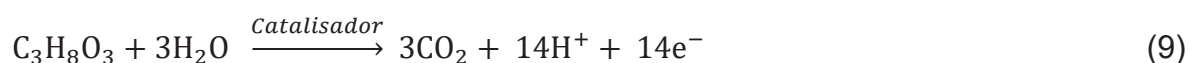
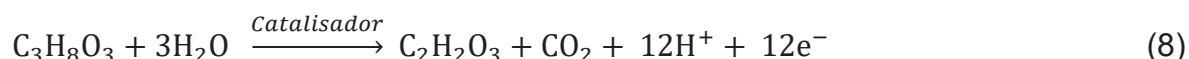
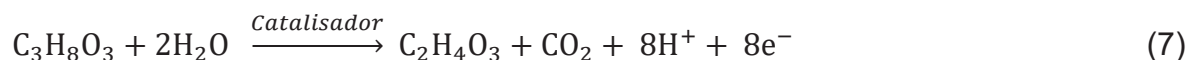
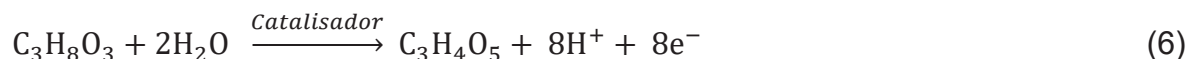
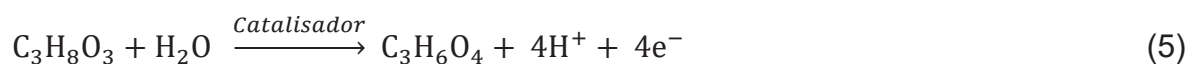
atualizados por grama, junto com seu uso na indústria. Todos possuem valor superior ao da matéria prima, e usos específicos como em medicamentos e na química fina.

TABELA 3 – Valor e aplicação industrial dos produtos da catálise de glicerol.

Composto	Preço (US\$/g)	Utilização na indústria
Glicerol	0,03	Medicamentos, alimentos, plásticos, etc.
Gliceraldeído	349,22	Intermediário no metabolismo de carboidratos.
Dihidroxiacetona	81,01	Bronzeadores, aditivo em vinhos, polímeros (1,2 propileno), ácido láctico.
Etilenoglicol	0,61	Anticongelante, fluido de freio hidráulico, tintas, cosméticos e fármacos.
Dietilenoglicol	0,90	Anticongelante, síntese de resinas poliésteres e poliuretanas, lubrificante.
Propilenoglicol	0,22	Umectante em alimentos, medicamentos e cosméticos.
Ácido Glicérico	803,00	Solventes, fármacos, produtos químicos.
Ácido Glicólico	1,19	Industria têxtil, alimentos, tratamentos dermatológicos, sínteses orgânicas.
Ácido Fórmico	0,46	Processamento de couro, obtenção de CO, alimentos, insumos químicos.
Ácido Hidroxipirúvico	4054,00	Usado em sínteses biológicas para produção de aminoácidos.
Ácido Maléico	0,76	Matéria prima para outros químicos e usos na indústria têxtil.
Ácido Málico	72,40	Usado em alimentos, medicamentos e cosméticos.
Ácido Malônico	0,61	Fabricação de polímeros, saborizante e aromatizante, controle de acidez.
Ácido Mesoxálico	10,88	Medicamentos anti-HIV e diabetes, síntese de química fina, quelante.
Ácido Oxálico	8,33	Anti-tártaro, eliminação de ferrugem, alvejante.
Ácido Pirúvico	4,41	Agente de <i>peeling</i> químico para problemas de pele.
Ácido Propiônico	0,25	Herbicidas, química fina, emulsões e solventes <i>eco-friendly</i> .
Ácido Tartrônico	10,63	Medicamentos, tratamentos de obesidade e osteoporose, biopolímeros.

FONTE: Adaptado de Oliveira (2013), Souza (2015) e o Autor (2023)

A oxidação do glicerol se dá inicialmente pela perda de hidrogênios da cadeia carbônica ou da hidroxila. O grau de oxidação do glicerol é determinado pela quantidade de elétrons perdidos, acontecendo posteriormente à clivagem oxidativa dentro da cadeia carbônica até a oxidação total gerando CO₂. Abaixo são mostrados os mecanismos de reação dos principais ácidos carboxílicos gerados no processo de oxidação de glicerol (Equações 5 a 9) (ROQUET et al., 1994; SILVA; SOUSA; SILVEIRA, 2010).



A eletrooxidação foi amplamente estudada em meio ácido com catalisadores à base de Pt, chegando aos possíveis mecanismos de oxidação. Para Ni e Co ainda

são poucos os estudos, mas há grande semelhança nos passos do processo eletrocatalítico. Os mecanismos propostos por Roquet et al. (1994) para Pt propõe que o oxigênio da hidroxila adsorve em um sítio ativo do catalisador. A ligação dupla concomitante de oxigênios aos carbonos do glicerol promove o rompimento da ligação C-C, que gera CO₂ e compostos com menor cadeia carbônica (AHMAD et al., 2021).

3.2.4 Engenharia e reatores de bancada

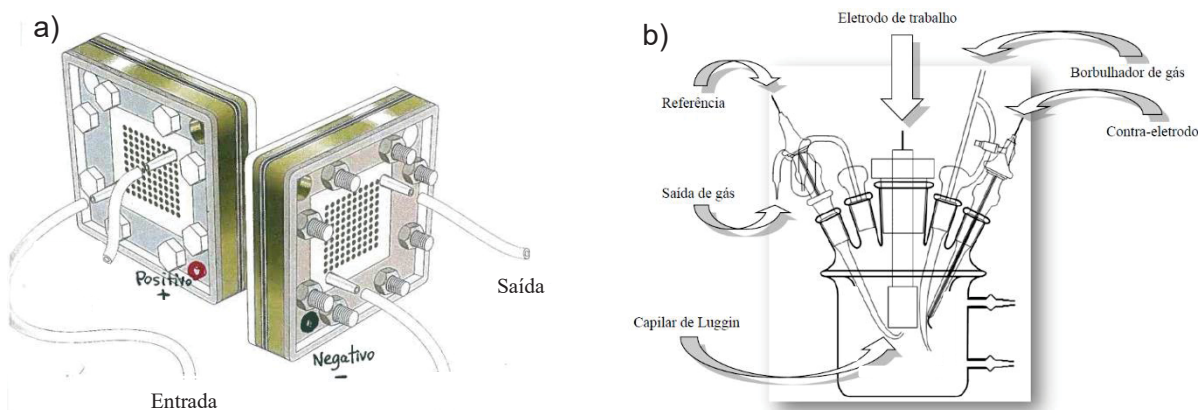
Os estudos de eletrocatálise de glicerol são feitos em reatores batelada e células eletroquímicas de bancada, buscando mostrar qual a maior conversão que o processo pode alcançar. O aumento de escala e mudança de parâmetros de operação apresentam resultados complementares que podem mapear a cinética da reação, dado que o aumento de escala em reatores eletroquímicos pode variar as propriedades do sistema. A inexistência de estudos que aliem reação eletrocatalítica de oxidação do glicerol com um eletrodo de Ni_xCo_y(OH)₂ em sistema de fluxo dificulta a comparação de resultados com outros processos térmicos (MIMURA et al., 2021; POLLINGTON et al., 2009).

Existem estudos sobre reações de eletrooxidação de metanol e etanol com catalisador de Ni_xCo_y(OH)₂ em células de combustível para obtenção de H e compostos químicos (HERRAIZ-CARDONA et al., 2011; KANINSKI et al., 2011; LUCAS-CONSUEGRA et al., 2014; MAIA et al., 2007). O desafio deste estudo é gerar dados e comparar com outros catalisadores e matérias-primas (SOARES; MARCHESI; VIDOTTI, 2016; VIDOTTI et al., 2008).

Os reatores eletrocatalíticos de fluxo contínuo costumam ser do tipo célula de combustível ou do tipo semi-célula eletroquímica. O primeiro modelo é composto de duas placas que são acopladas com um espaço entre elas para fluxo do eletrólito com o reagente (FIGURA 6.a). Sobre um dos lados da placa é depositado o catalisador sobre o ânodo. Um potencial é aplicado ao sistema de modo a oxidar o reagente, com um tempo de residência curto (LUCAS-CONSUEGRA et al., 2014). No trabalho de Lucas-Consuegra et al. (2014) foi realizada a produção de H₂ a partir da eletrocatálise de metano em um reator do tipo célula de combustível. Tanto sobre o cátodo como sobre o ânodo foram depositados Pt suportado em dióxido de zircônio poroso estabilizado com óxido de ítrio. A vazão utilizada no estudo foi de 100 ml min⁻¹, com alta temperatura de operação entre 700 e 800°C e sem razão de refluxo. Apesar da

modificação da atmosfera interna do reator com N_2 , foi necessário realizar uma etapa de regeneração do catalisador devido ao envenenamento por CO_2 .

FIGURA 6 – Reatores eletroquímicos do tipo célula de combustível com fluxo contínuo (a) e do tipo semi-célula eletroquímica de bancada com fluxo contínuo (b).



FONTE: Assis (2013)

O outro modelo é uma semi-célula eletroquímica com fluxo contínuo com a presença dos eletrodos inseridos na parte superior (Figura 6.b). O sistema permite modificar a atmosfera do reator de modo a solubilizar o CO_2 (ASSIS, 2013). A corrente do sistema é monitorada e amostras são coletadas na entrada e saída para análise cromatográfica. No estudo de Assis (2013) foi utilizado um eletrodo de Ni-Co-Fe suportado em carbono obtido por deposição química. A reação eletrocatalítica de oxidação de glicerol foi feita no reator do tipo semi-célula eletroquímica, com a adição de 1 mL de eletrólito com glicerol, durante 30 min em temperatura ambiente. Neste trabalho foi utilizada uma semi-célula eletroquímica de 200 mL com sistema fechado de fluxo composto por uma bomba e um reservatório de 500 mL.

3.2.5 Processos de separação dos produtos

O processo de separação dos ácidos carboxílicos é um grande desafio para aplicação da gliceroquímica. Os atuais estudos sobre separação dos produtos da oxidação de glicerol usam processos similares aos aplicados na purificação do glicerol após a produção junto com o biodiesel, que apresenta diversos contaminantes do processo, do catalisador e a presença de água. Os principais processos de purificação para glicerol e seus produtos são: destilação a vácuo, troca iônica, eletrodialise,

separação por membranas (acionada por pressão ou temperatura), coagulação e adsorção com carvão ativado. Os mais usados são a destilação a vácuo e a separação por membranas (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023; PIRZADI; MESHKANI, 2022). Na TABELA 4 são mostradas as vantagens e desvantagens de cada um dos processos.

TABELA 4 – Comparação entre técnicas de síntese de catalisadores.

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Referências
Destilação a vácuo	(1) Mais usado industrialmente (2) Alta pureza na separação (3) Não exige pré-tratamento	(1) Altos CAPEX e OPEX (2) Não aplicável a pequenas e médias plantas industriais	(YONG, 2001) (CIRIMINNA et al., 2014)
Adsorção com carvão ativado	(1) Remoção de cor (2) Remoção de odor	(1) Exige etapas de filtração (2) Ineficiente para moléculas pequenas (3) Etapa final de polimento	(MANOSAK; LIMPATTAYANATE; HUNSOM, 2011) (NANDA; AMBEKAR, 2014) (MUNIRU et al., 2016)
Troca iônica	(1) Efetivo para separar íons (2) Implementável industrialmente (3) Consome pouca energia	(1) Regeneração das resinas (2) Descarte não recuperável (3) Exige baixo teor de sais	(CARMONA et al., 2009) (SHAARI; RAHMAN, 2013) (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015)
Eletrodialise	(1) Efetivo para separar íons (2) Processo contínuo (3) Alto rendimento possível	(1) Implementável somente para sistemas aquosos (2) Exige pré-tratamento (3) Problemas de polaridade	(XU; HUANG, 2008) (VADTHYA et al., 2015) (DZYAZKO et al., 2017) (ROZHDESTVENSKAYA et al., 2017)
Membrana acionada por temperatura	(1) Alta pureza (2) Uso de energias renováveis (3) Operacional a baixas pressões (4) Equipamentos compactos	(1) Umedecimento dos poros (2) Dificil recuperação de calor	(SHIRAZI et al., 2014) (PAL et al., 2018) (GOVINDARAJU et al., 2021)
Membrana acionada por pressão	(1) Alta taxa de fluxo (2) Economicamente viável	(1) Suscetível a incrustação (2) Operação com alta pressão (3) Exige pré-tratamento	(ARDI; AROUA; HASHIM, 2015) (CHOL et al., 2018) (PAL et al., 2018)
Coagulação	(1) Remoção de colóides (2) Condição de operação branda	(1) Gasto com coagulante (2) Exige retirada de lodo	(LOPES et al., 2019)

FONTE: Adaptado de Attarbach et al. (2023).

Dentre os processos comentados, a destilação a vácuo apresenta melhores condições de operação para separação de todos os produtos gerados pela reação de eletrooxidação do glicerol. Porém, para tornar viável economicamente o uso da destilação a vácuo é necessário um alto volume de produção (CIRIMINNA et al., 2014). O uso de filtros e membranas seletivas se torna aplicável quando o processo é reduzido a separação de um único componente, podendo ser combinadas duas ou mais técnicas em série (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023; PIRZADI; MESHKANI, 2022). No presente estudo, dado que se obtém altas proporções de poucos produtos, a melhor opção é uma membrana seletiva de várias etapas.

A importância do presente estudo consiste em aliar os conhecimentos de eletrocatalise desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Macromoléculas e Interfaces (GPMIn) com a oportunidade de agregar valor ao glicerol através da oxidação.

Diversos trabalhos testaram metais nobre e ligas metálicas como catalisadores do processo de oxidação térmica, obtendo resultados eficientes. Os hidróxidos de níquel e cobalto oferecem características vantajosas quando comparadas com estes estudos, além de serem pouco estudados na forma de liga em reações de eletrocatalise de glicerol. Técnicas de microscopia e infravermelho foram utilizadas para caracterização da superfície dos eletrodos modificados com catalisador, para avaliar a efetividade do processo de eletrodeposição proposto pelo projeto. As técnicas eletroquímicas foram valiosas ferramentas para expandir o conhecimento sobre os mecanismos de reação do sistema, sendo identificados os produtos por cromatografia gasosa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes sulfato de níquel, sulfato de cobalto e sulfato de sódio (P.A.) foram obtidos da Synth; o reagente hidróxido de sódio anidro (P.A.) foi obtido da Biotec; e o reagente glicerol (P.A.) da Alphatec. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem nenhum pré-tratamento de purificação. O eletrodo de grafite foi feito a partir de grafites comerciais 2B (2 mm de diâmetro) das marcas Göeller, Tris e Faber-Castell, sendo lavado com etanol anidro e submetido a banho ultrassônico durante 5 min. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura Milli-Q ($R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Elga system).

4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$

O eletrodo de grafite foi modificado ajustando o tamanho do cilindro de grafite para 5 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro. A eletrodeposição de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ sobre o grafite foi realizada por cronoamperometria em um sistema de célula de três eletrodos à 25°C usando um potenciostato modelo Autolab PGSTAT204, marca Metrohm. Tanto para a síntese como para a caracterização eletroquímica foram usados o eletrodo de trabalho de grafite com diversas proporções de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, o eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ ($E = 0,199 \text{ V vs NHE}$) e o contra eletrodo de grafite com o dobro de área superficial comparado ao eletrodo de trabalho.

As soluções de deposição foram preparadas com sulfato de níquel, de cobalto e de sódio na proporção $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato contendo o metal para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio. A proporção de metal depositado variou-se entre $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ seguindo o procedimento desenvolvido anteriormente no nosso grupo de pesquisa – GPMIn (SOARES et al., 2016). Após a montagem dos 3 eletrodos na célula eletroquímica com a solução de deposição de 50 mL, foi realizada a síntese através do método potenciostático de cronoamperometria com aplicação de $-1,2 \text{ V}$, e testados diferentes tempos de deposição, 60 e 90 s.

4.3 CARATERIZAÇÃO POR MEV, FT-IR E ICP-OES

A caracterização morfológica dos eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, utilizando um microscópio TESCAN VEGA3 LMU, com potencial de 15 kV, distância de trabalho de 6,55 mm. As amostras foram metalizadas com ouro previamente à aquisição das imagens, obtidas em duas diferentes magnificações (5.000 e 25.000 vezes).

A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram obtidas da camada externa do eletrodo por raspagem, em seguida moídas e misturadas com KBr para formação de pastilhas. As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Bruker modelo Vertex 70, no modo transmissão com resolução 4 cm^{-1} . Os espectros de absorbância foram obtidos em temperatura ambiente (25°C) na região do infravermelho médio ($4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$).

Para determinação da quantidade de Ni e Co depositados nos eletrodos, foi feita análise de espectroscopia de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido (ICP-OES). Para o preparo da amostra, aproximadamente 0,03 g do eletrodo foi pesado e em seguida adicionou-se 5 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} . A amostra em triplicata foi solubilizada em banho maria (aproximadamente 100°C) por 30 minutos e permaneceu em contato com a solução por 24 horas, em seguida foi analisada por ICP-OES. A quantificação dos elementos químicos inorgânicos presentes nas amostras foram feitas pelo equipamento ICP-OES *dual view*, modelo, OPTIMA 8300; marca Perkin Elmer. Utilizou-se o equipamento em configuração modo axial para os microelementos Ni e Co. A curva analítica de calibração foi realizada entre os intervalos de concentração de 2 a $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$.

Os dados experimentais da análise de ICP-OES foram comparados com os valores teóricos, que são calculados aplicando a lei de Faraday, segundo a qual é enunciado que a massa de uma substância formada por eletrólise é proporcional a quantidade de carga elétrica que atravessa o sistema de um eletrodo a outro dividida pela constante de Faraday.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Foi realizada a caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados com catalisador por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria e voltametria linear (VL) com eletrodo de disco rotatório (EDR). Para isso foi utilizada uma célula eletroquímica de 3 eletrodos: o eletrodo modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ usado como o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ e o contra eletrodo de grafite de elevada área superficial, e como eletrólito suporte utilizou-se NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A célula eletroquímica foi modificada para uma semi-célula eletroquímica com um volume de 200 mL, em um sistema de fluxo fechado composto por um reservatório de 500 mL e uma bomba pneumática.

A faixa de potencial estudada nos testes de voltametria cíclica foi de $-0,2 \text{ V}$ a $0,9 \text{ V}$, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} até estabilização da corrente. Após comprovar a deposição do catalisador pela resposta eletroquímica dos eletrodos, foi realizada novamente a voltametria cíclica para identificar o potencial ideal para a eletrooxidação. Para isso, foi adicionado $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol no sistema e realizado 10 ciclos. Foram testadas variações de parâmetros diversos, como a variação da temperatura, decaimento da atividade do catalisador e da concentração de analito nas mesmas condições de voltametria cíclica descritos.

Após foi utilizada a técnica de cronoamperometria, com aplicação de potencial de $0,45 \text{ V}$, para a reação de eletrooxidação do glicerol durante 4 h. Amostras antes e depois da reação foram coletadas para análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). Através do valor de decaimento da corrente elétrica observado na cronoamperometria foi possível calcular a porcentagem de desativação de cada eletrodo, identificando qual foi mais estável. Também foi calculada a constante de reação eletroquímica com os valores de corrente antes e depois da adição de glicerol, através equação descrita por Galus (1976) mostrada abaixo (Equação 10),

$$\frac{I_R}{I_E} = \pi^{\frac{1}{2}}(kC_0t)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

sendo I_R e I_E (A) as correntes elétricas durante e antes da adição do glicerol, k ($\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) a constante de reação catalítica, C_0 (mol L^{-1}) a concentração do substrato e t (s)

o tempo de reação. Esta constante é fundamental para a comparação com outros trabalhos da área, dado que ela é diretamente proporcional à velocidade da reação.

Para o estudo da cinética dos processos interfaciais, foi realizada voltametria linear com o eletrodo de disco rotativo (EDR) no equipamento RRDE-3A. Foram utilizados os mesmos parâmetros da voltametria cíclica, variando o potencial eletroquímico entre -0,2 a 0,9 V, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e velocidade angular entre 0 a 200 rad s⁻¹. Com a técnica de EDR, é possível relacionar os dados de corrente e velocidade angular para obter o gráfico de Levich. Através da linearização é possível aplicar a equação de Koutecky-Levich (Equação 11), que relaciona o coeficiente linear e angular com os valores da constante catalítica e o número de elétrons transferidos na reação de eletrooxidação, podendo-se comparar o desempenho cinético dos eletrodos (FRANCESCHINI; LACCONI; CORTI, 2015; SINGH et al., 2011; TREIMER; TANG; JOHNSON, 2002). A equação de Koutecky-Levich é mostrada abaixo,

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n.k_T.A.C_0} + \frac{1}{0,62.n.A.C_0.D_0^{2/3}.v^{-1/6}.w^{1/2}} \quad (11)$$

onde i (A) é a corrente elétrica detectada pelo potenciostato durante a voltametria linear, n é o número de elétrons envolvidos na reação, k_T (cm s⁻¹) a constante de transferência catalítica heterogênea, F (C mol⁻¹) a constante de Faraday, A (cm²) a área geométrica do eletrodo, C_0 (mol cm⁻³) a concentração do analito, D_0 (s cm⁻²) o coeficiente de difusão do glicerol no eletrólito, ν (s cm⁻²) a viscosidade cinemática, w (rad s⁻¹) a velocidade angular de rotação do eletrodo.

4.5 CG-MS DOS PRODUTOS GERADOS

O glicerol e os produtos gerados pela reação de eletrooxidação deste trabalho necessitaram um preparo antes da análise de CG-MS, para tornar elas estáveis termicamente e voláteis através da derivatização. Grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, aminas e tióis apresentam alta polaridade e por isso necessitam ser derivatizadas (SCHUMMER et al., 2009). Estes grupos formam ligações de hidrogênio intermoleculares, que diminuem a volatilidade do composto além de poder promover interações indesejadas com a coluna resultado em danos e baixa detecção (HALKET;

ZAIKIN, 2003). A derivatização consiste na substituição de grupos polares através de reações como sililação, alquilação e acilação sendo a primeira a técnica mais utilizada. Os reagentes mais comuns para sililação são trimetilclorosilano (TMCS), N-Metil-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MSTFA) e N, O-Bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) (HALKET; ZAIKIN, 2003). Nos álcoois, os hidrogênios são substituídos pelos grupos alquil silil, podendo chegar a três níveis de derivatização no glicerol devido a presença de três grupos OH, o mesmo aplicável aos seus produtos.

O preparo das amostras para derivatização foi feito acondicionando 20 mL da solução de eletrólito com o glicerol antes e depois da reação de eletrooxidação em um funil de separação, e adicionando 10 mL de hexano para extração líquido-líquido. Após a extração com hexano, a fase orgânica sobrenadante foi secada completamente em uma estufa, e depois adicionado 50 µL de MSTFA com 5% de catalisador Trimetilclorosilane (TMCS) para a reação de derivatização. As amostras foram homogeneizadas 5 minutos em um Vortex e colocadas em uma estufa a 60°C durante 30 minutos para a reação de derivatização. Adicionou-se depois 1,5 mL de hexano e foi realizada a análise utilizando um cromatógrafo a gás modelo GC-2010 Plus (Shimadzu®, Japão) hifenado a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo TQ8040 (CG-MS/MS) com autoamostrador AOC 5000 para análises de líquidos, “*headspace*” e SPME.

TABELA 5 – Condições cromatográficas da análise de CG-MS deste trabalho.

Condições Cromatográficas	
Injetor	T do injetor: 220°C
	Volume de injeção: 1 µL
	Modo de injeção: <i>Slitless</i> e <i>Split</i> 1:5
	<i>Solvent cut</i> : 4 min
GC	Coluna: SH-Rtx-5MS (Shimadzu)
	Tamanho: 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm
	Gás de arraste: Hélio (5.0)
	Vazão: 1,02 mL min ⁻¹
	Rampa de Aquecimento: Coluna: 60°C
TQMS	R1: 10°C min ⁻¹ até 250°C (7 min)
	T de transferência: 250°C
	T do detector: 250°C
	Analizador de massas: Triplo Quadrupolo
	Energia de ionização: 70 eV
	Modo de registro de íons: <i>Full scan</i>
	Faixa de íons: Razão m/z entre 40 e 500

FONTE: O Autor (2023).

O sistema CG-MS/MS foi operado nos modos simples (MS), em que o primeiro e o segundo quadrupolo (Q1 e Q2) são empregados como focalizadores e o terceiro quadrupolo (Q3) como analisador. As condições de análise do sistema CG-MS são apresentadas na TABELA 5. O método cromatográfico aplicado foi modificado a partir do trabalho de Giertyas (2016). Foram testados vários parâmetros diferentes, como mudanças do parâmetro “*solvent cut*” (tempo em que o filamento do MS se mantém desligado para passagem do solvente volatizado) com valores entre 2 e 5 minutos, diferentes volumes de injeção e temperaturas para obter uma melhor resolução e detectabilidade dos compostos presentes nas amostras.

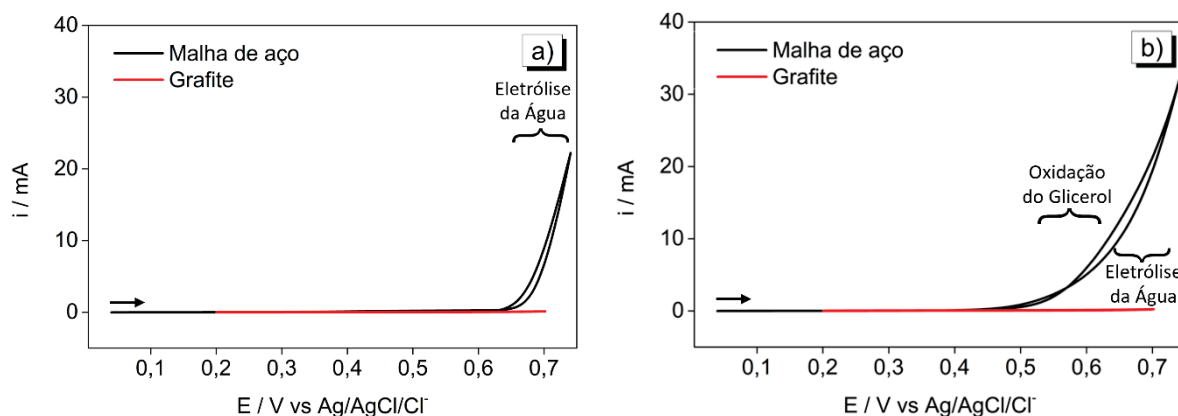
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$

5.1.1 Teste eletroquímico dos suportes

Foram comparados dois tipos de suporte para o catalisador, grafite e malha de aço. A voltametria cíclica foi realizada com cada material sem a presença de catalisador usando o sistema de célula eletroquímica de três eletrodos com o eletrólito NaOH. O objetivo foi medir a resposta eletroquímica do material e determinar se algum dos suportes poderia interferir os resultados da catálise. Em seguida realizou-se a adição de glicerol diretamente no sistema para verificar se havia eletrooxidação do analito. O resultado é mostrado na FIGURA 7.

FIGURA 7 – Voltametria cíclica da malha de aço e do grafite antes (a) e depois (b) da adição de glicerol ($0,0038 \text{ mol L}^{-1}$) (intervalo de 0,2 a 0,75 V, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}), sem a presença de catalisador. Eletrólito de suporte: NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

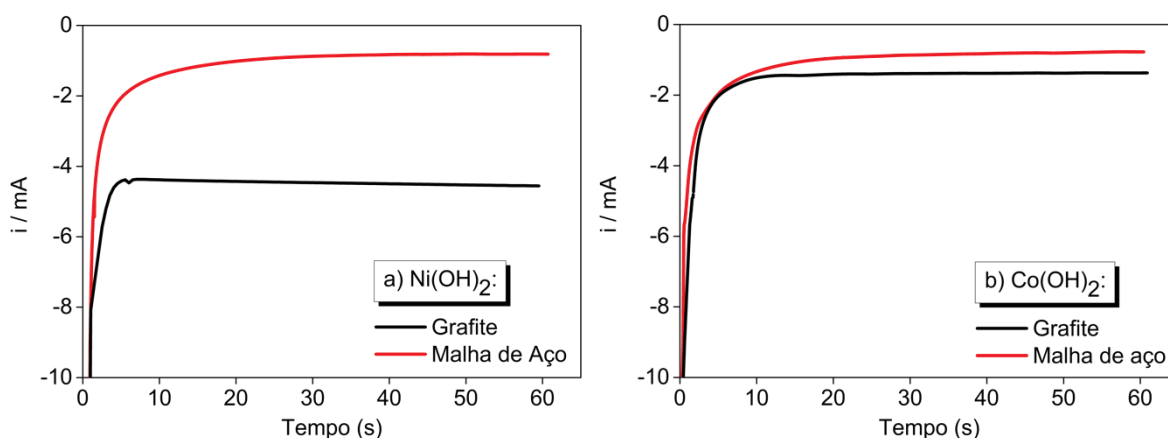


FONTE: O Autor (2023).

Foi observado que a malha de aço sem o catalisador possui atividade eletroquímica. Na FIGURA 7.a, em 0,65 V inicia a região de eletrólise da água apresentado pela malha de aço decorrente da oxidação da água, gerando O_2 na superfície do eletrodo. Após a adição de glicerol (FIGURA 7.b), a resposta eletroquímica do grafite foi baixa quase não variando a intensidade da corrente. Já a malha de aço aumentou a intensidade da corrente e houve um deslocamento do início do mesmo de 0,65 V para 0,5 V, devido à região de oxidação do glicerol. Pode-se

propos a partir deste experimento que a malha de aço como suporte foi capaz de catalisar a oxidação do glicerol, dada a presença de diversos metais em sua composição. Por outro lado, o grafite se mostrou alheio à reação de oxidação, indicando ser o material adequado para este estudo que busca medir a influência da liga Ni-Co na catálise de glicerol. Após testar a atividade eletrocatalítica dos suportes, foi realizada a eletrodeposição de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ por cronoamperometria durante 60 s nos dois materiais. O resultado é mostrado na FIGURA 8.

FIGURA 8 – Cronoamperometria de eletrodeposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ em grafite e malha de aço (potencial aplicado -1,2 V, durante 60 s).



FONTE: O Autor (2023).

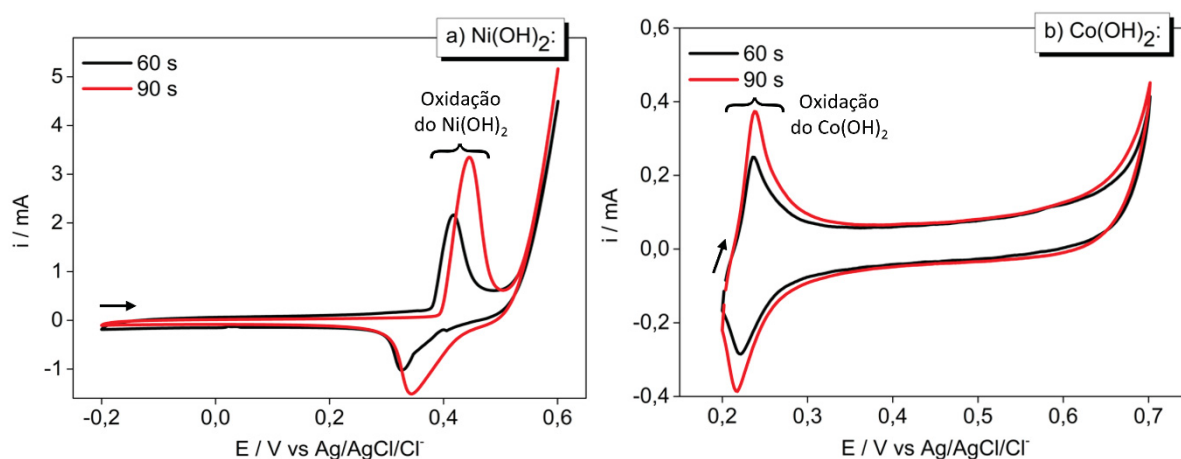
Observou-se uma diminuição de corrente nos primeiros segundos devido a deposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (FIGURA 8.a) e de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (FIGURA 8.b) sobre o eletrodo de trabalho. Houve uma queda mais acentuada na corrente elétrica da malha de aço. Esta relação de proporcionalidade entre a massa de metal depositada e a valor da corrente elétrica do sistema foi mostrada anteriormente na Lei de Faraday (Equação 10). O valor integrado da corrente elétrica no cromatograma do grafite mostrou um valor maior que o da malha de aço, que se deve a maior deposição de metal sobre a superfície do eletrodo. Considerando que a malha de aço apresenta atividade catalítica que pode interferir na reação de eletrooxidação deslocando os picos de oxidação e redução e apresentou menor deposição de material, foi definido o eletrodo de grafite como suporte para os demais experimentos deste trabalho.

5.1.2 Teste de tempo de deposição e de proporções de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$

O catalisador modifica a velocidade da reação de oxidação do glicerol, acelerando de modo proporcional ao aumento da área de contato disponível. Cada metal escolhido para este estudo tem uma influência diferente sobre a reação, sendo necessário identificar qual a melhor proporção deles para o processo. Os fatores que definem melhor ou pior no processo de oxidação de um composto orgânico são o preço, a seletividade para um determinado produto, a resistência à inativação e as condições de operação (OLIVEIRA, 2013; PIRZADI; MESHKANI, 2022; SANTOS et al., 2022). A quantidade de catalisador em contato com o composto é o fator que varia a velocidade da reação, e pode ser definido como a quantidade de catalisador eletroativo. O modo como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ são depositados na superfície do grafite é importante para determinar a área superficial disponível para a catálise. Por isso nos primeiros passos deste estudo buscou-se aumentar a quantidade de material depositado variando o tempo de deposição.

Variou-se a quantidade de precursor (sulfatos de Ni e de Co) na solução mãe e realizou-se a cronoamperometria para deposição. Foram testados dois tempos de deposição, 60 e 90 s com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$. Após a eletrodeposição, os eletrodos modificados foram caracterizados pela técnica de voltametria cíclica e comparada a influência da eletroatividade do catalisador. O resultado é mostrado na FIGURA 9.

FIGURA 9 – Voltametria cíclica do eletrodo modificado com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a) e $\text{Co}(\text{OH})_2$ (b) (intervalo de -0,2 a 0,7 V, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O Autor (2023).

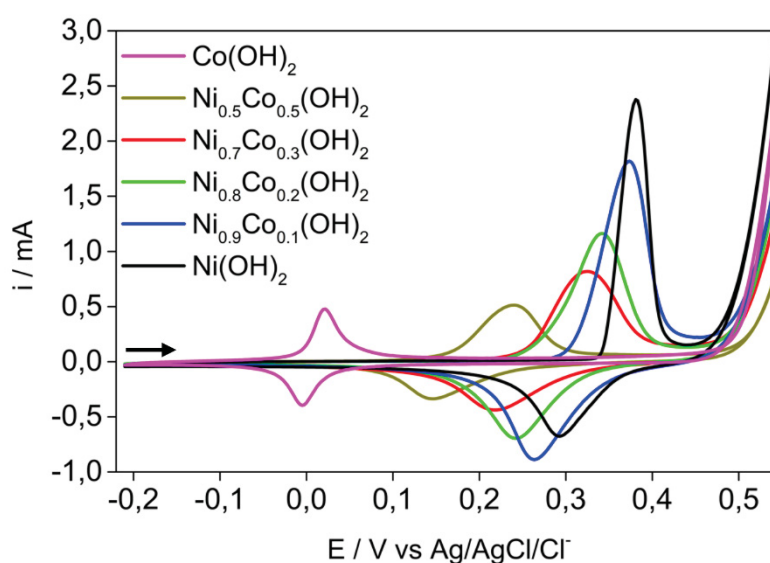
A voltametria cíclica do eletrodo modificado com Ni(OH)_2 (FIGURA 9.a), possui picos de oxidação com corrente positiva e um pico de redução com corrente negativa. O primeiro pico de oxidação com início em 0,4 V se deve a oxidação do Ni(OH)_2 (Equação 1), onde o Ni^{II} oxida para Ni^{III} pela perda de um elétron ativando o hidróxido metálico (FLEISCHMANN; KORINEK; PLETCHER, 1971; VIDOTTI; TORRESI; TORRESI, 2010). A segunda região de oxidação se deve a eletrólise da água presente na solução do eletrólito, que inicia em 0,5 V e gera O_2 na forma bolhas na superfície do eletrodo. O pico de redução é o processo inverso do mostrado na Equação 1, onde o Ni^{III} é regenerado na sua forma de Ni^{II} . A regeneração do catalisador é realizada quando é variado o potencial eletroquímico até - 0,2 V, de modo a reativar o material depositado através da reação de redução do Ni. O aumento do tempo de deposição gerou um aumento de corrente nos potenciais de oxidação para o Ni sem modificar a posição dos picos. Isso aconteceu pelo aumento da atividade eletroquímica do eletrodo, dado que ocorreu um incremento na massa de metal depositado sobre o eletrodo e consequentemente uma maior área superficial. Estes resultados indicam que houve deposição de Ni sobre o suporte, similar a outros trabalhos usados como referência (OLIVEIRA et al., 2013; VIDOTTI; TORRESI; KUBOTA, 2008; WOLFART et al., 2013).

O comportamento do eletrodo modificado com Co(OH)_2 (FIGURA 9.b), possui também picos de oxidação e um pico de redução. O primeiro pico de oxidação com início em 0,2 V se deve a oxidação do Co(OH)_2 (Equação 3), onde Co^{II} oxida para Co^{III} pela perda de um elétron similar ao processo do Ni(OH)_2 (PLETCHER; FLEISCHMANN; KORINEK, 1971). A segunda região de oxidação se deve ao processo de eletrólise descrito antes, e o pico de redução é processo inverso ao da Equação 3, onde Co^{III} é regenerado para Co^{II} . Distintamente do Ni(OH)_2 , o Co(OH)_2 vai sofrendo degradação parcial com o processo de modo irreversível. Outra diferença observável entre a deposição dos dois é a menor intensidade de corrente elétrica dos picos presentes no voltamograma do Co(OH)_2 , que indica menor atividade eletroquímica. A presença dos picos confirmou a possível deposição de Co(OH)_2 sobre a superfície do eletrodo de grafite (OLIVEIRA et al., 2013; VIDOTTI; TORRESI; KUBOTA, 2008; WOLFART et al., 2013)

Após confirmar a presença dos hidróxidos metálicos na superfície dos eletrodos e verificar a sua eletroatividade, foi testada a deposição da liga Ni-Co com proporções variando de 50:50 até 90:10. Como comentado anteriormente, a

proporção de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ traz mudanças na morfologia do catalisador depositado, variando a área superficial disponível para reação e proporcionalmente a atividade catalítica. Além disso, influencia na condutividade do material e na posição do primeiro pico de oxidação e do pico de redução (WOLFART et al., 2013). Os resultados da voltametria cíclica por proporção de liga são mostrados na FIGURA 10.

FIGURA 10 – Voltametria cíclica do eletrodo modificado com $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ (intervalo de -0,2 a 0,55 V, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O Autor (2023).

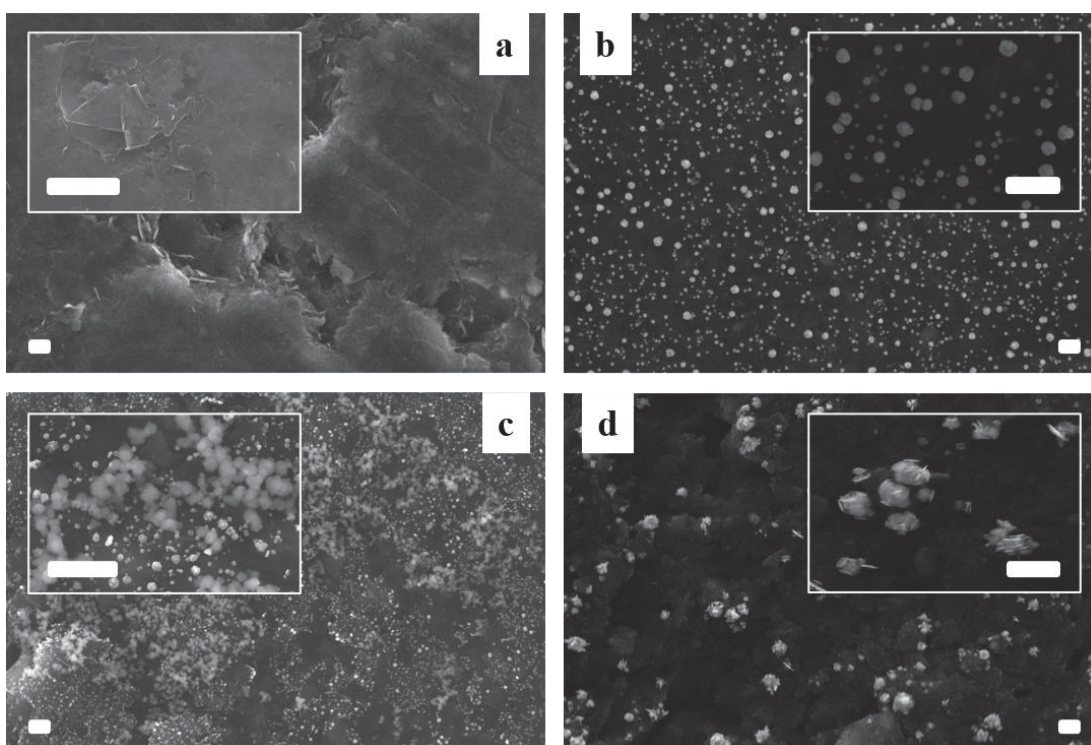
Foi observado que o pico de oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e do $\text{Co}(\text{OH})_2$ se unem em um único pico quando depositados juntos devido a fusão dos metais em uma única fase sólida (FIGURA 10). O mesmo acontece com o pico de redução. Também foi visto que o deslocamento do pico de oxidação e de redução se comportam de maneira proporcional a quantidade de Ni e Co na mistura. Quanto maior a proporção de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mais próximo de 0,4 V é o pico de oxidação, e quanto maior a proporção de $\text{Co}(\text{OH})_2$, mais próximo de 0 V. Este comportamento sugere que a adição de Co gera um processo de transferência de elétrons mais rápido, e se deve a contribuição do Co à condutividade elétrica da liga que oxida a um menor potencial eletroquímico, dado que o Co é mais condutor que o Ni. Já o Ni possui maior eletroatividade, obtendo picos de oxidação de maior intensidade de corrente elétrica (HABIBI; DELNAVAZ, 2016; YAN et al., 2020). Para se ter um catalisador estável e eficiente, é necessário que o pico de oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e do $\text{Co}(\text{OH})_2$ esteja afastado da região de eletrólise da

água que inicia em 0,5 V. Quando mais próximo da eletrólise da água, parte da energia elétrica fornecida ao sistema é usada para formação O_2 e não para oxidação da molécula de interesse. Por isso optou-se nesse trabalho por usar uma liga, além dos hidróxidos metálicos puros, que possui um pico de oxidação intenso ao mesmo tempo que fica mais afastado da região de eletrólise da água. Voltamogramas similares foram obtidos em outros estudos como o de Wolfart et al. (2013) e Oliveira (2013).

5.2 CARATERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Depois de depositar o catalisador de $Ni_xCo_y(OH)_2$ e verificar a eletroatividade, foi feita uma análise morfológica e estrutural do eletrodo. A importância desse estudo é observar se o material foi depositado de maneira uniforme ou por aglomeração, e também analisar se o $Ni(OH)_2$ e o $Co(OH)_2$ estão presentes na superfície do eletrodo. A uniformidade da deposição será fundamental para obter maior área de contato com o eletrólito e aumentar a taxa da reação de oxidação. Para isso foram realizados testes de MEV, FT-IR e ICP-OES. Na FIGURA 11 são mostrados os resultados de MEV dos eletrodos modificados com $Ni(OH)_2$, $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ e sem catalisador.

FIGURA 11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos eletrodos de grafite sem catalisador (a) e com $Ni(OH)_2$ (b), $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ (c) e $Co(OH)_2$ (d). (Escala: 2 μm)



FONTE: O Autor (2023).

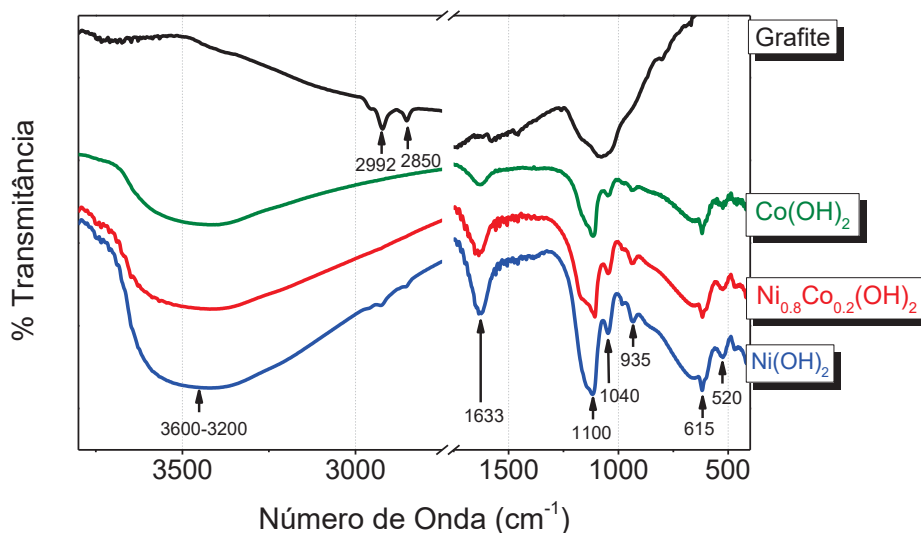
A deposição do catalisador foi de forma globular e homogênea em toda a superfície do eletrodo, sem uma estrutura bem definida. Este resultado é similar ao encontrado em outros estudos envolvendo Ni(OH)_2 ou ligas $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ (HUTTON et al., 2011; SOARES et al., 2016; WOLFART et al., 2013). Na FIGURA 11.a é possível observar a superfície não uniforme do eletrodo de grafite, com ausência de partículas depositadas. O eletrodo com Ni(OH)_2 (FIGURA 11.b) apresentou um resultado superior ao do eletrodo com Co(OH)_2 (FIGURA 11.d) devido a uma maior quantidade depositada de material e um tamanho menor de partícula, porém foi inferior ao eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (FIGURA 11.c). As partículas mostraram tamanhos aproximados menores que $1\ \mu\text{m}$ sem grande variação entre partículas, sugerindo uma deposição com tamanho controlado. A maior eficiência na eletrodeposição de catalisador no eletrodo modificado com liga metálica se deve provavelmente a sinergia entre os metais que promove, além da ligação química, a adsorção física das partículas.

Além dos estudos citados anteriormente, comparou-se com outros trabalhos como o de Santos et al. (2022) que precipitou por via química uma liga de Ni-Ag, com tamanho de partículas maiores que $10\ \mu\text{m}$ e uniformemente dispersas sobre a superfície de óxido de grafite. Em outro estudo, Yan (2019) precipitou por via química uma liga de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$, com tamanho de partículas entre 2,3 e 5,9 nm, sobre o material MCM-41. Habibi (2016) depositou por via química a liga $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{OH})_2$ em eletrodos de carbono cerâmico, obtendo partículas entre 30 e 80 nm. A eletrodeposição mostrou assim resultados condizentes com deposições químicas de materiais similares. Estudos de eletrodeposição realizados no nosso grupo de pesquisa – GPMIn, conseguiram tamanhos de partículas similares, como o de Wolfart et al. (2013) que depositou ligas de Ni-Co sobre ITO e Pt, obtendo partículas de tamanhos inferiores a $1\ \mu\text{m}$ para oxidação de glucose.

Com os resultados de MEV, foi possível observar a uniformidade e o formato globular do material depositado, com tamanho de partícula controlado. Para obter informações sobre a estrutura química do catalisador foi utilizada a técnica de espectroscopia FT-IR. A análise por FT-IR mostra o comportamento das estruturas moleculares na superfície do eletrodo. Isso é importante para identificar se existe ou não a presença de hidróxidos metálicos no catalisador. Através da excitação energética da amostra, é possível mapear como as ligações respondem através de suas vibrações. Essas vibrações ocorrem entre dois átomos iguais ou diferentes, em

movimentos de estiramento ou deformação. Na FIGURA 12 são mostrados os resultados de FT-IR dos eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ e sem catalisador.

FIGURA 12 – Resultados de FT-IR do eletrodo sem catalisador e com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$. (Pastilha de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} , intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1}).



FONTE: O Autor (2023).

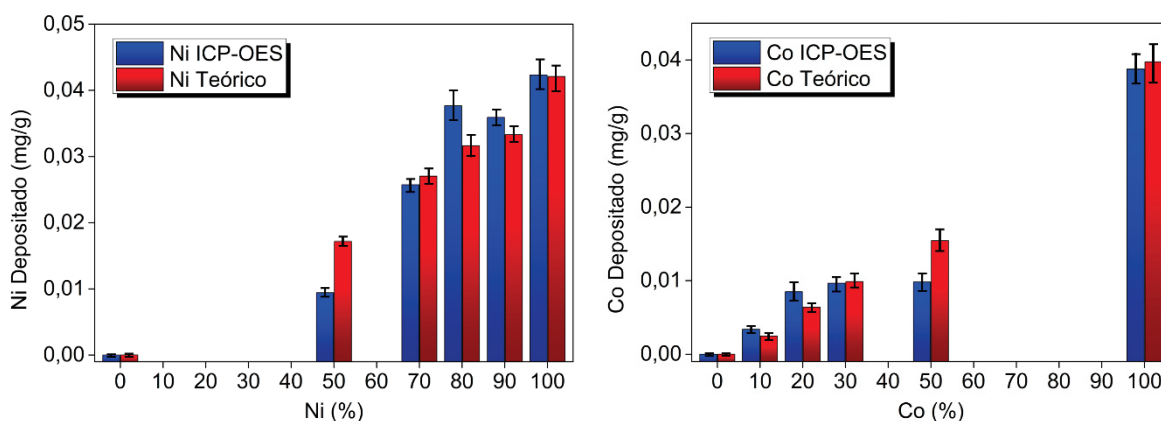
Na FIGURA 12 é possível observar que todos os eletrodos possuem uma banda similar em 1100 cm^{-1} , devido a vibração da ligação C-C do grafite. Outra banda comum, mas somente nos eletrodos com catalisador, foi entre 3200 e 3600 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação O-H do hidróxido (BATISTA et al., 2019). No eletrodo de grafite sem catalisador foi possível observar bandas em 2360 , 2850 e 2992 cm^{-1} devido aos estiramentos das ligações C-C e C-H presentes no material. Nos eletrodos com $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}_y(\text{OH})_2$ apareceram bandas relacionadas ao estiramento C-O em 1633 cm^{-1} e a deformação O-H em 1040 cm^{-1} . Bandas em 615 e 520 cm^{-1} caracterizaram ligações Ni-O e Co-O (SUDHASREE et al., 2014). A presença de vibrações dos hidróxidos são um indicativo da presença do catalisador sobre a superfície do grafite.

Com os resultados de MEV e FT-IR foi possível identificar que o catalisador sintetizado está uniformemente depositado na superfície do eletrodo, sendo provavelmente composto por hidróxidos metálicos. São utilizadas várias técnicas para identificar metais em amostras. Dentre elas, a técnica de ICP-OES identifica metais e outros elementos através de um sistema onde a amostra é excitada por plasma

aquecido. O equipamento mede a radiação eletromagnética das regiões de luz visível e ultravioleta emitida por átomos e íons excitados quando retornam ao seu estado fundamental. É uma técnica muito versátil que possibilita identificar quase todos os elementos da tabela periódica, além de ser usada para qualquer tipo de amostra após o devido preparo. No presente estudo foi feita a análise de ICP-OES para identificar Ni e Co na superfície do eletrodo.

Pela técnica de ICP-OES foram quantificados os metais em cada um dos eletrodos com catalisador. A análise forneceu a quantidade de cada metal, que posteriormente foi dividida pela massa do eletrodo a modo de comparação (YAN et al., 2020). Em um segundo momento, foi calculado o valor teórico de Ni e Co depositados no eletrodo a partir da Equação 10 que relaciona a lei de Faraday e o valor de corrente elétrica da cronoamperometria de deposição. Para isso foi integrada a área abaixo do eixo x e acima da curva do gráfico de cronoamperometria (FIGURA 8) de modo a obter a carga elétrica. Esse procedimento foi realizado para cada um dos eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$. O comparativo das quantidades de Ni e Co depositados encontrados por ICP-OES e por cálculo teórico são mostrados na FIGURA 13.

FIGURA 13 – Comparação entre a quantidade de Ni e Co experimental obtida por ICP-OES e a teórica calculada pela lei de Faraday.



FONTE: O Autor (2023).

Na FIGURA 13 temos a relação da quantidade de Ni ou Co depositada por eletrodo. Em alguns casos houve maior quantidade de Ni ou Co encontrada pela análise de ICP-OES que a calculada pela lei de Faraday, provavelmente devido a fatores alheios a eletrodeposição, como a adsorção física promovida pela sinergia da

liga. A comparação dos resultados indicou valores próximos entre a quantidade teórica e a experimental obtida por ICP-OES. Isso mostra que o processo de eletrodeposição é eficiente, sem perda de energia e com rendimento até superior do que o esperado em alguns casos. Dentre as proporções analisadas, a que obteve melhor resultado de quantidade de metal depositada foi a do eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, dado que conseguiu um valor igual ao teórico no caso do Co e superior no caso do Ni. Este resultado convalida o que foi visto na análise de MEV (FIGURA 11), onde o eletrodo modificado com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ apresentou uma maior quantidade de partículas depositadas. Mais estudos são necessários para determinar a quantidade de catalisador eletroativo nos eletrodos, de modo a otimizar a eficiência da reação.

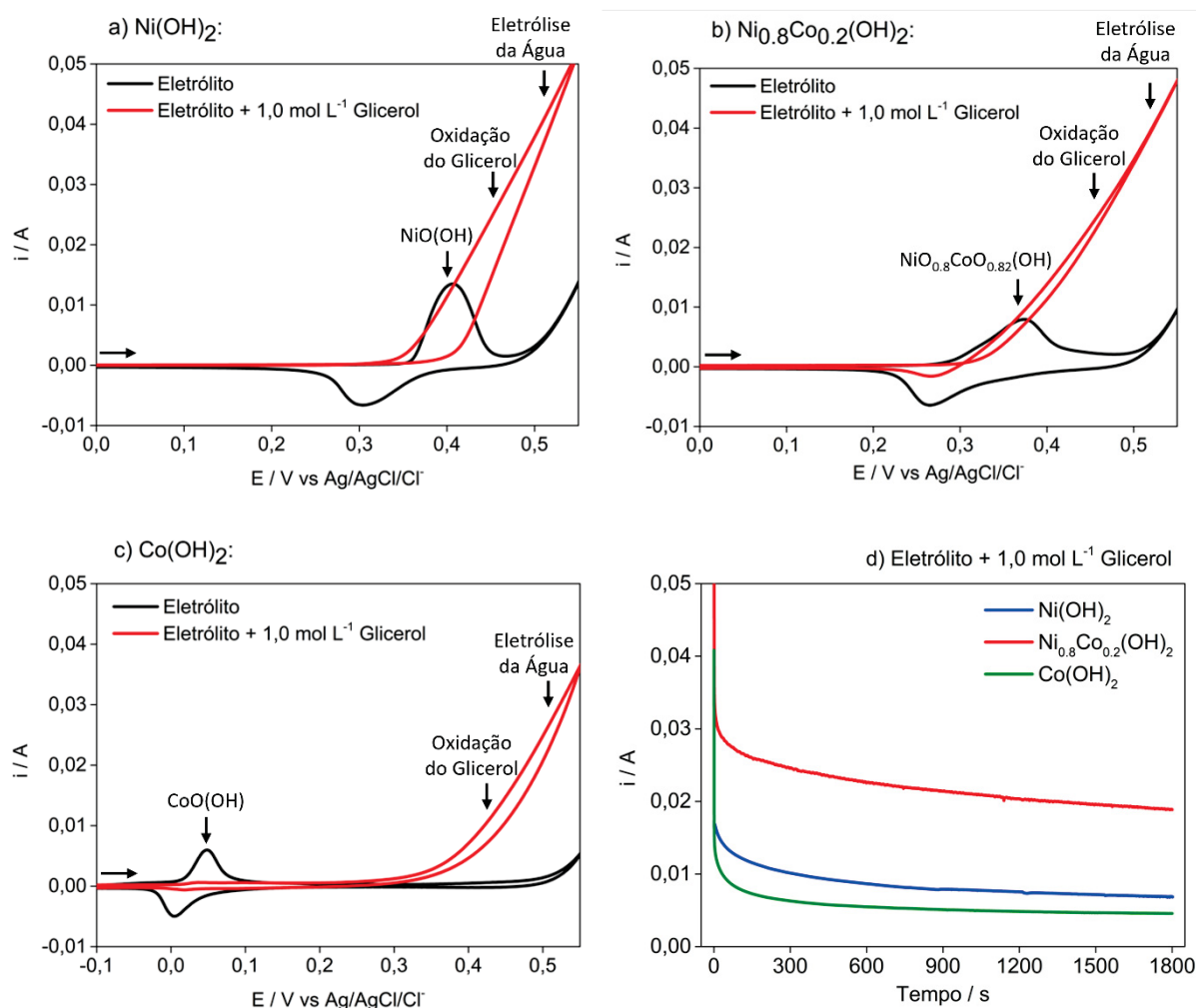
5.3 ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL

Após a síntese e caracterização do catalisador, realizou-se experimentos de eletrooxidação de glicerol. O objetivo desses experimentos foi comparar os desempenhos dos eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ na eletrooxidação, a estabilidade com o tempo e identificar os produtos gerados. O primeiro passo foi para verificar o desempenho do catalisador na eletrooxidação do glicerol e determinar o potencial eletroquímico ideal da reação. Isso foi feito por meio da técnica de voltametria cíclica descrita anteriormente, variando o potencial de -0,2 V até 0,7 V na semi-célula eletroquímica de três eletrodos em sistema de fluxo fechado com glicerol solubilizado no eletrólito. Também foi realizada a cronoamperometria com o potencial eletroquímico fixo em 0,45 V durante 30 min com eletrodos de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ para verificar se houve mudança de corrente elétrica devido a reação de eletrooxidação e qual mostrou maior desempenho catalítico.

Na FIGURA 14 abaixo, é mostrado que houve uma tendência de aumento na corrente após a adição de glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Antes da adição, é possível notar o comportamento típico de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ com dois picos de oxidação e um de redução, como mostrado anteriormente na FIGURA 10. Após a adição de glicerol os eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (FIGURA 14.a) e de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (FIGURA 14.b) tiveram um aumento de corrente unindo os dois picos de oxidação, dado que o potencial de oxidação do glicerol se encontra entre os dois picos. No caso do eletrodo de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (FIGURA 14.c) houve também um aumento de corrente na mesma região. A oxidação do glicerol aumenta a corrente do sistema, mostrando que ocorre a transferência de elétrons

descrita nas Equações 5 até 9. Quanto maior o contato da solução com catalisador e o tempo de residência, maior é a troca de elétrons ocasionando o rompimento das ligações O-H e posteriormente das ligações C-C (YAN et al., 2020). A comparação dos eletrodos com e sem catalisador mostrou que a influência do catalisador é fundamental para a eletrooxidação do glicerol, como também para uma reação de eletrólise da água se usado em uma célula de combustível (LIN et al., 2017).

FIGURA 14 – Voltametria cíclica com eletrodo de Ni(OH)_2 (a), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (b) e Co(OH)_2 (c) antes e depois da adição de glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Cronoamperometria dos eletrodos com glicerol durante 30 min (d) (intervalo de -0,2 a 0,7 V para VC e 0,45 V para cronoamperometria, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O Autor (2023).

A partir destes resultados de voltametria cíclica obtemos dados importantes sobre a faixa na qual ocorre a eletrooxidação do glicerol, que está entre 0,4 e 0,5 V. Abaixo de 0,4 V temos o Ni(OH)_2 ainda na forma Ni^{II} , que não é capaz de adsorver o

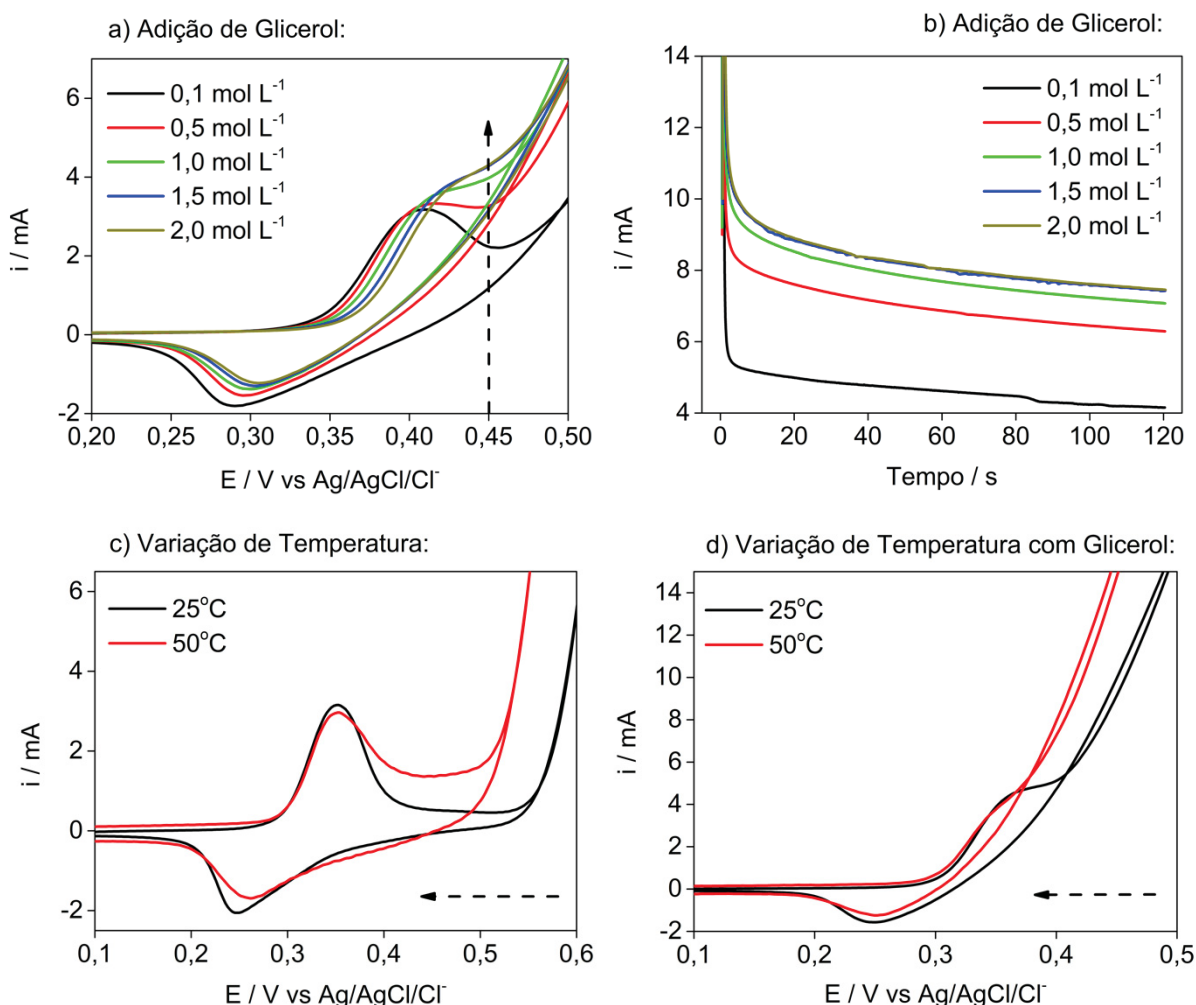
glicerol. Somente o $\text{Co}(\text{OH})_2$ se encontra na forma de Co^{III} resultando em um baixo rendimento do processo. Por outro lado, quanto mais próximo de 0,5 V, maior é o gasto energético com a eletrólise da água, sendo os sítios ativos do catalisador ocupados por moléculas de água que competem com a reação de oxidação do glicerol. Assim, foi definido como sendo 0,45 V o potencial eletroquímico ideal para eletrooxidação do glicerol. Na FIGURA 14.d temos a comparação entre eletrodos com o potencial ideal aplicado durante 30 min, onde o eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ novamente apresentou um resultado superior, seguido do eletrodo com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e com menor atividade eletrocatalítica o eletrodo com $\text{Co}(\text{OH})_2$.

5.3.1 Teste de variação de concentração e de temperatura

Foram testadas diversas concentrações de glicerol para verificar o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$. Em processos de escala industrial é necessário manter a diluição em níveis operacionais, de modo a evitar o aumento do custo por uso excessivo de água, mas também considerando que a viscosidade do glicerol pode ser um empecilho para o bom funcionamento de bombas. Outro teste realizado foi a variação da temperatura do sistema para compreender o comportamento do glicerol com a mudança de parâmetros operacionais.

O resultado do teste de concentração indicou que o sistema de eletrocatalise alcança um limite de oxidação do glicerol (FIGURA 15.a e 15.b). Quanto maior a concentração de glicerol, maior foi a resposta da corrente elétrica do sistema, porém indicando um limite físico dos eletrodos devido a limitação da área superficial. No resultado da cronoamperometria fica claro a tendência de saturação do sistema após $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, indicando que após essa concentração não há aumento da eletrooxidação ao acrescentar glicerol. Para o sistema de fluxo fechado usado neste trabalho, optou-se por usar a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ que mostrou alta intensidade de corrente sem ter saturação de glicerol no meio. Também foi utilizada essa concentração baseada nos trabalhos de outros autores que oxidaram glicerol em sistemas de bancada e batelada, mostrados na TABELA 2.

FIGURA 15 – Teste de variação de concentrações de glicerol com eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ por VC (a) e cronoamperometria (b). Teste de variação de temperatura com eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ por VC sem (c) e com (d) glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) (intervalo de $-0,2$ a $0,6 \text{ V}$ para VC e $0,45 \text{ V}$ para cronoamperometria, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O Autor (2023).

No teste de temperatura foi possível ver um incremento na atividade catalítica do eletrodo modificado com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (FIGURA 15.c). Não houve efeito significativo sobre os picos de oxidação e redução do hidróxido metálico, porém houve um deslocamento do pico de eletrólise da água, diminuindo o potencial necessário para a reação. Este resultado é um ótimo indicador para reações que visam obtenção de hidrogênio a partir do glicerol (AHMAD et al., 2021; LIN et al., 2017; MATSUOKA et al., 2005), porém é um empecilho para a eletrooxidação dado que sobrepõem a região de oxidação do glicerol. É possível notar esse efeito na FIGURA 15.d, onde não é possível distinguir se o aumento de corrente é devido a oxidação do glicerol ou ao deslocamento do pico de eletrólise da água. Optou-se assim em manter as reações

de eletrooxidação da água em temperatura ambiente, como outros trabalhos mostrados na TABELA 2.

5.3.2 Teste de estabilidade

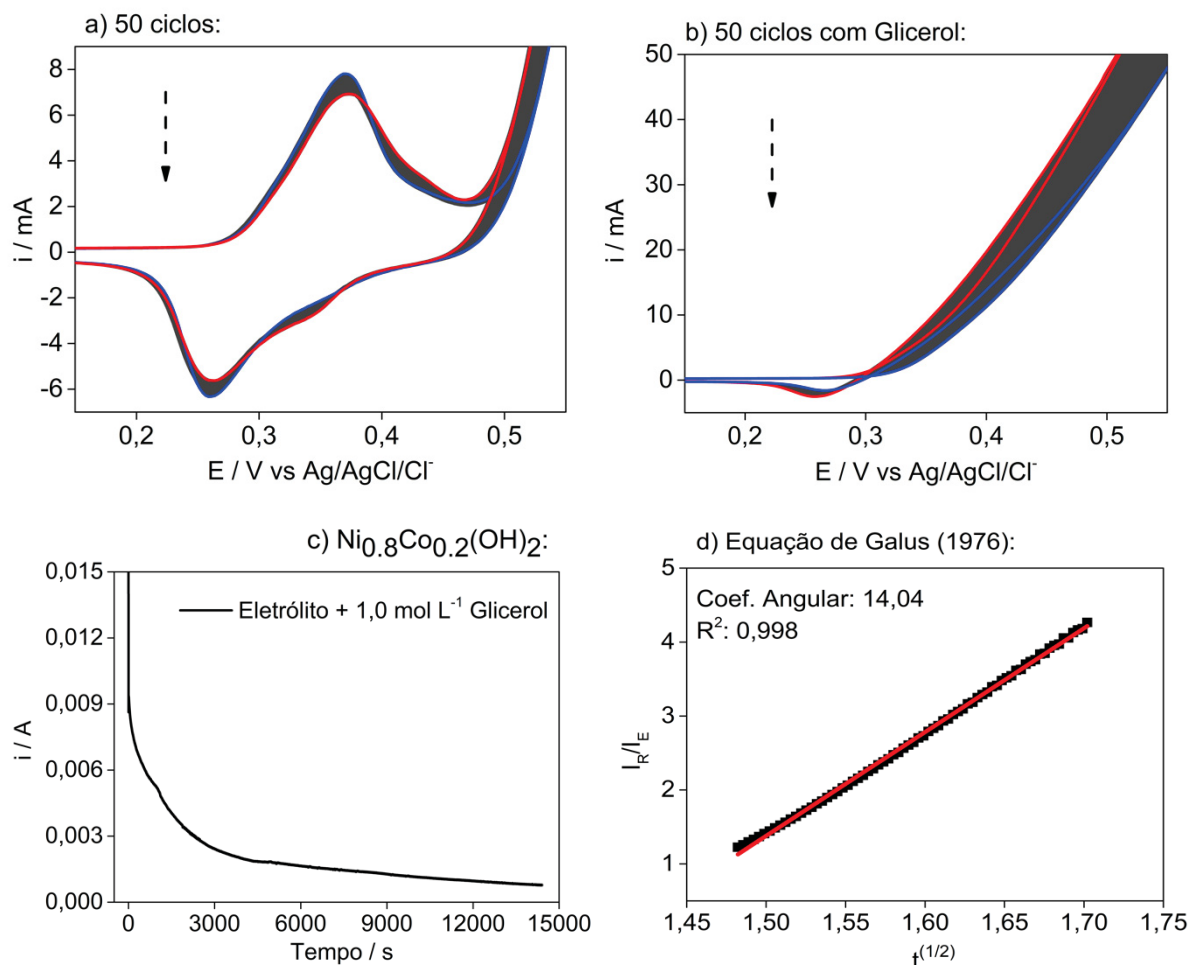
O teste de estabilidade do catalisador foi realizado em duas etapas, a primeira foi por voltametria cíclica variando o potencial de -0,2 até 0,7 V por 50 ciclos. A segunda etapa foi por cronoamperometria, onde foi aplicado um potencial eletroquímico fixo, definido anteriormente como 0,45 V, por um intervalo de tempo de 4h. Este teste gera importantes informações do sistema: a primeira delas é o andamento da reação de eletrooxidação, detectada pela mudança da corrente elétrica no voltamograma. A segunda é a estabilidade do sistema, indicada pelo decaimento da corrente em função do tempo e que indica a resistência do catalisador ao meio no qual está operando.

Após 50 ciclos de voltametria cíclica, houve queda da corrente tanto no sistema com eletrólito (FIGURA 16.a) como no sistema com glicerol (FIGURA 16.b). Porém a queda foi mais acentuada no segundo sistema, devido a possível inativação do catalisador por deposição de produtos da oxidação e ligações com CO e CO₂ gerados. Na FIGURA 16.c é possível acompanhar melhor o decaimento da corrente durante a reação de oxidação pela técnica de cronoamperometria, onde foi possível calcular a proporção de inativação dos catalisadores relacionando a corrente inicial (desconsiderando os primeiros segundos de reação) com a final.

O eletrodo com Ni(OH)₂ apresentou a maior queda de corrente, aproximadamente 76,3% após 1 h e 91,4% após 4 h, seguido do eletrodo com Co(OH)₂ com 54,5% após 1 h e 64,5% após 4 h e do eletrodo com Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ com 48,0% após 1 h e 62,6% após 4 h. A queda de corrente pode acontecer por diversos motivos, entre eles, como a inativação dos sítios ativos do catalisador por adsorção de CO e CO₂ gerado, deposição de outros produtos sinterizando o eletrodo ou a diminuição da quantidade de glicerol disponível para reação (PIRZADI; MESHKANI, 2022). Nos primeiros momentos da reação, ocorre uma rápida oxidação da solução em contato com o eletrodo, mas esse fenômeno decai exponencialmente devido à influência do processo de transferência de massa que ocorre na célula eletroquímica. A reação tende a cair em um platô onde ocorre a oxidação por difusão

de massa, o que diminui a velocidade da reação catalítica (MIMURA et al., 2014, 2018).

FIGURA 16 – Teste de estabilidade com eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ por VC sem (a) e com (b) glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Cronoamperometria do eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ com glicerol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) durante 4 h (c) e gráfico da equação de Galus para obter a constante de reação eletroquímica (d) (intervalo de -0,2 a 0,6 V para VC e 0,45 V para cronoamperometria, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}). Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O Autor (2023).

A liga Ni-Co teve um impacto positivo na estabilidade do eletrodo mostrando a sinergia dos componentes, que apresentou maior estabilidade comparado aos hidróxidos metálicos puros (DANAEE et al., 2008; PIRZADI; MESHKANI, 2022). Outros estudos variaram também fatores como temperatura, pH e concentração de glicerol para melhorar a eficiência do processo de oxidação de glicerol e obtiveram comportamentos similares (ANDREU et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2013; SANTOS et al., 2022; YAN et al., 2020). Habibi (2016) cita que a conservação da corrente durante

a cronoamperometria é um indicador de estabilidade do catalisador, suportando armazenamento por longos períodos e resistência ao meio.

Com os dados das cronoamperometrias foi possível gerar gráficos baseados na equação de Galus (1976) (Equação 11) para calcular as constantes de reação eletroquímica dos eletrodos modificados (FIGURA 16.d). Os dados usados são os dos primeiros segundos do cromatograma, nos quais a difusão mássica ainda não predominou no sistema devido ao processo de transferência de massa. Através dessa equação foi possível encontrar a constante para cada uma das proporções de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, de modo a identificar qual contribui mais para a catálise de glicerol. Os experimentos foram feitos em triplicata e os resultados são mostrados na Tabela 6.

TABELA 6 – Comparação da constante de reação eletroquímica do grafite sólido e do eletrodo modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$.

Eletrodo Modificado	k (mol⁻¹ L s⁻¹)
Grafite	1,13 ± 0,05
Co(OH)₂	28,6 ± 0,8
Ni_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂	14,0 ± 0,4
Ni_{0.7}Co_{0.3}(OH)₂	65 ± 1
Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂	115 ± 3
Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂	87 ± 2
Ni(OH)₂	78 ± 2

FONTE: O Autor (2023).

Os valores mostrados na FIGURA 16 indicam que o Ni(OH)_2 ($78,35 \pm 2,30 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) possui uma atividade catalítica maior para oxidação do glicerol que o Co(OH)_2 ($28,63 \pm 0,81 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Essa atividade se expressa em uma maior velocidade de reação e, por conseguinte, em uma maior corrente elétrica quando realizada a cronoamperometria de oxidação. Um resultado interessante foi o do eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ($114,85 \pm 3,01 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) que obteve a maior constante de reação do estudo, possivelmente ao deslocamento do pico de oxidação e a sinergia dos metais já visto nos experimentos anteriores. Isso reafirma a escolha da liga Ni-Co ao invés do hidróxido metálico puro como catalisador mais adaptado para reação de eletrooxidação de glicerol. A maior quantidade de Ni na liga se mostra mais atrativa,

dado que apresenta maior eletroatividade e menor custo, enquanto o Co aumenta a condutividade do material e retarda a inativação por CO e CO₂.

Outros estudos mostraram valores similares de constantes para o glicerol. Rossi et al. (2020) obteve 178 mol⁻¹ L s⁻¹ com um catalisador à base de Co e 99,2 mol⁻¹ L s⁻¹ com um à base de Ni na oxidação de S₂O₃. Outro estudo com objetivo oxidar álcoois obteve para o glicerol, utilizando um catalisador à base de Ni e Ag, o valor de 100 mol⁻¹ L s⁻¹ (SANTOS et al., 2022). Esses resultados se aproximam dos valores obtidos neste trabalho usando catalisadores e substratos similares, o que mostra a competitividade do material sintetizado.

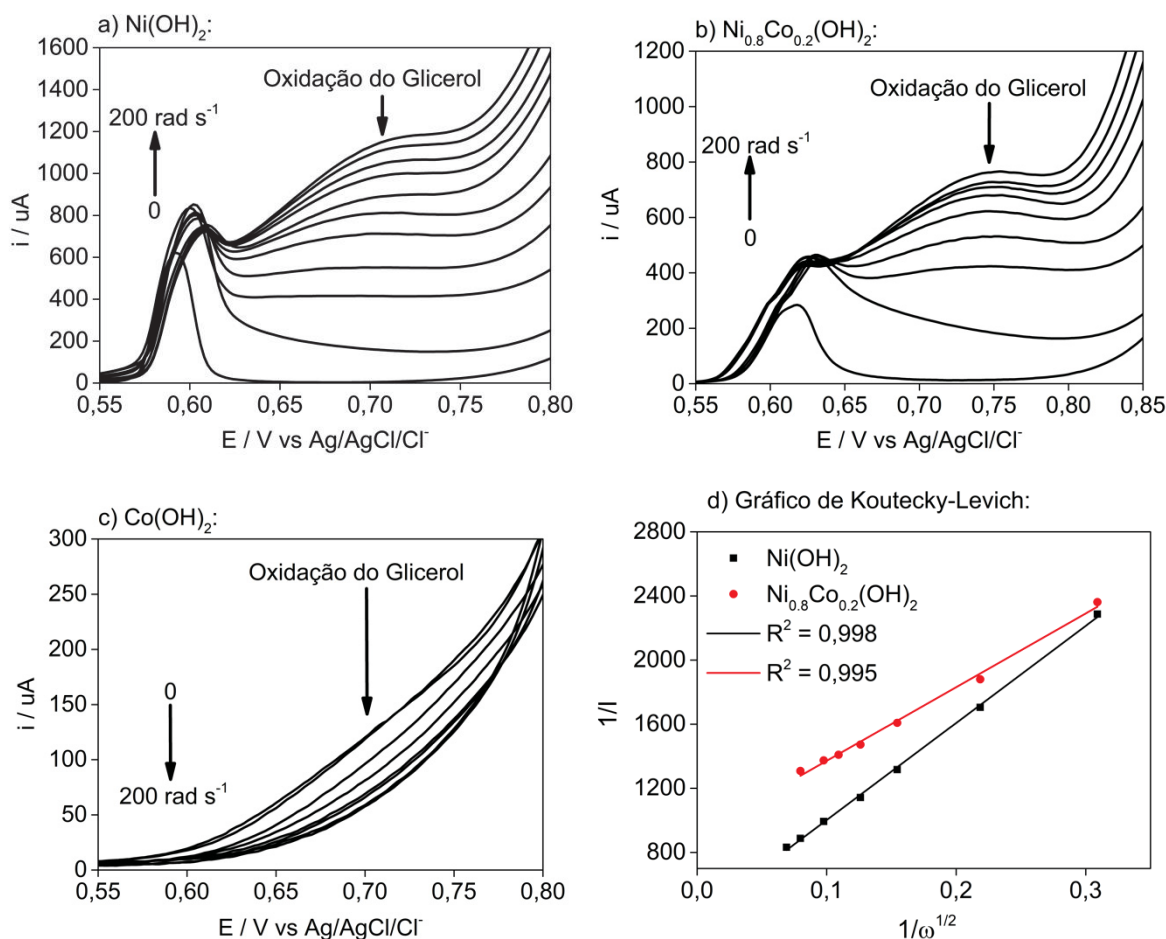
5.4 ESTUDO DE PARÂMETROS CINÉTICOS COM EDR

Para verificar e comparar o desempenho eletrocatalítico dos eletrodos foram obtidos alguns parâmetros cinéticos, como o número de elétrons transferidos na reação e a constante de transferência catalítica heterogênea usando a voltametria linear pela técnica de EDR. Com essas informações é possível entender melhor como os produtos foram oxidados de acordo com o número de elétrons transferidos. Ao realizar a voltametria linear variando a velocidade angular de rotação do eletrodo em torno de um eixo, cria-se um fluxo de convecção que reduz a camada de difusão, eliminando a limitação do transporte de massa de espécies eletroativas para a superfície do eletrodo (SOARES; MARCHESI; VIDOTTI, 2016). Outras metodologias utilizam experimentos eletroquímicos estacionários, baseados em voltametria cíclica ou cronoamperometria para encontrar a constante de transferência catalítica (MATHEW; SANDHYARANI, 2013; WEI et al., 2014; WOLFART et al., 2013).

Na FIGURA 17, são apresentados os voltamogramas lineares dos eletrodos modificados com Ni_xCo_y(OH)₂ obtidos pela técnica de EDR e o gráfico de Koutecky-Levich usando os valores de corrente no potencial de 0,45 V. Ocorreu um comportamento semelhante nos eletrodos de Ni (FIGURA 7.a e 7.b), onde o pico de oxidação do glicerol aumentou proporcionalmente ao aumento da velocidade angular do eletrodo. Este teste veio confirmar as afirmações feitas anteriormente sobre a deposição do catalisador e a reação de oxidação da molécula orgânica, dado que é visível o incremento do pico de oxidação do glicerol em 0,45 V com o aumento da velocidade angular. No caso do eletrodo com Co(OH)₂ (FIGURA 7.c), não houve

aumento proporcional da corrente, devido ao fato do catalisador não apresentar estabilidade em condições de rotação (SOARES; MARCHESI; VIDOTTI, 2016).

FIGURA 17 – Voltamogramas lineares realizados em diferentes condições de rotação dos eletrodos com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (b) e $\text{Co}(\text{OH})_2$ (c) com glicerol (2 mmol L^{-1}), (intervalo de -0,2 a 0,9 V, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}). Eletrólito suporte: $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Gráfico de Koutecky-Levich obtido a partir dos dados dos eletrodos com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (d).



FONTE: O Autor (2023).

Assim, foi possível calcular os parâmetros cinéticos apenas dos eletrodos com Ni a partir do gráfico de Koutecky-Levich (FIGURA 7.d), relacionando os coeficientes linear e angular com o número de elétrons transferidos e a constante eletrocatalítica heterogênea. Quanto ao número de elétrons transferidos durante a reação, o eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ apresentou o valor de 11 ± 1 elétrons enquanto o de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obteve 8 ± 1 elétrons. Isso indica em ambos os casos que ocorre uma oxidação parcial do glicerol, já que a oxidação total envolve a transferência de 14 elétrons. A presença

de Co apresentou um impacto positivo na estrutura do catalisador, possivelmente devido ao aumento da condutividade característica deste material.

O cálculo da constante de transferência heterogênea catalítica mostrou valores de $3,37 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ($\pm 1,14 \cdot 10^{-3}$) para o eletrodo contendo $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, e $9,06 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ($\pm 6,75 \cdot 10^{-4}$) para o eletrodo com $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O valor relativamente menor da constante no eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ provavelmente se deve à presença de Co em sua estrutura, mas sem reduzir a capacidade catalítica do material. Outro motivo está relacionado ao número de elétrons transferidos, visto que houve maior coeficiente linear no eletrodo $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ e maior número de elétrons transferidos durante a reação, o baixo valor da constante de reação indica que o processo de transporte de massa influencia menos que a reação catalítica (POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 1998). Quanto menor o coeficiente angular no gráfico de Koutecky-Levich, maior o número de elétrons transferidos durante a reação, e quanto menor o coeficiente linear, maior o valor da constante heterogênea catalítica. Outros estudos mostraram que quanto maior a espessura da camada do catalisador e menor a concentração do analito, maior a taxa de transferência de massa na reação em detrimento do processo catalítico (POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 1998).

5.5 ESTUDO DOS PRODUTOS POR CG-MS

Após sintetizar o eletrodo modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ e caracterizá-lo, foi possível realizar a eletrooxidação do glicerol e testar a sua estabilidade, além de comparar sua eletroatividade através da constante de reação eletroquímica e de parâmetros cinéticos. O último passo dado neste trabalho foi a identificação dos produtos gerados na eletrocatalise de glicerol por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).

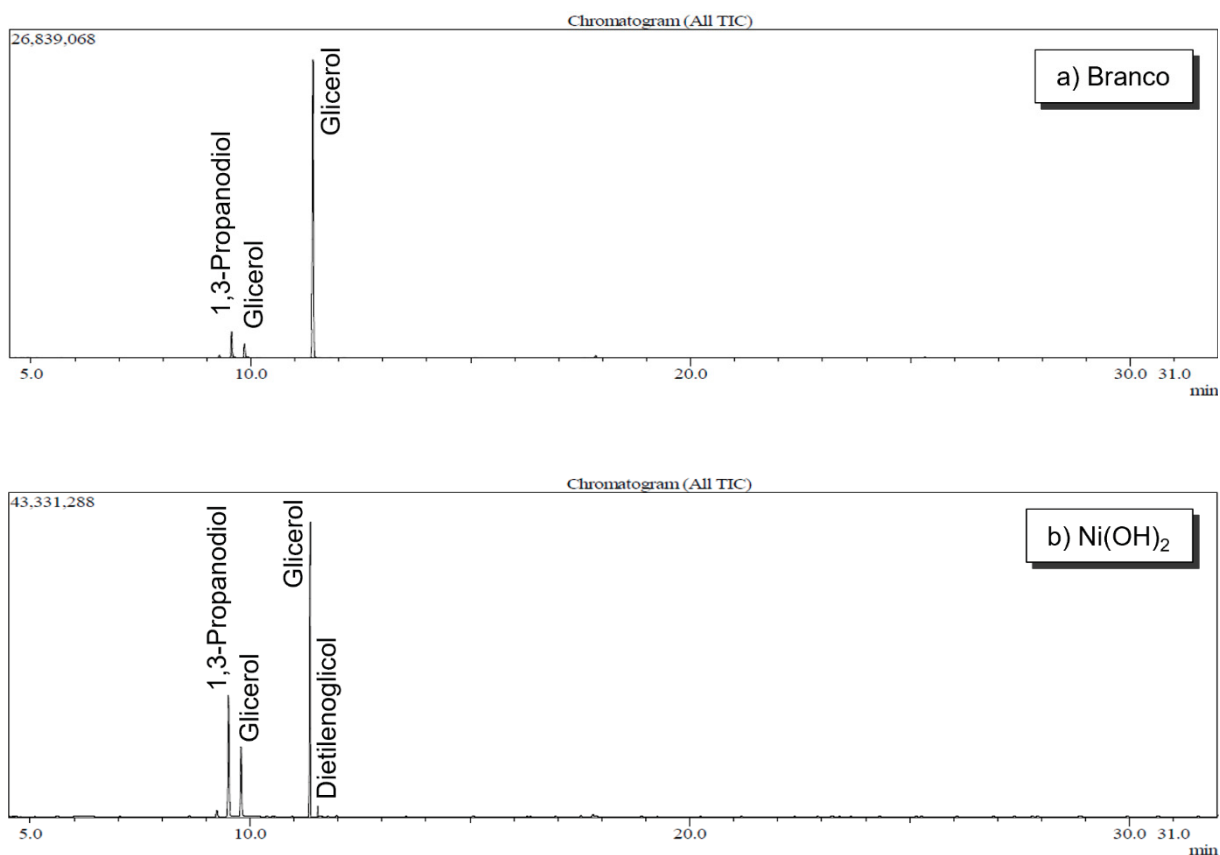
Alguns estudos atualmente estão criando catalisadores seletivos para alguns produtos da oxidação do glicerol, dado que é uma molécula versátil em relação a gama de produtos que podem ser sintetizados a partir dela (SCHNAIDT et al., 2011). Tendo dois álcoois primários e um secundário na sua estrutura, sua oxidação se dá inicialmente pelos álcoois primários gerando aldeídos. Seguida dessa reação pode haver uma segunda oxidação gerando ácido carboxílico ou uma oxidação do álcool secundário em uma cetona (ROQUET et al., 1994). Isso permite a geração de vários

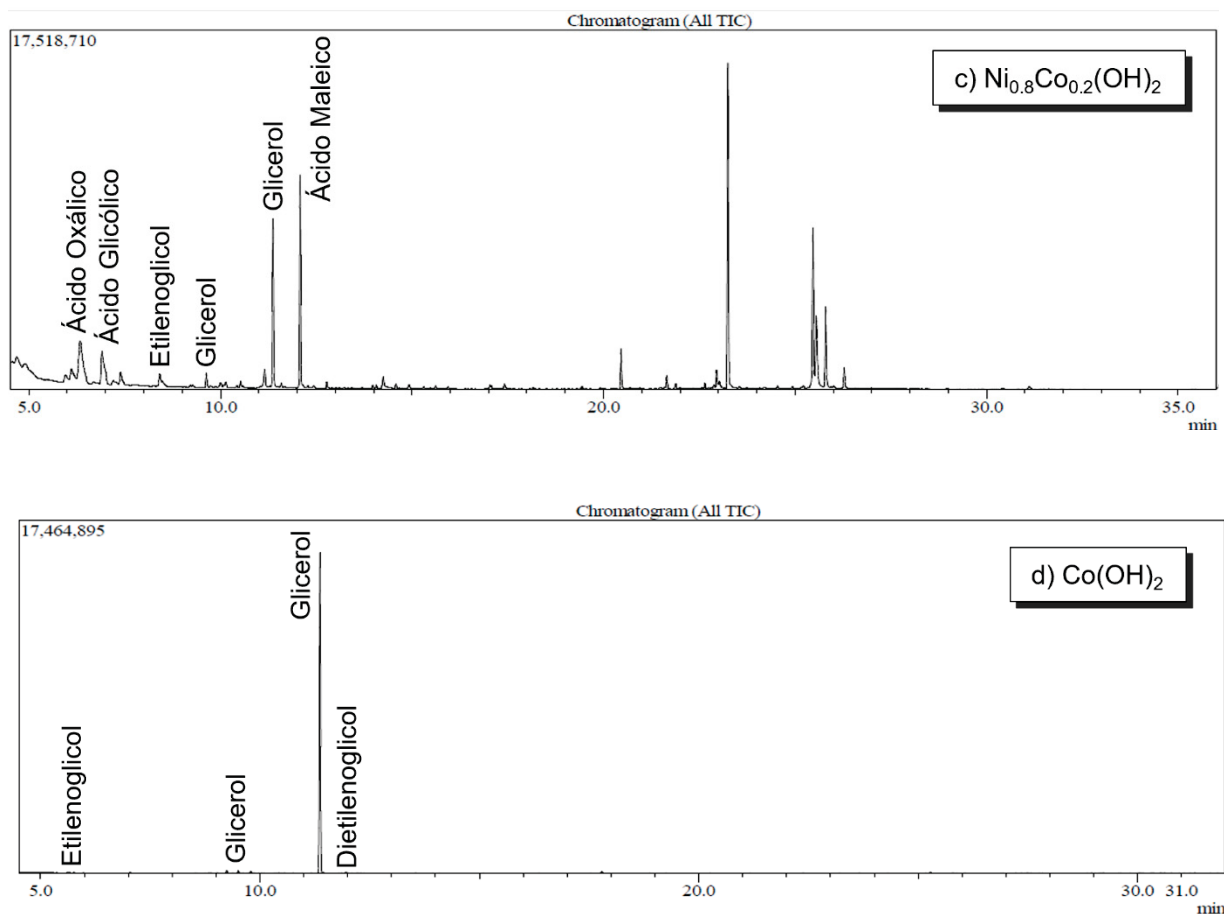
produtos durante a oxidação de glicerol, dependendo da disponibilidade de elétrons e da condutividade do catalisador para determinar qual rota a reação vai tomar.

Vale notar que o composto final da eletrooxidação é o CO_2 , que depende somente da quantidade de energia elétrica cedida ao sistema e do tempo de reação para a molécula de glicerol ser totalmente oxidada (ANDREU et al., 2022; ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016; HABIBI; DELNAVAZ, 2016; LI; HARRINGTON, 2021). A quebra das ligações C-C acontece em alta velocidade na eletrocatalise, permitindo que moléculas de CO e CO_2 reajam com o glicerol e com os produtos, formando cadeias carbônicas mais longas.

Os resultados da cromatografia gasosa são mostrados abaixo na FIGURA 18 antes da reação de eletrocatalise e depois de 1 h de oxidação para cada um dos eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$.

FIGURA 18 – Cromatogramas obtidos por CG-MS antes (a) e depois de 1 h de eletrooxidação do glicerol com os eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (b), $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (c) e $\text{Co}(\text{OH})_2$ (d). Eletrólito suporte NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e adição de Glicerol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).





FONTE: O Autor (2023).

Os resultados de CG-MS das proporções dos produtos após 1 e 4 h de eletrooxidação são mostrados na TABELA 7. Os eletrodos apresentaram diferentes desempenhos de conversão de glicerol de acordo com a proporção de área dos picos cromatográficos (FIGURA 18), sendo o eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ o melhor entre os três com uma conversão de 97,3% de glicerol consumido após 1 h e 99,8% após 4 h de reação, já o eletrodo com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obteve 33,4% e 60,2%, e o eletrodo com $\text{Co}(\text{OH})_2$ obteve 44,2% e 54,5% respectivamente. Essas proporções foram obtidas pelo cálculo da área inicial do pico de glicerol no branco em relação a área do pico depois de 1 h e de 4 h. É possível afirmar de modo comparativo neste trabalho que o eletrodo modificado com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ apresentou o melhor desempenho na eletrooxidação de glicerol. Esses resultados são semelhantes a outros trabalhos com eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ para oxidação de glicerol, mostrados anteriormente na TABELA 2.

TABELA 7 – Proporções dos produtos identificados por CG-MS para cada eletrodo, obtidas por cálculo de área do pico de cada produto em relação a área total dos produtos.

Produtos (%)	Ni(OH) ₂		Ni _{0.8} Co _{0.2} (OH) ₂		Co(OH) ₂	
	1 h	4 h	1 h	4 h	1 h	4 h
Dietilenoglicol	96,7	25,7	3,7	6,7	29,2	92,9
Ácido Glicólico	2,1	28,6	17,7	13,6	15,4	2,7
Etilenoglicol	0,5	19,1	17,0	11,8	29,1	2,2
Ácido Maleico	0,1	13,0	22,5	55,2	12,5	0,9
Ácido Propiônico	0,2	6,3	4,7	3,2	1,5	0,3
Ácido Oxálico	-	3,0	15,4	4,0	3,7	0,4
Ácido Malônico	0,1	2,5	7,2	2,8	2,8	0,4
Ácido Pirúvico	0,1	-	10,3	2,2	2,6	0,1
Propilenoglicol	0,1	0,8	0,7	0,5	2,0	0,1
Ácido Mesoxálico	-	0,8	0,8	-	1,0	0,1

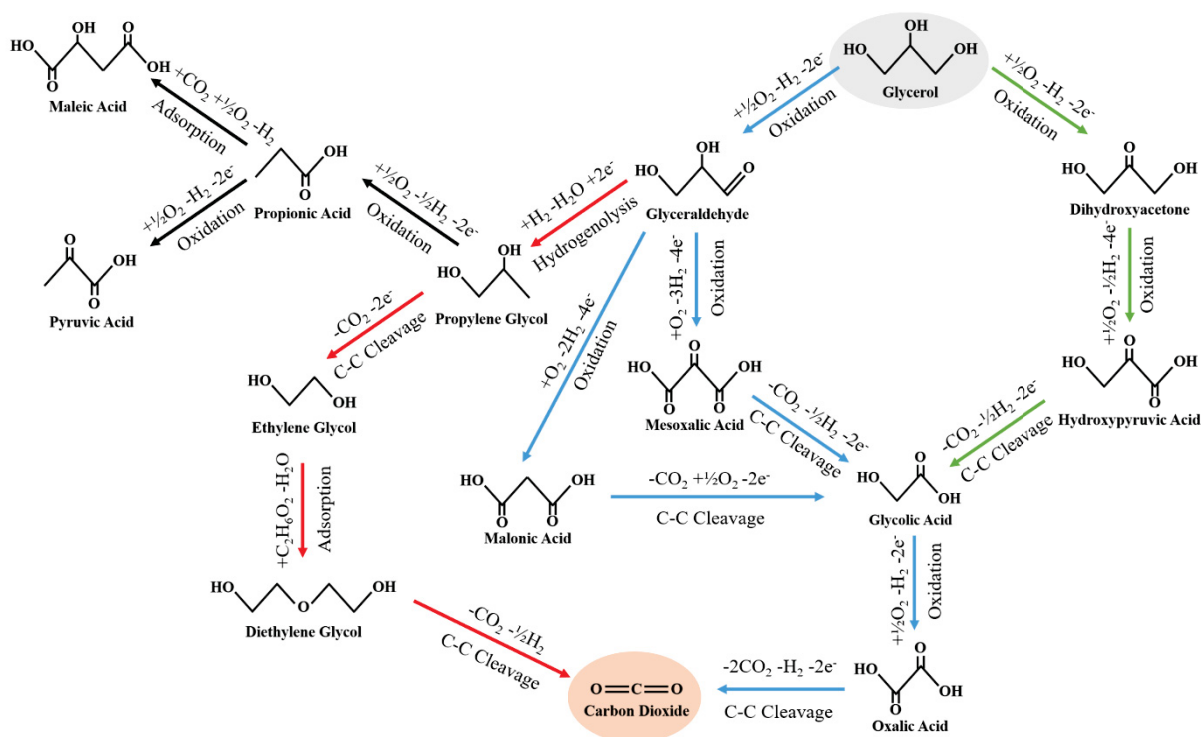
FONTE: O Autor (2023).

O perfil de oxidação foi diferente para cada eletrodo, conforme mostrado nas proporções dos produtos na TABELA 7. As possíveis rotas de reação são mostradas na FIGURA 19 abaixo, onde é possível relacionar o número de elétrons transferidos ao nível de oxidação das moléculas de glicerol (MOU et al., 2022). O eletrodo com Ni(OH)₂ gerou uma maior quantidade de dietilenoglicol na primeira hora da reação devido à rápida taxa de catálise característica do Ni. Em seguida, o glicerol restante foi consumido para produzir ácido glicólico e etilenoglicol além do dietilenoglicol, entre outros. Quase todos os produtos tiveram um aumento em suas proporções após 4 h de reação, mas a diminuição da corrente elétrica observada na FIGURA 16.c mostrou uma redução na reação de eletrocatalise.

A principal rota de reação que o eletrodo Ni(OH)₂ realizou foi a indicada pelas setas vermelhas (FIGURA 18), com predominância de reações envolvendo menor troca de elétrons que as rotas azul e verde, além de apresentar outras reações paralelas à oxidação. No caso do eletrodo de Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂, houve maior geração de produtos na primeira hora de reação, com destaque para o ácido maleico seguido de compostos com dois carbonos na cadeia principal, como glicólico ácido, etileno glicol e ácido oxálico. Após 4 h de reação houve consumo parcial de todos os produtos e aumento da proporção de ácido maleico. A oxidação parcial na primeira hora de reação deste eletrodo mostrou-se mais interessante do ponto de vista da obtenção de compostos com maior valor agregado. O eletrodo de Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ apresentou maior

troca de elétrons na reação, realizando as rotas de reação vermelha e azul (FIGURA 18), e provavelmente com grande geração de CO_2 . O eletrodo de $\text{Co}(\text{OH})_2$, semelhante ao de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, teve prevalência de produtos como dietilenoglicol e etilenoglicol (rota vermelha da FIGURA 18). Ácido glicólico e ácido maleico também foram produzidos na primeira hora de reação em menores quantidades. Apesar de não ser uma técnica quantitativa neste caso, foi possível afirmar que houve maior intensidade de picos nas amostras de eletrodos de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ e, portanto, maior quantidade de produtos.

FIGURA 19 – Rotas da eletrooxidação de glicerol por eletrodo de grafite modificado com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ em meio alcalino.



FONTE: O Autor (2023).

Como mostrado anteriormente nos resultados de EDR, o eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ apresentou uma maior taxa de transferência de elétrons, mas devido à presença de Co foi possível modificar a rota da eletrooxidação do glicerol. Outros estudos sobre a oxidação do glicerol obtiveram resultados semelhantes para produtos intermediários das rotas de reação, mas a maioria deles utilizou ligas de metais nobres como catalisadores (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Alguns autores obtiveram maior seletividade para gliceraldeído inicialmente, que foi oxidado para formar ácido glicérico e ácido tartrônico (LI; HARRINGTON, 2021; LIANG et al., 2009b; MIMURA et

al., 2021; SCHNAIDT et al., 2011; XU et al., 2022), e depois formado etilenoglicol por hidrogenólise (DE SOUSA et al., 2013; PIRZADI; MESHKANI, 2022). Para eletrodos com Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 , estudos também mostraram a formação de ácidos glicólico e glicérico em grandes quantidades, seguidos de ácidos oxálico (OLIVEIRA et al., 2013; TEHRANI; AB GHANI, 2012; WU et al., 2023; YAN et al., 2020). O aumento de parâmetros como temperatura e pressão diminuem a formação dos produtos intermediários das rotas, porém aumentam a conversão de glicerol e a formação de CO_2 (GIL et al., 2011b; KANG et al., 2017).

5.6 ESTIMATIVA DE CUSTO

A partir dos dados de potencial e corrente elétrica obtidos da técnica de cronoamperometria (FIGURA 16.c), foi possível precificar o processo de eletrooxidação de glicerol. Primeiramente foi calculado a potência elétrica do sistema por hora e posteriormente multiplicado pelo custo médio da energia elétrica fornecida para indústria no estado do Paraná. Como a potência elétrica está diretamente relacionada com a corrente elétrica do sistema, os eletrodos que obtiveram maior taxa de oxidação de glicerol apresentaram maior gasto energético. Porém ao relacionar com a porcentagem de conversão de glicerol, é possível ver o custo real por mol de glicerol e decidir qual eletrodo é mais eficiente tendo em vista o produto principal desejado no processo.

Os resultados indicaram que o eletrodo modificado com Ni(OH)_2 obteve o menor custo por mol de glicerol convertido, sendo o valor de 0,0129 R\$/mol, seguido do eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ com 0,0171 R\$/mol e do eletrodo de Co(OH)_2 com 0,0218 R\$/mol. Devido a menor eletroatividade do Co houve um maior gasto energético para realizar a reação de eletrocatalise quando comparado com o Ni. A liga apresentou um valor intermédio de custo por mol de glicerol, indicando que a escolha do catalisador deve ser influenciada principalmente pelo produto alvo pretendido. Porém em relação ao retorno econômico, o eletrodo modificado com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ obteve proporções de produtos com maior valor agregado como o ácido glicólico e o ácido oxálico, justificando a escolha dele como catalisador mais vantajoso para o processo de eletrooxidação de glicerol.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar eficientemente catalisadores à base de níquel e cobalto sobre um suporte de grafite, comprovando sua atividade eletroquímica e deposição homogênea. A eletrodeposição é uma técnica eficiente, pois é possível reduzir o tempo de deposição, é econômica porque reduz custos com a geração de efluentes e requer baixo gasto energético. Neste trabalho foi possível comparar a morfologia do eletrodo $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ com outros trabalhos que optaram por vias de deposição química (HABIBI; DELNAVAZ, 2016; HASEKO et al., 2006; SANTOS et al., 2022; YAN et al., 2020). Além do resultado eletroquímico favorável obtido com o material sintetizado, foi possível quantificar com o resultado da quantidade de metal depositado obtido pela análise ICP-OES e comparar com o valor teórico calculado pela lei de Faraday.

Os testes de concentração, temperatura e estabilidade eletroquímica junto com o cálculo das constantes catalíticas indicaram que a liga metálica apresenta resultados superiores ao hidróxido metálico puro. O aumento de concentração e temperatura não significaram em melhora do processo, dado que o sistema possui um limite de saturação e pode competir com reações de eletrólise da água. No estudo de EDR, o eletrodo de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ apresentou maior número de elétrons transferidos durante a reação do que o eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mas a constante de transferência catalítica heterogênea foi menor devido à possível presença de Co na estrutura do material e devido à prevalência do processo catalítico sobre a transferência de massa. O eletrodo de $\text{Co}(\text{OH})_2$ não se mostrou estável durante o teste, devido a sua baixa resistência à rotação do sistema.

Através dos resultados obtidos por CG-MS, os principais produtos obtidos no processo de eletrooxidação proposto neste trabalho foram ácido glicólico, ácido oxálico, ácido maleico, etilenoglicol e dietilenoglicol. O eletrodo com $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ apresentou maior proporção de produtos intermediários das rotas de reação, enquanto os catalisadores de hidróxido metálico puro tenderam a obter preferencialmente dietilenoglicol e etilenoglicol. A maior taxa de troca de elétrons é um dos principais motivos para determinar a rota de oxidação do processo, que foi diferente nos três casos. O custo estimado de cada processo indicou que o eletrodo com a liga também consegue uma relação melhor entre gasto energético e produtos com maior valor agregado.

Importante enfatizar que dependendo o produto principal a ser obtido da eletrooxidação do glicerol, um eletrodo pode ser mais vantajoso que outro. Se o etilenoglicol ou dietilenoglicol são os produtos visados, os eletrodos com hidróxido metálico puro mostraram proporções maiores depois de 1 h de reação. Já para outros ácidos carboxílicos como ácido glicólico e oxálico, a liga Ni-Co obtiveram maior proporção além de ter uma conversão maior de glicerol em 1 h de reação. Estudos ainda são necessários para quantificar cada um dos produtos obtidos e aprofundar o entendimento sobre as taxas de reação do processo.

Outro grande desafio é o aumento de escala para a indústria, que deve partir do estudo da cinética da reação de eletrocatalise e acompanhar o dimensionamento do reator para escala piloto e posteriormente para uma escala industrial. Após isso é possível constatar a viabilidade econômica da separação dos produtos obtidos, que consiste na parte mais cara do processo. Estudos já foram realizados para separar o glicerol de outros produtos usando as técnicas de purificação do glicerol bruto da indústria de biodiesel. As conclusões obtidas neste trabalho indicaram uma grande oportunidade e viabilidade do uso de catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ para eletrooxidação de glicerol, agregando valor a uma matéria prima barata da indústria química e mostrando uma eficiência competitiva de reação.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. S. et al. A review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway. **Chemosphere**, v. 276, 1 ago. 2021.
- ANDREU, T. et al. Effect of Thermal Treatment on Nickel-Cobalt Electrocatalysts for Glycerol Oxidation. **ChemElectroChem**, n. 9, 13 maio 2022.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**. v. 295, p. 119–130, 1 jul. 2016.
- ARAÚJO, V. M. F. DE. **Estudo da eletrooxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores ternários**. Dissertação de Mestrado—Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 17 dez. 2015.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 1 fev. 2015.
- ASGARI, M. et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel-cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 284–289, 1 jan. 2012.
- ASSIS, J. B. **Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para electro-oxidação de glicerol**. Tese de Doutorado—São Carlos: Universidade Federal de São Paulo, 2013.
- ATTARBACHI, T.; KINGSLEY, M. D.; SPALLINA, V. New trends on crude glycerol purification: A review. **Fuel**, v. 340, 15 maio 2023.
- AZIZ, M. B. A. et al. **Fossil Free Fuels: Trends in Renewable Energy**. Boca Raton: CRC Press, 2020.
- BATISTA, L. M. B. et al. Pyrolysis of glycerol with modified vermiculite catalysts: Kinetic and PY-GC/MS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 6, p. 1929–1938, 30 set. 2019.

BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4183–4206, 9 set. 2009.

BOCK, C.; HALVORSEN, H.; MACDOUGALL, B. Catalyst Synthesis Techniques. Em: ZHANG, J. (Ed.). **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers**. 1. ed. Springer, England: v. 9, p. 447–485.

BRETT, G. L. et al. Selective Oxidation of Glycerol by Highly Active Bimetallic Catalysts at Ambient Temperature under Base-Free Conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 43, p. 10136–10139, 17 out. 2011.

CARMONA, M. et al. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium and chloride removal. Part II. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 8, p. 1130–1135, 1 ago. 2009.

CARVALHO, L. L.; COLMATI, F.; TANAKA, A. A. Nickel–palladium electrocatalysts for methanol, ethanol, and glycerol oxidation reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 25, p. 16118–16126, 22 jun. 2017.

CHOL, C. G. et al. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. **Fuel Processing Technology**, v. 178, p. 78–87, 1 set. 2018.

CIRIMINNA, R. et al. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 1 out. 2014.

CYCHY, S. et al. Optimizing the nickel boride layer thickness in a spectroelectrochemical ATR-FTIR thin-film flow cell applied in glycerol oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 12, p. 2206–2215, 1 dez. 2021.

DANAEE, I. et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4367–4376, ago. 2008.

DE SOUSA, F. F. et al. Metal oxides nanoparticles from complexes on SBA-15 for glycerol conversion. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 442–448, 5 jul. 2013.

DOU, J. et al. Carbon supported Pt₉Sn₁ nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 78–85, 1 jan. 2016.

DZYAZKO, Y. S. et al. Composite Membranes Containing Nanoparticles of Inorganic Ion Exchangers for Electrodialytic Desalination of Glycerol. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 1–9, 30 jun. 2017.

ERIKSSON, S. et al. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 207–219, 8 jul. 2004.

FLECK, L. **Gênese e desenvolvimento de um fato científico**. Belo Horizonte, MG: Fabrefactum Editora, v.1, 1935.

FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 39–49, 1 jun. 1971.

FRANCESCHINI, E. A.; LACCONI, G. I.; CORTI, H. R. Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: new insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis. **Electrochimica Acta**, v. 159, p. 210–218, 20 mar. 2015.

GAO, J. et al. Oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over Pt/AC and Pt/MWNTs catalysts. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 1–2, p. 185–191, 17 jun. 2009.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, n. 1–2, p. 165–176, 22 jun. 1995.

GIERTYAS, C. J. **Desenvolvimento e validação de métodos cromatográficos para a determinação dos produtos de oxidação do glicerol**. Dissertação de Mestrado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2016.

GIL, S. et al. Synthesis and characterization of Au supported on carbonaceous material-based catalysts for the selective oxidation of glycerol. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 418–429, 1 ago. 2011a.

GIL, S. et al. Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 423–435, 15 dez. 2011b.

GOVINDARAJU, R. et al. Significance of Membrane Applications for High-Quality Biodiesel and Byproduct (Glycerol) in Biofuel Industries—Review. **Current Pollution Reports**, v. 7, n. 2, p. 128–145, 1 jun. 2021.

HABIBI, B.; DELNAVAZ, N. Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni-Cu and Ni-Co) nanoparticles in alkaline media. **RSC Advances**, v. 6, n. 38, p. 31797–31806, 2016.

HAMEDANI, Y. et al. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future. Em: NERALLA, S. (Ed.). **Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid-State Devices**. 1. ed. Rijeka, Croatia: InTechOpen, p. 247–280, 2016.

HAO, X. et al. Unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate thin films with controllable structure on platinum substrates. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2438–2448, 31 jan. 2012.

HASEKO, Y. et al. Reversal pulsing electrodeposition of Ni/polypyrrole composite film. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 18, p. 3652–3657, 5 maio 2006.

HERRAIZ-CARDONA, I. et al. Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11578–11587, set. 2011.

HUTTON, L. A. et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1649–1658, 10 fev. 2011.

JIANG, B. et al. Hydrogen production from chemical looping steam reforming of glycerol by Ni-based oxygen carrier in a fixed-bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 459–467, 5 nov. 2015.

JIN, C. et al. Improved activity and different performances of reduced graphene oxide-supported Pt nanoparticles modified with a small amount of Au in the electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 829–834, 1 fev. 2016.

KANG, Y. et al. An effective Pd-NiOx-P composite catalyst for glycerol electrooxidation: Co-existed phosphorus and nickel oxide to enhance performance of Pd. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 419–427, 15 jan. 2017.

KANINSKI, M. P. M. et al. A study on the Co-W activated Ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis - Energy saving. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 9, p. 5227–5235, maio 2011.

KIMURA, H. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 105, n. 2, p. 147–158, 15 nov. 1993.

LEI, J. et al. Size effects of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes for selective oxidation of glycerol in a base-free condition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 42, p. 16309–16315, 22 out. 2014.

LI, D. N. et al. Facile synthesis of prickly platinum-palladium core-shell nanocrystals and their boosted electrocatalytic activity towards polyhydric alcohols oxidation and hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 476–483, 15 abr. 2018.

LI, J. et al. High productivity of tartronate from electrocatalytic oxidation of high concentration glycerol through facilitating the intermediate conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 317, 15 nov. 2022.

LI, T.; HARRINGTON, D. A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. **ChemSusChem**, v. 14, n. 6, p. 1472–1495, 22 mar. 2021.

LIANG, D. et al. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 12, p. 1586–1590, 25 jun. 2009a.

LIANG, D. et al. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 12, p. 1586–1590, 25 jun. 2009b.

LIANG, D. et al. Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1059–1062, 1 jul. 2011a.

LIANG, D. et al. Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 423–432, 11 ago. 2011b.

LIN, Q. et al. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 2, p. 1403–1411, 12 jan. 2017.

LIU, S. SEN; SUN, K. Q.; XU, B. Q. Specific selectivity of Au-catalyzed oxidation of glycerol and other C 3-polyols in water without the presence of a base. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 7, p. 2226–2230, 3 jul. 2014.

LOPES, A. P. et al. Purified glycerol is produced from the frying oil transesterification by combining a pre-purification strategy performed with condensed tannin polymer derivative followed by ionic exchange. **Fuel Processing Technology**, v. 187, p. 73–83, 1 maio 2019.

LUCAS-CONSUEGRA, A. DE et al. Coupling catalysis and electrocatalysis for hydrogen production in a solid electrolyte membrane reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 483, p. 25–30, 5 ago. 2014.

MAIA, T. A. et al. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/AlO₃. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, 13 mar. 2007.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 92–99, 1 jan. 2011.

MATHEW, M.; SANDHYARANI, N. A highly sensitive electrochemical glucose sensor structuring with nickel hydroxide and enzyme glucose oxidase. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 274–280, 1 out. 2013.

MATSUOKA, K. et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, n. 1–2, p. 27–31, 4 out. 2005.

MCLEOD, E. J.; BIRSS, V. I. Sol-gel derived WO_x and WO_x/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 4, p. 684–693, 1 nov. 2005.

MIAO, Y. et al. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 53, p. 428–439, 15 mar. 2014.

MIMURA, N. et al. Liquid phase oxidation of glycerol in batch and flow-type reactors with oxygen over Au–Pd nanoparticles stabilized in anion-exchange resin. **RSC Advances**, v. 4, n. 63, p. 33416–33423, 31 jul. 2014.

MIMURA, N. et al. Continuous Catalytic Oxidation of Glycerol to Carboxylic Acids Using Nanosized Gold/Alumina Catalysts and a Liquid-Phase Flow Reactor. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13862–13868, 23 out. 2018.

MIMURA, N. et al. Continuous production of glyceric acid and lactic acid by catalytic oxidation of glycerol over an Au–Pt/Al₂O₃ bimetallic catalyst using a liquid-phase flow reactor. **Catalysis Today**, v. 375, p. 191–196, 1 set. 2021.

MING, J. et al. Quantification of electron transfer on carbon nanotubes: Effect of edge defects on electro-oxidation of glycerol catalyzed by platinum. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, 1 jan. 2023.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-products from biodiesel production. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 416–425, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 25 mar. 2009.

MOU, H. et al. Enhancing glycerol electrooxidation from synergistic interactions of platinum and transition metal carbides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 316, 5 nov. 2022.

MOVLAEE, K. et al. Iron-based nanomaterials/graphene composites for advanced electrochemical sensors. **Nanomaterials**, v. 407, n. 7, p. 1–33, 23 nov. 2017.

MUNIRU, O. S. et al. Valorization of Biodiesel Production: Focus on Crude Glycerine Refining/Purification. **Journal of Scientific Research and Reports**, v. 11, n. 5, p. 1–8, 9 ago. 2016.

NACEF, M. et al. Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 75, p. 37670–37678, 29 out. 2021.

NANDA, A.; AMBEKAR, S. Retrosigmoid approach for resection of petroclival meningioma. **Neurosurgical Focus**, v. 36, n. 1, 1 jan. 2014.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MIR. **Quim. Nova**, v. 36, n.1, p. 74–78, 28 nov. 2012.

OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium - Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56–62, 6 jun. 2013.

OLIVEIRA, V. L. **Estudo da atividade de catalisadores a base de níquel, suportados em carbono, para a eletrooxidação do glicerol**. Tese de Doutorado–São Carlos: USP, 2013.

PAL, P. et al. Glycerol Purification Using Membrane Technology. **Membrane Processes**, p. 431–463, 26 nov. 2018.

PILENI, M. P. Reverse micelles as microreactors. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 27, p. 6961–6973, 1 jul. 1993.

PIRZADI, Z.; MESHKANI, F. From glycerol production to its value-added uses: A critical review. **Fuel**, v. 329, 1 dez. 2022.

PLETCHER, D.; FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K. The oxidation of organic compounds at a cobalt electrode in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 33, n. 2, p. 478–479, 1 dez. 1971.

POLLINGTON, S. D. et al. Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1–2, p. 169–175, 15 jul. 2009.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; RAZMI-NERBIN, H. Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel and nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 456, p. 83–90, 24 jun. 1998.

PULSIFER, D. P.; LAKHTAKIA, A. Background and survey of bioreplication techniques. **Bioinspiration and Biomimetics**, 2011.

QI, J. et al. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1133–1137, 29 abr. 2013.

ROQUET, L. et al. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387–2394, 1994.

ROSSI, T. S. et al. Influence of electrosynthesis methods in the electrocatalytical and morphological properties of cobalt and nickel hexacyanoferrate films. **Electrochimica Acta**, v. 361, 20 nov. 2020.

ROZHDESTVENSKAYA, L. M. et al. Desalination of glycerol-water solutions by electrodyalisis using the organo-inorganic membranes. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 39, n. 1, p. 26–32, 1 jan. 2017.

SANTOS, J. R. N. et al. Ni–Ag Supported on Reduced Graphene Oxide as Efficient Electrocatalyst for Alcohol Oxidation Reactions. **Electrocatalysis**, v. 13, n. 6, p. 713–730, 1 nov. 2022.

SCHNAIDT, J. et al. Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1, p. 250–264, 1 out. 2011.

SCHUMMER, C. et al. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. **Talanta**, v. 77, n. 4, p. 1473–1482, 15 fev. 2009.

SHAARI, N. Z. K.; RAHMAN, N. A. Performance of thin film composite in the purification of crude glycerol. **BEIAC 2013 - IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium**, p. 565–570, 2013.

SHIRAZI, M. M. A. et al. Concentration of glycerol from dilute glycerol wastewater using sweeping gas membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 78, p. 58–66, 1 abr. 2014.

SILVA, M. L. DA. **Oxidação do glicerol e monoterpenos catalisada por compostos de paládio e cobalto**. Dissertação de Mestrado–Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 20 jul. 2013.

SILVA, M. E.; SOUSA, M. N.; SILVEIRA, J. L. **Reforma a vapor de etanol: estudo de catalisadores mono e bimetálicos para produção de hidrogênio em um protótipo reformador**. Tese de Doutorado–Campina: Universidade Estadual de São Paulo, 4 out. 2013.

SINGH, B. et al. Carbon Supported Cobalt and Nickel Based Nanomaterials for Direct Uric Acid Determination. **Electroanalysis**, v. 23, n. 1, p. 79–89, 1 jan. 2011.

SIVAKUMAR, P.; ISHAK, R.; TRICOLI, V. Novel Pt-Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part I. Preparation and physical characterization. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 16–17, p. 3312–3319, 30 maio 2005.

SIVASAKTHI, P.; SANGARANARAYANAN, M. V. Pulse electrodeposited nickel with structure directing agents as an electrocatalyst for oxidation of glycerol. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 8352–8362, 28 maio 2019.

SOARES, A. L. et al. Evaluation of the electrocatalytical properties of NiCo(OH)₂ composite modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 126–131, 15 mar. 2016.

SOARES, A. L.; MARCHESI, L. F.; VIDOTTI, M. Interfacial characterization and electrocatalytic response of sonoelectrodeposited NiCo(OH)₂ nanocomposites. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 670–679, 1 abr. 2016.

SOUZA, N. E. DE. **Aspectos fundamentais das reações de eletro-oxidação de glicerol e álcoois similares sobre ouro**. Tese de Doutorado—São Carlos: Universidade Federal de São Paulo, 2015.

SUDHASREE, S. et al. Synthesis of nickel nanoparticles by chemical and green route and their comparison in respect to biological effect and toxicity. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 96, n. 5, p. 743–754, 28 maio 2014.

TAN, H. et al. Selective Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid in Base-Free Aqueous Solution at Room Temperature Catalyzed by Platinum Supported on Carbon Activated with Potassium Hydroxide. **ChemCatChem**, v. 8, n. 9, p. 1699–1707, 9 maio 2016.

TEHRANI, R. M. A.; AB GHANI, S. Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 153–157, 30 maio 2012.

TERANISHI, T. et al. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 19, p. 3818–3827, 1 maio 1999.

THIAGARAJAN, S. et al. Coronal CT is Comparable to MR Imaging in Aiding Diagnosis of Dementia in a Memory Clinic in Singapore. **Alzheimer Disease & Associated Disorders**, v. 32, n. 2, p. 94–100, abr. 2018.

TREIMER, S.; TANG, A.; JOHNSON, D. C. A consideration of the application of Koutecký-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 3, p. 165–171, 2002.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Glycerochemistry and glycerol valorization. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106–116, 2013.

VADTHYA, P. et al. Electrodialysis aided desalination of crude glycerol in the production of biodiesel from oil feed stock. **Desalination**, v. 362, p. 133–140, 15 abr. 2015.

VARSHNEY, G. et al. Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 43–64 1 jan. 2016.

VIDOTTI, M. et al. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 4030–4034, 20 abr. 2008.

VIDOTTI, M.; TORRESI, S. I. C. DE; KUBOTA, L. T. Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 245–249, 10 dez. 2008.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S. I. C. DE. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Quim. Nova**, v. 33, n. 10, 20 out. 2010.

WEI, C. et al. Metal organic framework-derived anthill-like Cu@carbon nanocomposites for nonenzymatic glucose sensor. **Analytical Methods**, v. 6, n. 5, p. 1550–1557, 13 fev. 2014.

WOLFART, F. et al. Nickel/cobalt alloys modified electrodes: Synthesis, characterization and optimization of the electrocatalytical response. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 528–535, 2013.

WU, G. et al. Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 468, 15 jul. 2023.

XU, S. et al. Relay catalysis of copper-magnesium catalyst on efficient valorization of glycerol to glycolic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 15 jan. 2022.

XU, T.; HUANG, C. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review. **AIChE Journal**, v. 54, n. 12, p. 3147–3159, 1 dez. 2008.

YAN, H. et al. Ni–Co oxide catalysts with lattice distortions for enhanced oxidation of glycerol to glyceric acid. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 248–260, 1 jan. 2020.

YONG, K. C. et al. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. **Journal of Oil Palm Research**, v. 13, n.2, p. 39–44, dez. 2001.

YUAN, Z.; GAO, Z.; XU, B. Q. Acid-base property of the supporting material controls the selectivity of Au catalyst for glycerol oxidation in base-free water. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 9, p. 1543–1551, 1 set. 2015.

ZHANG, M. et al. Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 5–9, 10 jan. 2015.

ZHANG, M. et al. Reduced graphene oxide decorated with PtCo bimetallic nanoparticles: Facile fabrication and application for base-free oxidation of glycerol. **Catalysis Today**, v. 298, p. 234–240, 1 dez. 2017.

ZHANG, N. et al. Self-supported PdNi dendrite on Ni foam for improving monohydric alcohol and polyhydric alcohols electrooxidation. **Fuel**, v. 326, 15 out. 2022.

ZHANG, Y.; ERKEY, C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 2, p. 252–267, set. 2006.

ZHANG, Z. et al. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 29–39, 5 jun. 2013.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 28 jan. 2008.

APÊNDICE 1 – DISCIPLINAS E TESTES

TABELA 8 – Rendimento acadêmico.

Disciplinas	Créditos	Conceito
Fenômenos de Transporte	3	A
Fenômenos de Superfície	3	A
Catálise Heterogênea	3	A
Cinética e Reatores	3	C
Estágio de Docência I	1	A
Processos de Separação	3	C
Físico-Química Avançada	4	A
Testes de Inglês	Conceito	
Teste de Suficiência - UFPR	8 / 10	
TOEFL ITP	B2	

APÊNDICE 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo Publicado:

JASPER, I. et al. Electrocatalytic and Photoelectrocatalytic Sensors Based on Organic, Inorganic, and Hybrid Materials: A Review. **Chemosensors**, v. 11, p. 261, 1 maio 2023.