



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LUIZ HENRIQUE DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES Pt/Nb₂O₅/Ti PARA A
ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Salvador

2025

LUIZ HENRIQUE DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES Pt/Nb₂O₅/Ti PARA A
ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos
Mascarenhas

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Valéria Cristina
Fernandes

Salvador

2025



TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ HENRIQUE DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES PT/NB205/TI PARA A ELETROXIDAÇÃO DE GLICEROL

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:



Documento assinado digitalmente
ARTUR JOSÉ SANTOS MASCARENHAS
Data: 26/07/2025 08:12:22-0300
Verifique em: <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente
VALÉRIA CRISTINA FERNANDES
Data: 26/07/2025 11:23:34-0300
Verifique em: <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dra. Valéria Cristina Fernandes
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente
GUILHERME AUGUSTO FERREIRA
Data: 26/07/2025 11:28:13-0300
Verifique em: <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente
MAURICIO BRANDÃO DOS SANTOS
Data: 26/07/2025 11:32:49-0300
Verifique em: <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Mauricio Brandão dos Santos
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente
SHERLAN GUIMARÃES LEMOS
Data: 26/07/2025 08:46:13-0300
Verifique em: <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Paraíba



Documento assinado digitalmente
ELIANA MIDORI SUSSUCHI
Data: 27/07/2025 17:37:49-0300
Verifique em: <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Eliana Midori Sussuchi
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de Sergipe

Salvador, 25 de julho de 2025.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

S586 Silva, Luiz Henrique da

Desenvolvimento de eletrocatalisadores Pt/Nb₂O₅/Ti para
a eletro-oxidação de glicerol / Luiz Henrique da Silva. –
Salvador, 2025.

105 f.

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Coorientador: Pro^{fa} Dr^a Valeria Cristina Fernandes

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2025.

1. Glicerol. 2. Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). 3. Eletro-
oxidação. 4. Método Pechini. 5. Eletrodeposição I.
Mascarenhas, Artur José Santos. II. Fernandes, Valeria
Cristina. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU: 547.426.1

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Hélio e Rosângela, pela educação que me deram, e porque sem eles nada disso seria possível.

Ao meu irmão, Paulo, pela amizade.

Ao Professor Artur, pela orientação.

À Professora Valéria, pela coorientação.

À Professora Adriane por ter iniciado esse projeto.

Aos professores da banca, por terem aceitado o convite.

Aos membros dos Grupos de Pesquisa GPEEM e LABCAT.

Aos membros do LAMUME pela realização das caracterizações por MEV e EDS

A todos os amigos que sabem o quanto foi difícil chegar até aqui.

Por fim, e não menos importantes, a Cecília e principalmente a Luiza, a quem devo muito por não ter desistido, e conseguido concluir essa etapa.

Muito obrigado a todos que contribuíram.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Produção acadêmica de 1944 a 2024 relacionada ao tema glicerol.	15
Figura 2.	Representação esquemática da obtenção do glicerol a partir da reação de transesterificação.	16
Figura 3.	Esquema com possíveis produtos obtidos na oxidação de glicerol.	19
Figura 4.	Princípio de funcionamento: (a) célula a combustível, (b) célula de eletrólise.	24
Figura 5.	Alteração da fase cristalina do Nb_2O_5 em função da temperatura.	36
Figura 6.	Célula Eletroquímica utilizada em todos os experimentos eletroquímicos constituída de três eletrodos e entrada para gás. ET=eletrodo de trabalho, CE=contra eletrodo, ER=eletrodo de referência e EG=entrada para gás.	41
Figura 7.	Análise Termogravimétrica (curvas TG e DTG) da decomposição da resina polimérica contendo nióbio. Condições: massa ~ 6 mg; taxa de aquecimento de 10°C sob fluxo de ar de 50 mL min^{-1} .	46
Figura 8.	Difratogramas de raios X do substrato de Ti e dos eletrocatalisadores de Pt/Ti obtidos com NCD = 20(—) e 40(—).	48
Figura 9.	Difratogramas de raios X do substrato de Ti e de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos a 450 , 500 , 550 e 600°C .	49
Figura 10.	Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = (a) 20 e (b) 40.	51
Figura 11.	Micrografias dos substratos de Ti: (a) sem e (b) com tratamento químico com ácido oxálico.	53
Figura 12.	Micrografias e mapeamento elementar dos eletrocatalisadores de Pt/Ti obtidos com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.	55
Figura 13.	Micrografias e mapeamento elementar dos eletrocatalisadores de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos a 450°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.	56
Figura 14.	Micrografias e mapeamento elementar dos eletrocatalisadores de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos a 500°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.	57
Figura 15.	Micrografias e mapeamento elementar dos eletrocatalisadores de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos a 550°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.	57
Figura 16.	Micrografias e mapeamento elementar dos eletrocatalisadores de Pt/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos a 600°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.	58
Figura 17.	Voltamogramas do substrato de Ti antes e após o processo com NCD = 40. Condições: H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .	60
Figura 18.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20. Condições: H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .	62
Figura 19.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .	63

Figura 20.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20. Condições: KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ .	66
Figura 21.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ .	67
Figura 22.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20. Condições: glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ .	71
Figura 23.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ .	72
Figura 24.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20. Condições: glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ .	76
Figura 25.	Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ .	77
Figura 26.	Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.	80
Figura 27.	Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.	81
Figura 28.	Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20.	82
Figura 29.	Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40.	83
Figura 30.	Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 1,0 mol L ⁻¹ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.	84
Figura 31.	Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 1,0 mol L ⁻¹ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.	85
Figura 32.	Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio básico, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20.	87
Figura 33.	Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio básico, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40.	87
Figura A1.	Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Ti obtidos com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.	100
Figura A2.	Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb ₂ O ₅ /Ti obtidos a 450 °C com NCD = (a) 20 e (b) 40.	101
Figura A3.	Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb ₂ O ₅ /Ti obtidos a 500 °C com NCD = (a) 20 e (b) 40.	102
Figura A4.	Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb ₂ O ₅ /Ti obtidos a 550 °C com NCD = (a) 20 e (b) 40.	103

Figura A5. Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 600 °C com NCD = (a) 20 e (b) 40.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Oxidação eletroquímica de glicerol sobre diferentes eletrocatalisadores.	27
Tabela 2.	Nomenclatura e condições de tratamento térmico e eletrodeposição de Pt para obtenção dos eletrocatalisadores de Pt/Nb ₂ O ₅ /Ti.	47
Tabela 3.	Diâmetro médio dos cristais de Pt e Nb ₂ O ₅ obtidos a partir dos difratogramas de raios X, utilizando a equação de Scherrer.	52
Tabela 4.	Percentual em massa dos elementos identificados nas análises de EDS dos eletrocatalisadores.	54
Tabela 5.	Valores de carga de dessorção (Q _H) e áreas eletroquimicamente ativas (A _{EA}) estimada para os diferentes eletrocatalisadores obtidos.	70
Tabela 6.	Resumo do desempenho dos eletrocatalisadores na reação de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido.	74
Tabela 7.	Resumo do desempenho dos eletrocatalisadores na reação de eletro-oxidação de glicerol em meio básico.	79
Tabela A1.	Valores de carga de dessorção (Q _H) e áreas eletroquimicamente ativas (A _{EA}) estimada para os diferentes eletrocatalisadores obtidos.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

VC – Voltametria Cíclica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

DRX – Difração de Raios X

NCD – Número de Ciclos de Deposição

j – Densidade de corrente

j_{\max} – Densidade de corrente de pico máxima

λ – Comprimento de onda

D_c – Diâmetro médio do cristalito

K – Constante de forma da Equação de Scherrer

β – Largura a meia altura de pico (FWHM - Full Width at Half Maximum)

SILVA, L. H. da. Desenvolvimento de eletrocatalisadores Pt/Nb₂O₅/Ti para a eletro-oxidação de glicerol. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal da Bahia, 2025. 103 fl.

RESUMO

O glicerol, um coproduto abundante da produção de biodiesel, tem despertado interesse devido ao seu potencial como matéria-prima na síntese de produtos químicos de alto valor agregado. A eletro-oxidação de glicerol é uma rota promissora para a obtenção desses produtos, utilizando eletrocatalisadores que podem operar em diferentes condições e com alta seletividade. Neste trabalho foram desenvolvidos eletrocatalisadores de platina (Pt) depositada em pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) suportada sobre um substrato de titânio (Ti), e avaliados na eletro-oxidação de glicerol. Os eletrocatalisadores foram preparados em duas etapas principais: deposição térmica de uma resina precursora contendo Nb, obtida pelo método de Pechini e eletrodeposição de Pt por voltametria cíclica. A caracterização dos materiais incluiu análise térmica (TG), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A atividade eletrocatalítica foi avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria em meios ácido e básico. A análise térmica mostrou que a decomposição completa da resina precursora ocorre acima de 500°C. Os difratogramas de raios X indicaram a formação de Nb₂O₅ amorfo a 450°C e a transição para fases cristalinas pseudo-hexagonal e ortorrômbica em temperaturas mais altas. As micrografias de MEV revelaram que a superfície dos eletrocatalisadores se torna mais rugosa com o aumento da temperatura de tratamento térmico, e as análises de EDS confirmaram a presença de Pt, Ti e Nb, bem como o percentual atômico em cada eletrocatalisador. Os voltamogramas mostraram que os eletrocatalisadores contendo Nb₂O₅ apresentaram maior atividade na eletro-oxidação de glicerol em comparação com Pt/Ti, com destaque para os eletrocatalisadores tratados a 550°C e 450°C, que apresentaram as maiores densidades de corrente e menor envenenamento por intermediários. Este trabalho demonstrou que a incorporação de Nb₂O₅ em eletrocatalisadores de Pt melhora a atividade na eletro-oxidação de glicerol, tornando-os promissores para aplicações em processos de valorização de glicerol. Além disso, os eletrocatalisadores demonstraram um melhor desempenho em meio ácido do que em meio básico.

Palavras-chave: Glicerol; pentóxido de nióbio (Nb₂O₅); eletro-oxidação; Método Pechini; eletrodeposição.

SILVA, L. H. da. Development of Pt/Nb₂O₅/Ti electrocatalysts for the electro-oxidation of glycerol. **Doctoral Thesis**. Federal University of Bahia, 2025. 103 f.

ABSTRACT

Glycerol, an abundant co-product in biodiesel production, has attracted interest due to its potential as a feedstock with high added-value chemical properties. Glycerol electro-oxidation is a promising route for the delivery of these products, using electrocatalysts that can operate under different conditions and with high selectivity. In this work, electrocatalysts platinum (Pt) based on deposited niobium pentoxide (Nb₂O₅) supported on titanium substrate (Ti) were developed, and evaluated in the electro-oxidation of glycerol. The electrocatalysts were prepared in two main steps: thermal deposition of a precursor resin containing Nb, obtained by the Pechini method, and Pt electrodeposition by cyclic voltammetry. Material characterization included thermal analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). The electrocatalytic activity was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry in acidic and basic media. Thermal analysis showed that the complete decomposition of the precursor resin occurs above 500°C. X-ray diffractograms indicated the formation of amorphous Nb₂O₅ at 450°C and a transition to pseudo-hexagonal and orthorhombic crystalline phases at higher temperatures. SEM micrographs revealed that the surface of the electrocatalysts becomes rougher with increasing heat treatment temperature, and EDS analyses confirmed the presence of Pt, Ti, and Nb, as well as the atomic percentage in each electrocatalyst. The voltammograms showed that the electrocatalysts containing Nb₂O₅ presented higher activity in the electro-oxidation of glycerol compared to Pt/Ti, with emphasis on the electrocatalysts treated at 550°C and 450°C, which presented the highest current densities and lower poisoning by intermediaries. This work demonstrated that the incorporation of Nb₂O₅ in Pt electrocatalysts improved the activity in the electro-oxidation of glycerol, making them promising for applications in glycerol valorization processes. Furthermore, electrocatalysts demonstrated better performance in acidic media than in basic media.

Keywords: Glycerol; niobium pentoxide (Nb₂O₅); electro-oxidation; Pechini method; electrodeposition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. OBJETIVO GERAL.....	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1. OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL.....	19
3.2. ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL.....	22
3.3. Nb ₂ O ₅ COMO SUPORTE DE ELETROCATALISADOR.....	32
3.4. METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE Nb ₂ O ₅	37
3.5. TITÂNIO COMO SUBSTRATO DE ELETROCATALISADOR.....	38
4. METODOLOGIA.....	41
4.1. REAGENTES.....	41
4.2. ELETRODOS E CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	41
4.3. PREPARO DOS ELETROCATALISADORES.....	42
4.3.1. Preparação da resina precursora.....	42
4.3.2. Tratamento dos substratos de Ti.....	42
4.3.3. Preparação dos filmes de Nb₂O₅.....	43
4.3.4. Deposição eletroquímica da Pt.....	43
4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	43
4.4.1. Análise Térmica.....	43
4.4.2. Difração de raios-X.....	44
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	45
4.6. ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA RESINA PRECURSORA.....	46
5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS ELETROCATALISADORES.....	47
5.2.1. Caracterização estrutural DRX.....	47
5.2.2. Caracterização Morfológica por MEV e EDS.....	53
5.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES..	59
5.3.1. Voltametria Cíclica em meio ácido.....	59

5.3.2. Voltametria cíclica em meio básico.....	64
5.4. ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL.....	68
5.4.1. Cálculo da área eletroquimicamente ativa.....	68
5.4.2. Eletro-oxidação em meio ácido.....	70
5.4.3. Eletro-oxidação em meio básico.....	75
5.4.4. Cronoamperometria em meio ácido.....	79
5.4.5. Cronoamperometria em meio básico.....	84
6. CONCLUSÕES.....	89
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	90
8. REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE (MATERIAL SUPLEMENTAR).....	100

1. INTRODUÇÃO

Os estudos relacionados ao glicerol, que estão disponíveis, são relatados desde meados dos anos 40, conforme observado em pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* e, desde então, o número de publicações relacionados ao tema tem crescido a cada ano (Figura 1).

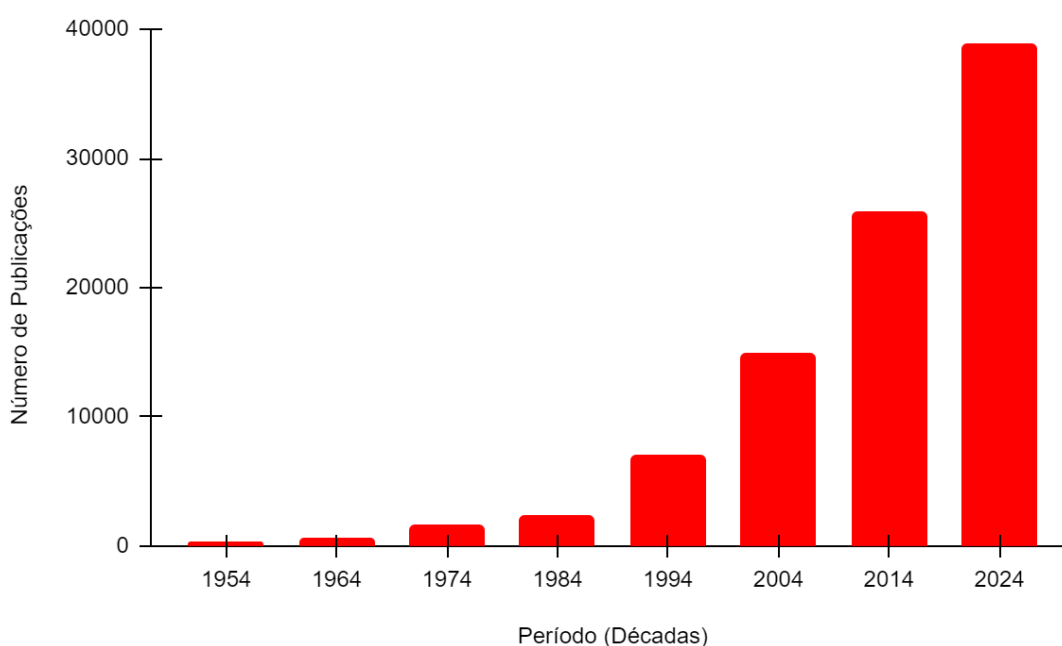


Figura 1. Produção acadêmica de 1954 a 2024 relacionada ao tema glicerol.

O principal motivo para que se tenha aumentado o interesse nas pesquisas relacionadas ao glicerol, se deve ao fato de que este tenha se tornado uma das principais matérias-primas na indústria química, mais especificamente na indústria farmacêutica e cosmética. Além disso, é observado um crescimento da produção de glicerol nos últimos anos, estando este relacionado ao aumento da produção de biodiesel, uma vez que a busca por fontes energéticas alternativas vem crescendo. Cabe lembrar que o glicerol é o mais abundante coproduto no processo de fabricação do biodiesel.

O biodiesel é um dos biocombustíveis líquidos alternativos mais importantes e valiosos no setor de transportes, sendo considerado ecológico, tecnicamente viável e biodegradável e, se comparado aos combustíveis diesel tradicionais, sua utilização

tem a capacidade de reduzir as emissões de CO₂, um dos principais causadores do aquecimento global (Dodekatos *et al.*, 2018). Este biocombustível é produzido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, em que o glicerol é obtido como o principal coproduto (Figura 2). Para cada 3 mol de biodiesel produzido, 1 mol de glicerol é formado.

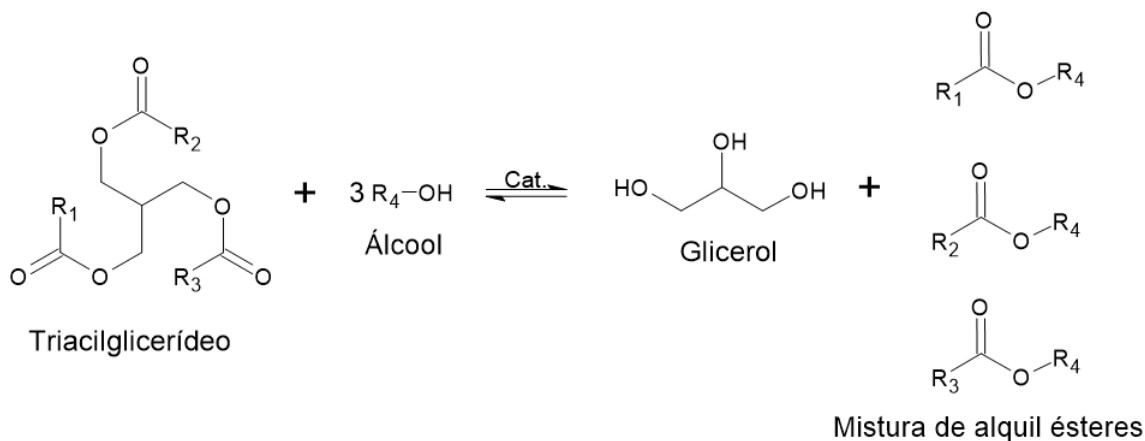


Figura 2. Representação esquemática da obtenção do glicerol a partir da reação de transesterificação. Fonte: Autoria Própria.

Era esperado que o aumento global da produção de biodiesel em 2020 pudesse produzir mais de 41,9 bilhões de litros de glicerol bruto (Konstantinović *et al.*, 2016). Esses dados foram confirmados através do recorde registrado no setor de biodiesel no início de 2024, em que exportadores brasileiros embarcaram mais de 62,6 milhares de toneladas de glicerol (Brasil, 2024). Esse foi o maior volume mensal já registrado nos últimos 28 anos. Com isso, existe uma grande preocupação com esse excesso de glicerol bruto obtido na produção de biodiesel, pois não apenas contribui para diminuição drástica de seu preço, influenciando o mercado de glicerol refinado como, também, pode causar problemas ambientais que estão associadas ao descarte do glicerol contaminado.

O glicerol é listado como um dos 12 produtos químicos de base biológica (aquele derivado, total ou parcialmente, de matérias-primas renováveis de origem biológica, como plantas, animais, microrganismos e seus derivados) mais importantes do mundo e deve se tornar o principal produto químico das futuras biorrefinarias. A sua utilização como matéria-prima na síntese de produtos químicos de alto valor agregado, pode reduzir pela metade o custo da produção de biodiesel (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2018). Segundo dados publicados por Konstantinovic e colaboradores (2016) e Nomanbhay e colaboradores (2018), a depender do grau de pureza, o seu preço pode

variar entre 0,27 – 0,41 US\$/kg para o grau farmacêutico (99,9%) e 0,09 – 0,20 US\$/kg para o grau técnico (80%), sendo que o custo de produção do biodiesel aumentava em 0,021 US\$/L para cada redução de 0,22 US\$/kg no preço de venda do glicerol. Além disso, o mercado global de glicerol vem crescendo de forma consistente, e deve passar a movimentar US\$ 2,1 bilhões ao ano a partir de 2024 (Brasil, 2017).

Portanto, é de extrema importância que processos, em que se utilize glicerol como matéria-prima, sejam desenvolvidos para aumentar substancialmente a demanda e o preço do glicerol bruto. Desta forma, é possível tornar a produção de biodiesel economicamente viável, permitindo realizá-la de forma mais sustentável. Além disso, é desejável que os produtos obtidos nesses processos tenham alto valor agregado, tornando a produção de biodiesel menos dependente das flutuações de preços de mercado do glicerol, sendo possível obter maiores margens de lucro. Assim, o glicerol bruto deixaria de ser considerado um resíduo com um custo de descarte associado a ele, e passaria a ser considerado um coproduto desejável.

Diversas pesquisas têm sido realizadas, de modo a encontrar formas de valorização do glicerol por processos de transformação química, como a oxidação, em produtos de valor agregado. Nos estudos envolvendo este processo, diversos catalisadores foram avaliados, bem como diferentes métodos de síntese foram empregados na obtenção destes catalisadores.

Diante disto, neste trabalho, foram desenvolvidos eletrocatalisadores de platina (Pt) suportada em pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), utilizando o substrato de titânio (Ti), obtendo-se o seguinte compósito Pt/ Nb_2O_5 /Ti em diferentes condições de preparo. Conforme veremos a seguir, estes materiais são inovadores, tanto em sua composição, quanto em sua metodologia de obtenção. Além disso, estes eletrocatalisadores se mostraram ativos ao serem avaliados na reação de eletro-oxidação de glicerol em meios ácido e básico.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de eletrocatalisadores de platina (Pt) suportada em filmes finos pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) utilizando o substrato de titânio (Ti), através de deposição térmica por “*casting*” de Nb_2O_5 , seguida da deposição eletroquímica de Pt.

Aplicação dos eletrocatalisadores desenvolvidos na eletro-oxidação de glicerol em meios ácido e básico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a influência da temperatura de deposição de Nb_2O_5 na estrutura e morfologia dos filmes finos obtidos.
- Avaliar a influência dos filmes finos obtidos na formação das partículas de Pt.
- Avaliar a influência da estrutura e morfologia do Nb_2O_5 na atividade catalítica dos eletrocatalisadores.
- Comparar a atividade, em meios ácido e básico, dos eletrocatalisadores na eletro-oxidação de glicerol.
- Identificar o eletrocatalisador com melhor desempenho.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL

O processo de oxidação do glicerol, uma das rotas químicas mais importantes para a produção de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas (Figura 3), frequentemente utilizada na obtenção de produtos químicos para fins nas indústrias de cosméticos, medicamentos e de alimentos (Katryniok *et al.*, 2011).

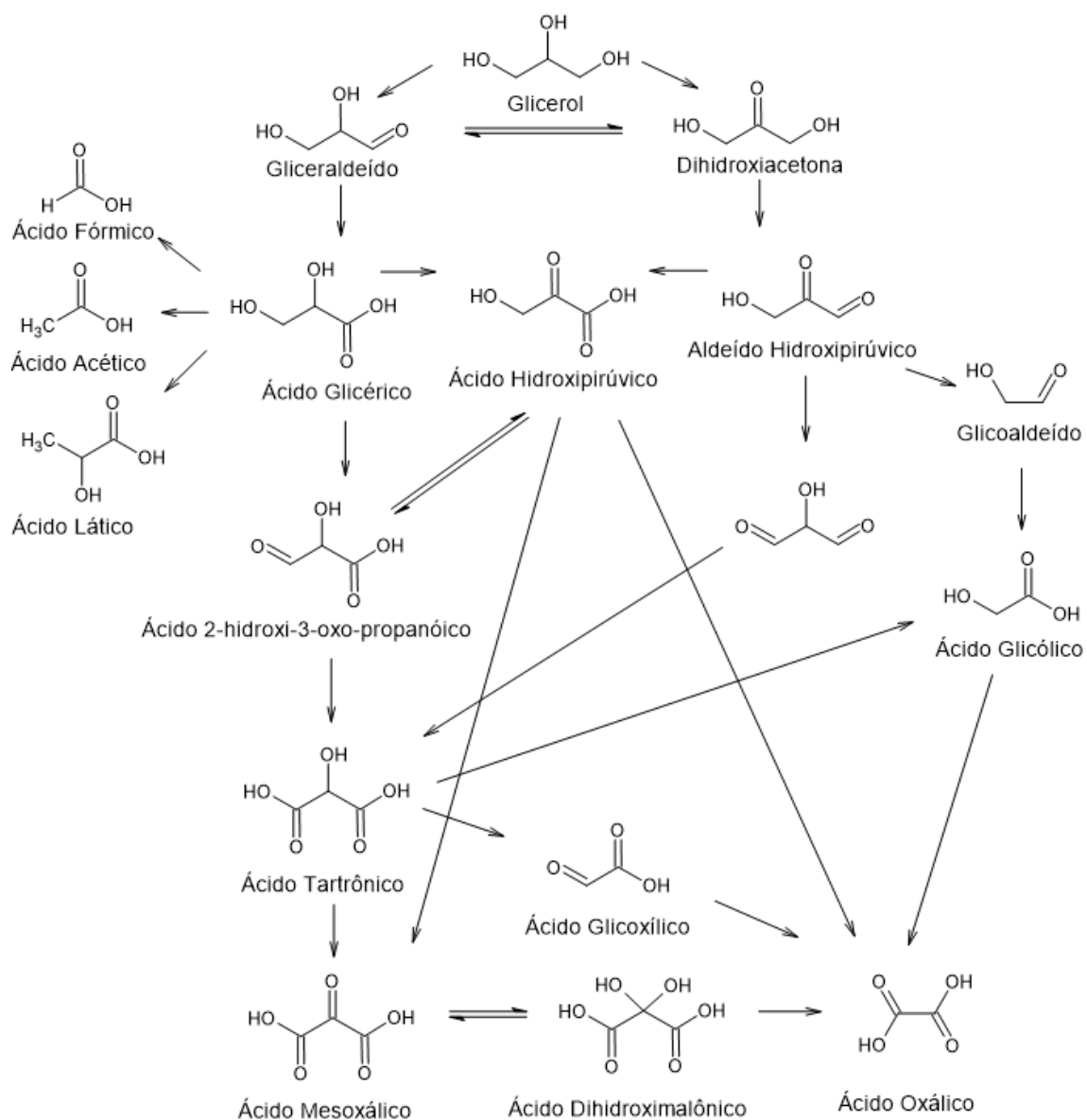


Figura 3. Esquema com possíveis produtos obtidos na oxidação de glicerol. Fonte: Adaptado de Katryniok et al., 2011.

Na reação de oxidação de glicerol, é preciso levar em consideração a quantidade de grupos funcionais: dois grupos hidroxila primário e um secundário. Dessa forma, é necessário a utilização de catalisadores específicos, pois a reação é dependente do (1) tipo dos sítios de oxidação; (2) número de sítios oxidados no estado estacionário; (3) grau de oxidação e (4) reações paralelas, podendo ser obtida uma variedade de produtos (Katryniok *et al.*, 2011).

Os catalisadores a base de metais nobres (ouro, platina e paládio) e suas ligas foram o principal foco de pesquisa da oxidação de compostos oxigenados nas últimas décadas. No caso da oxidação de glicerol em fase aquosa, os materiais baseados em nanopartículas de metais nobres são os catalisadores mais utilizados, e os pesquisadores vêm estudando extensivamente como vários parâmetros de reação e propriedades do catalisador poderiam melhorar o desempenho catalítico. Alguns dos mais importantes, e que causam impacto significativo na seletividade desejada dos produtos são: a temperatura da reação, o pH da solução, o tamanho das partículas metálicas e as características dos suportes e das partículas metálicas. Dentre estes, as características texturais dos suportes demonstraram ter forte influência na atividade do catalisador e na seletividade aos produtos (Simões *et al.*, 2012).

Nesse contexto, um dos primeiros estudos foram realizados por Kimura e colaboradores (1993), em que foram utilizados catalisadores de platina, paládio, rutênio e rênio suportados em carvão (Pt/C, Pd/C, Ru/C, Re/C) na reação, em batelada, de oxidação de glicerol. Eles investigaram a oxidação do grupo hidroxila secundário e concluíram que o catalisador Pt/C apresentava o melhor desempenho (rendimento de 4% a dihidroxiacetona na conversão de 37% do glicerol). Com isso, os autores selecionaram a platina para um estudo mais detalhado. O pH da mistura de reação foi reduzido de 7 para cerca de 2 durante a oxidação de glicerol sobre o catalisador Pt/C, mostrando que a reação pode prosseguir mesmo em meio ácido, embora a taxa de reação tenha diminuído drasticamente após 1–2 h. Os autores observaram ainda que, a modificação deste catalisador com bismuto (proporção em massa Bi:Pt = 0,2) aumentou a seletividade a dihidroxiacetona de 10 para 80% com um rendimento de 20%. De acordo com os autores, estes resultados são explicados pelo fato de a platina, como elemento principal, possuir capacidade de oxidação, mesmo em meio ácido, e os átomos de bismuto funcionarem como bloqueadores dos

sítios de Pt (111) na superfície do catalisador, controlando a orientação das moléculas de glicerol e favorecendo a oxidação do grupo hidroxila secundário.

Estudos adicionais realizados por Kimura (1993) sobre o efeito de promotores revelaram que a adição de cério leva a um aumento da atividade catalítica. De fato, os catalisadores de Pt-Bi-Ce/C conduziram à mesma conversão que os catalisadores Bi-Pt/C, mas a uma temperatura de reação muito mais baixa de 0 °C vs. 50 °C. A incorporação do cério aumenta o grau de impregnação uniforme, resultando em um aumento da atividade catalítica, sendo esta maior do que a obtida pelo aumento da carga de bismuto e platina. A partir dessas observações, eles concluíram que a impregnação uniforme é um fator essencial da atividade catalítica na oxidação do grupo hidroxila secundário do glicerol.

Garcia e colaboradores (1995), também, confirmaram essas observações em seus estudos e usaram adicionalmente catalisadores de paládio suportado em carbono (Pd/C) na oxidação do glicerol com altas seletividades ao ácido glicérico em condições básicas. O efeito do pH (2–11) e de diferentes catalisadores metálicos foram estudados. Na utilização do catalisador Pd/C, a seletividade ao ácido glicérico pode atingir 70% com 100% de conversão em pH 11. Já em relação ao catalisador Pt/C, o ácido glicérico ainda era o principal produto (55% de seletividade), mas a deposição de bismuto em partículas de platina orienta as moléculas de glicerol para a oxidação do grupo hidroxila secundário, de modo a produzir dihidroxiacetona com uma seletividade de 50% a 70% de conversão.

O bismuto, também, foi empregado como um modificador de catalisadores baseados na liga de ouro e platina (AuPt/C) por Villa e colaboradores (2015). Segundo os autores, a adição de bismuto apresentou um efeito significativo na seletividade da reação de oxidação de glicerol, pois na sua ausência, a oxidação da hidroxila primária foi favorecida levando à produção de ácido glicérico como produto principal. A presença de bismuto promoveu a oxidação da hidroxila secundária, levando à produção de dihidroxiacetona como principal produto (seletividade de 63% a 80% de conversão). Segundo os autores, na oxidação de glicerol em fase aquosa utilizando catalisadores de Au, geralmente, o processo é menos propenso a lixiviação e desativação dos metais causadas pela superoxidação e envenenamento por subprodutos fortemente adsorvidos, quando comparados aos catalisadores em que se utiliza Pt e Pd. Os autores observaram que o catalisador modificado ausente de

ouro (Bi-Pt/C) sofreu com a lixiviação, enquanto o catalisador modificado contendo ouro (Bi-AuPt/C) apresentou uma melhora em sua estabilidade, limitando a lixiviação o que resultou em uma alta seletividade a dihidroxiacetona, mesmo em alta conversão.

Desde os estudos iniciais, catalisadores baseados em diferentes metais têm sido extensivamente investigados na oxidação seletiva do glicerol a produtos químicos de alto valor agregado. Com isso, uma variedade de novos materiais para catalisadores mono-, bi-, multi- e até não metálicos suportados foram propostos.

3.2. ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Atualmente o processo de oxidação catalítica apresenta um impacto limitado no mercado, pois são produzidos, apenas, em pequena escala, devido aos seus processos de produção de custo elevado e baixo grau de pureza. No setor industrial, a oxidação de glicerol é realizada utilizando agentes oxidantes perigosos, como permanganato, ácido nítrico ou ácido crômico (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019). A utilização de oxidantes fortes e tóxicos dificulta o controle da reação, conduzindo a seletividades insatisfatórias em relação aos produtos desejados e, levando a produção de quantidades significativas de subprodutos indesejados. Com isso, foram propostos o desenvolvimento de processos catalíticos utilizando agentes oxidantes limpos e baratos, como oxigênio, ar e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para aumentar a conversão e, simultaneamente, controlar a seletividade das reações de oxidação. No entanto, essas reações, geralmente, são realizadas entre 50 – 60 °C e pressurizada com oxigênio, o que pode ser prejudicial para a seletividade (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2018; Coutanceau *et al.*, 2019).

Nesse contexto, a eletrocatalise e os métodos eletroquímicos para a oxidação de glicerol desempenham um papel importante. Nos métodos eletroquímicos, a oxidação de glicerol pode ser realizada à temperatura ambiente, ou seja, não é necessário um sistema de aquecimento e de controle de temperatura, e ocorre na presença de água e eletrólito (Na^+ ou K^+/OH^- em meio básico e H^+/SO_4^{2-} ou ClO_4^- em meio ácido). A água, correagente, como fonte de oxigênio, evita trabalhar sob condições pressurizadas com oxigênio ou na presença de agentes oxidantes no meio reacional. Os eletrodos constituídos de materiais sólidos catalíticos, por sua vez,

podem tornar a eletrocatalise um processo mais sustentável do que a catálise térmica. Além disso, a atividade dos catalisadores e a seletividade em relação a um determinado produto da reação, podem ser melhoradas através do controle da estrutura/composição do catalisador e do potencial do eletrodo (Coutanceau *et al.*, 2019). Portanto, o processo de eletro-oxidação do glicerol é considerado promissor para a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado.

A conversão do glicerol em compostos oxigenados com diversas aplicações industriais e de alto valor agregado pode ser realizada via eletroquímica. Estes métodos de síntese apresentam muitas vantagens em relação a oxidação catalítica como, as reações serem realizadas em meios aquosos a baixas temperaturas e pressões, e a possibilidade de um maior controle da seletividade. Isso torna a oxidação de glicerol via eletroquímica, também, atraente em termos econômicos e de eficiência energética, conforme relatado por Kim e colaboradores (2017). Em um estudo experimental e técnico-econômico, os autores relataram que a utilização de um catalisador de Pt/C poderia reduzir o preço mínimo de venda do ácido glicérico de 4,91 \$/kg para 2,30 \$/kg ao se realizar um processo por via eletroquímica.

Parâmetros como o potencial elétrico, o pH do eletrólito, a concentração do glicerol e o tempo de reação, bem como a composição dos catalisadores, também, permitem o controle da atividade do catalisador na reação de oxidação de glicerol e a seletividade relativa a um determinado produto da reação (Simões *et al.*, 2012).

A reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, que envolve transferência de carga através da interface entre o eletrodo e o eletrólito, normalmente uma interface sólido/solução. Os componentes mínimos exigidos para uma célula eletroquímica são: dois eletrodos (ânodo e cátodo), contato iônico entre os eletrodos (por meio de um eletrólito) e um contato elétrico externo entre eles. Geralmente, a oxidação eletroquímica de glicerol ocorre em diversas etapas que envolvem: i) a adsorção de glicerol; ii) quebra das ligações interatômicas; iii) transferência de carga; iv) reações entre as espécies oxigenadas e os fragmentos de glicerol; v) dessorção do produto (Zhang *et al.*, 2014; Gomes & Tremiliosi-Filho, 2011). Portanto, a eficiência do ânodo depende de (i) a interação entre a superfície do catalisador e as moléculas de glicerol; (ii) a interação entre os fragmentos do glicerol adsorvido resultantes e a superfície do catalisador; (iii) a formação de óxido na superfície. Nesse contexto, o mecanismo de reação, a distribuição do produto obtida e o grau de conversão do

glicerol dependem significativamente da concentração de glicerol, das propriedades geométricas e eletrônicas dos eletrodos, das condições empregadas (por exemplo, pH da solução, temperatura e solução de eletrólito) e das características microestruturais do eletrodo (Gomes & Tremiliosi-Filho, 2011).

Os reatores eletroquímicos podem ser utilizados em duas configurações diferentes: célula a combustível e célula de eletrólise, como mostrado na Figura 4 (a) e (b), respectivamente, em meios ácidos ou básicos.

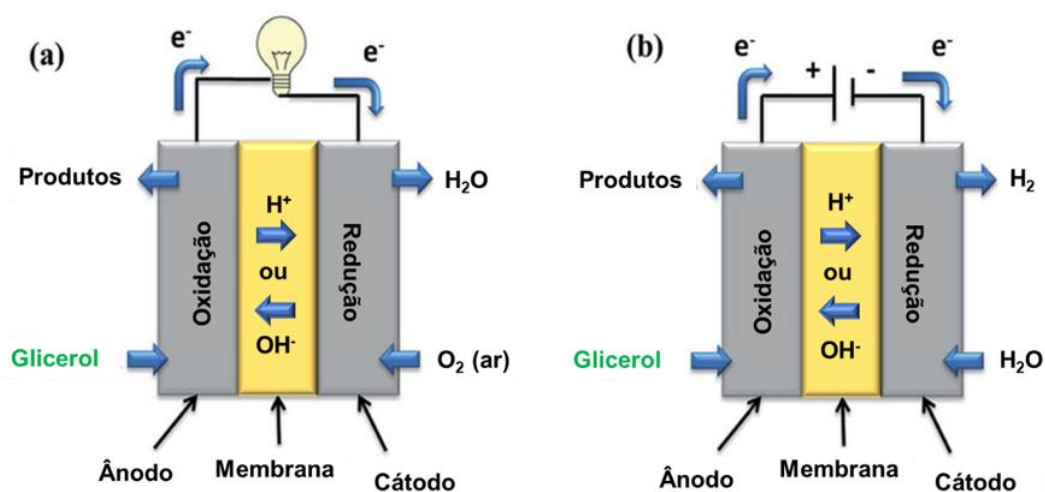
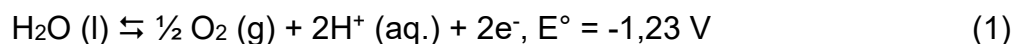


Figura 4. Princípio de funcionamento: (a) célula a combustível, (b) célula de eletrólise.
 Fonte: Adaptado de Houache et al., 2019.

A configuração célula a combustível conduz à geração de produtos de alto valor agregado e cogeração de energia elétrica através da reação de oxidação direta de glicerol no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. A configuração célula de eletrólise leva à geração de produtos de alto valor agregado no ânodo com a produção catódica simultânea de hidrogênio (H₂) e pode ser combinada com a eletrorredução de CO₂ (Houache et al., 2019).

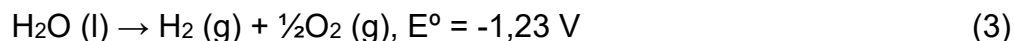
Em uma célula clássica de eletrólise da água, a água líquida ou vapor alimenta o compartimento anódico, onde é oxidada, produzindo gás oxigênio e prótons:



O oxigênio gasoso evolui, enquanto os elétrons circulam no circuito externo e os prótons atravessam a membrana, atingindo o compartimento catódico, onde são reduzidos pelos elétrons provenientes do circuito externo, produzindo hidrogênio:

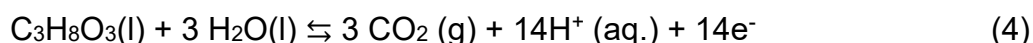


A reação geral de decomposição da água em hidrogênio e oxigênio é então:

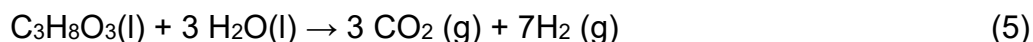


com $\Delta H^\circ_r = +286 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G^\circ_r = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$ em condições padrão (considerando água líquida).

Da mesma forma, o glicerol pode ser oxidado no compartimento anódico da célula de eletrólise em vez da água, produzindo dióxido de carbono e prótons:



Os prótons são reduzidos a hidrogênio no compartimento catódico de acordo com a reação (2). A reação eletroquímica geral de decomposição de glicerol em hidrogênio e dióxido de carbono é:



cujos dados termodinâmicos em condições padrão podem ser calculados:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_r &= 3 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_{\text{gas}} - 3 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_{\text{liq}} = 3(-393,5) - 3(-285,8) - (-665,9) \\ &= +342,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_r &= 3 \Delta G^\circ_f(\text{CO}_2)_{\text{gas}} - 3 \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ_f(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_{\text{liq}} = 3(-394,4) + 3(237,2) + (475,5) \\ &= +3,9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7) \end{aligned}$$

O processo de oxidação eletrocatalítica de glicerol é uma tecnologia promissora na obtenção de produtos químicos de alto valor agregado como a dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido glicérico e ácido glicólico através de reação de oxidação seletiva em células de eletrólise. Assim como na oxidação catalítica de glicerol, nesses sistemas, os materiais à base de metais nobres são comumente utilizados como eletrodos (ânodo da célula) que catalisam a eletro-oxidação de glicerol (Lee *et al.*,

2019). Estes materiais são aplicados na forma de nanopartículas de metais nobres como eletrodos ou de nanopartículas de metais nobres suportados, em meios ácidos ou básicos, conduzindo a geração simultânea de produtos químicos de alto valor agregado e energia (Houache *et al.*, 2019).

A possibilidade de cogeração de energia e produtos químicos de alto valor agregado através da eletro-oxidação de glicerol foi mencionada pela primeira vez em 2010 por Simões e colaboradores. Neste trabalho, os autores tiveram como objetivo o estudo do comportamento eletrocatalítico de catalisadores não baseados em platina, em que foi utilizado um catalisador de Pt/C, apenas, para servir de referência. Eles observaram que os catalisadores livres de platina apresentaram atividade na eletro-oxidação de glicerol próxima a de um catalisador de Pt/C. Eles observaram, também, que a substituição de 50% de átomos de paládio por átomos de níquel conduziu a um melhor desempenho eletrocatalítico e, ao mesmo tempo, diminuiu o custo do catalisador. Além disso, as caracterizações físico-químicas e eletroquímicas mostraram que a composição química dos catalisadores PdMe/C pode ser controlada e que sua estrutura depende da natureza do metal utilizado: uma liga metálica é observada na utilização de ouro, e um material bimetalico é obtido na utilização de níquel (mas o comportamento catalítico sugere uma interação entre uma fase Pd e provavelmente uma fase Ni(OH)₂). As medidas eletrocatalíticas indicaram que o mecanismo de oxidação depende da composição e estrutura do catalisador PdMe/C.

Desde então, diversos eletrocatalisadores, principalmente à base de Pt, têm sido desenvolvidos e aplicados na reação de eletro-oxidação de glicerol. Nos estudos realizados utilizando estes eletrocatalisadores, foram avaliadas condições diversas, como o meio reacional, método de preparo do eletrocatalisador, suporte de catalisador, entre outros. Na Tabela 1 são apresentados alguns dos diversos materiais propostos, publicados no período entre 2014 e 2024, como eletrocatalisadores ativos e seletivos na reação de eletro-oxidação de glicerol.

Tabela 1. Oxidação eletroquímica de glicerol sobre diferentes eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Condições	Eletrólito	Seletividade/Conversão (%) ^a							Referências
			DHA	GLICE	GLICO	GLIC	TAR	HPI	MOXA	
Pt ₉ Bi ₁ /C	0,55 V vs. RHE, 4 h	2,0 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ NaOH	-	10,2	-	79,6	6,1	4,1	-	González-Cobos <i>et al.</i> , 2016
Pt/C	0,4 V vs. SHE; 10 h; 60 °C	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,0	5,0	-	90,0	-	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2016
PtBi/C			53,0	5,0	-	31,0	-	-	-	
PtSb/C			58,0	12,0	-	30,0	-	-	-	
Pt/C	1,1 V vs. SHE; 7 h; 60 °C	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	-	57,8	0,5	42,1	-	-	-	Kim <i>et al.</i> , 2017
Pt ₅ Ru ₅ /C			35,0	11,1	17,2	17,1	-	-	-	
Pt/GNS	-0,4 V vs. SCE; 2 h	0,5 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ KOH	-	13,0	37,0	30,0	-	-	-	Zhou <i>et al.</i> , 2018
PtNi/GNS			-	40,0	42,0	6,0	-	-	-	
PtRu/GNS			-	30,0	20,0	33,0	-	-	-	
PtRhNi/GNS			-	35,0	22,0	6,0	-	-	-	
Pt/C	1,136 vs. SHE; 6h; 60°C	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	-	-	-	99,2	-	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2019
PtAg	0,7 V vs. RHE	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 1,0 mol L ⁻¹ KOH	82,6	-	-	-	-	-	-	Zhou <i>et al.</i> , 2019

^a DHA: dihidroxiacetona, GLICE: ácido glicérico, GLICO: ácido glicólico, GLIC: gliceraldeído, TAR: ácido tartrônico, HPI: ácido hidroxipirúvico, MOXA: ácido mesoxálico.

Tabela 1. Oxidação eletroquímica de glicerol sobre diferentes eletrocatalisadores (continuação).

Eletrocatalisador	Condições	Eletrólito	Seletividade/Conversão (%) ^a								Referências
			DHA	GLICE	GLICO	GLIC	TAR	HPI	MOXA		
Pt/CNT	-0,25 V vs Ag/AgCl; 1,5 h	0,5 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ KOH	-	-	-	-	95,0	-	5,0	Ahmad <i>et al.</i> , 2019	
NTs-TiO ₂ /Pt	0,3 vs. SCE; 12 h		-	33,0	48,0	12,0	-	-	-	Qin <i>et al.</i> , 2020	
NTs-TiO ₂ /Pt	0,5 vs. SCE; 12 h	0,5 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	-	26,0	58,0	4,0	-	-	-		
NTs-TiO ₂ /Pt	1,2 vs. SCE; 12 h		-	18,0	67,0	6,0	-	-	-		
Pt ₁ Bi ₉ /C			12,0	12,0	-	59,0	-	-	-	Guschakowski & Schröder, 2021	
Pt ₁ Bi ₁ /C	1,0 vs. Ag/AgCl; 4 h		10,0	13,0	-	60,0	-	-	-		
Pt ₉ Bi ₁ /C			14,0	18,0	-	52,0	-	3,0	-		
Pt/C		0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	8,0	12,0	-	52,0	-	-	-		
Pt ₁ Bi ₉ /C			5,0	6,0	-	29,0	-	-	-		
Pt ₁ Bi ₁ /C	1,4 vs. Ag/AgCl; 4 h		5,0	2,0	-	36,0	-	-	-		
Pt ₉ Bi ₁ /C			5,0	3,0	-	33,0	-	-	-		
Pt/C				3,0	3,0	-	31,0	-	-		-

^a DHA: dihidroxiacetona, GLICE: ácido glicérico, GLICO: ácido glicólico, GLIC: gliceraldeído, TAR: ácido tartrônico, HPI: ácido hidroxipirúvico, MOXA: ácido mesoxálico.

Tabela 1. Oxidação eletroquímica de glicerol sobre diferentes eletrocatalisadores (continuação).

Eletrocatalisador	Condições	Eletrólito	Seletividade/Conversão (%) ^a							Referências
			DHA	GLICE	GLICO	GLIC	TAR	HPI	MOXA	
Pt ₁ Bi ₉ /C			1,0	-	-	8,0	-	-	-	
Pt ₁ Bi ₁ /C	1,8 vs. Ag/AgCl; 4 h	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,0	-	-	9,0	-	-	-	Guschakowski & Schröder, 2021
Pt ₉ Bi ₁ /C			1,0	1,0	-	9,0	-	-	-	
Pt/C			1,0	1,0	-	15,0	-	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	0,4 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	62,0	-	-	5,0	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	0,6 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	58,0	4,0	-	6,0	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	0,7 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	50,0	7,0	-	14,0	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	0,8 V vs. RHE; 4 h; 60°C	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 1,0 mol L ⁻¹ KOH	-	48,0	8,0	-	10,0	-	-	Li <i>et al.</i> , 2022
Pt-CeO ₂ /CNT	0,9 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	36,0	7,0	-	22,0	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	1,0 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	57,0	7,0	-	8,0	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	0,4 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	62,0	-	-	5,0	-	-	
Pt-CeO ₂ /CNT	1,2 V vs. RHE; 4 h; 60°C		-	10,2	-	79,6	6,1	4,1	-	

^a DHA: dihidroxiacetona, GLICE: ácido glicérico, GLICO: ácido glicólico, GLIC: gliceraldeído, TAR: ácido tartrônico, HPI: ácido hidroxipirúvico, MOXA: ácido mesoxálico.

Tabela 1. Oxidação eletroquímica de glicerol sobre diferentes eletrocatalisadores (continuação).

Eletrocatalisador	Condições	Eletrólito	Seletividade/Conversão (%) ^a							Referências
			DHA	GLICE	GLICO	GLIC	TAR	HPI	MOXA	
Pt/CNTs			-	52,7	4,8	-	11,4	-	-	
Pt/CNTs-CeO ₂			-	55,7	4,7	-	12,5	-	-	
Pt/CNTs-CeO ₂	0,8 V vs. RHE; 4 h	0,1 mol L ⁻¹ glicerol + 1,0 mol L ⁻¹ KOH	-	58,8	4,0	-	10,2	-	-	Liu & Yang, 2022
Pt/CNTs-CeO ₂			-	56,1	4,8	-	13,1	-	-	
Pt/CNTs-CeO ₂			-	55,4	4,9	-	11,0	-	-	

^a DHA: dihidroxiacetona, GLICE: ácido glicérico, GLICO: ácido glicólico, GLIC: gliceraldeído, TAR: ácido tartrônico, HPI: ácido hidroxipirúvico, MOXA: ácido mesoxálico.

Devido ao alto custo associado aos metais nobres, a aplicação prática de materiais à base destes metais torna o processo economicamente inviável. Apesar dos esforços e avanços recentes no desenvolvimento de catalisadores livres desses metais, os materiais baseados em metais nobres, especialmente, os de platina ou à base de platina ainda são reconhecidos como catalisadores de última geração, devido ao seu desempenho cinético e estabilidade catalítica para conduzir as reações de eletro-oxidação de álcoois (Lee *et al.*, 2019). Por isso, muitos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de catalisadores compósitos baseados em metais nobres, através de metodologias que reduzem a quantidade desses metais, e ao mesmo tempo sejam simples, econômicas e eficientes. Além disso, uma variedade de suportes de catalisador tem sido estudada, com o objetivo de contribuir com a redução da quantidade de metais nobres empregada.

Diante disto, Lee e colaboradores (2019) desenvolveram um trabalho onde foi relatado pela primeira vez um método para sintetizar nanoclusters de platina altamente dispersos suportados em carbono microporoso tridimensional (3D) semelhante ao grafeno (3DGLC) para uso na reação de oxidação eletroquímica de glicerol. Os nanoclusters de Pt altamente dispersos suportados no 3D-GLC com elevada área superficial demonstraram desempenho eletrocatalítico na reação de oxidação eletroquímica de glicerol superior ao catalisador comercial de Pt/C, além de gerar um produto mais oxidado (ácido glicérico) durante o processo de oxidação nas mesmas condições de reação. Os autores supuseram que o desempenho do catalisador Pt/3D-GLC está relacionado ao aumento do número de sítios ativos de Pt, diminuindo o tamanho do cluster de Pt e a alteração nas propriedades físico-químicas da Pt pela interação entre o cluster de Pt e o 3D-GLC.

A introdução de espécies heterogêneas em uma rede de Pt, também, tem sido estudada e foi relatada uma melhora significativa do desempenho na oxidação de glicerol. Entre os metais utilizados como dopantes, a prata (Ag) foi apontada como uma alternativa promissora para o crescimento dos cristais de Pt devido ao seu parâmetro de rede semelhante ao da Pt. No entanto, os sítios de Ag na superfície da Pt podem impedir a atividade catalítica devido à atividade limitada da Ag na oxidação de glicerol. Portanto, as estruturas dos catalisadores de PtAg devem ser cuidadosamente projetadas para que os defeitos eletrônicos inseridos na rede não alterem de forma significativa a densidade de sítios ativos de Pt (Garcia *et al.*, 2017).

Com isso, Zhou e colaboradores (2019) desenvolveram um trabalho onde foram estudadas as estruturas tridimensionais nanoporosas de PtAg como catalisadores na reação de eletro-oxidação seletiva de glicerol à dihidroxiacetona. Os eletrodos de PtAg com estruturas tridimensionais nanoporosas resultantes exibiram uma densidade de corrente de pico de $7,57 \text{ mA cm}^{-2}$, cerca de 15 vezes maior que a de Pt/C, tornando os eletrodos de PtAg um dos melhores catalisadores para a eletro-oxidação de glicerol. Os resultados de cromatografia líquida de alta eficiência mostraram que os eletrodos de PtAg conduziram a uma seletividade à dihidroxiacetona de 82,6%, um dos valores mais altos relatados na literatura. A atividade e seletividade superiores dos eletrodos de PtAg foram atribuídas à elevada área superficial e aos planos (111) preferenciais dos cristais de Pt.

Alguns pesquisadores como Artem e colaboradores (2012), já haviam trabalhado com catalisadores à base de Pt na presença de dopantes. Nesse caso, eles trabalharam no desenvolvimento de catalisadores ternários e quaternários (Me = Ni; Sn; Ru ou Ir) baseados em platina suportada em carbono através do método de Pechini. Este método baseia-se na síntese de soluções dos precursores metálicos e ácido cítrico em uma mistura com etilenoglicol. Segundo os autores, os resultados indicam que a ativação ocorre na superfície dos catalisadores, que pode ser associada ao metal Ni adicionado. O método Pechini provou ser uma rota eficiente na preparação de catalisadores. Além disso, o desenvolvimento de catalisadores quaternários é promissor, pois eles apresentaram maior eficiência em comparação aos catalisadores ternários, além de melhor custo/benefício.

3.3. Nb₂O₅ COMO SUPORTE DE ELETROCATALISADOR

Os suportes de carbono, como pudemos observar, estão entre os mais empregados em estudos relacionados à reação de eletro-oxidação de moléculas pequenas de álcoois para obtenção de produtos de alto valor agregado e cogeração de energia. Isso pode ser justificado pelas propriedades estruturais e morfológicas apresentadas por estes materiais. Porém, devido ao ambiente ácido e oxidante nos compartimentos reacionais, os materiais de carbono ficam sempre sujeitos a corrosão severa. A corrosão do carbono dá origem ao desprendimento das nanopartículas de platina dos suportes de catalisador, o que, por sua vez, acelera o processo de

corrosão do carbono, levando a uma rápida deterioração da atividade dos catalisadores e a uma redução significativa na vida útil das células (Zhang *et al.*, 2015). Para atenuar a corrosão dos suportes de catalisador e aumentar sua durabilidade, materiais de suporte mais robustos, como óxidos metálicos, boretos, nitretos e carbonetos foram relatados na literatura. Alguns óxidos metálicos, como óxido de titânio (Xia *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2015), óxido de cério (Zhang *et al.*, 2015; He *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2019), óxido de nióbio (Liu *et al.*, 2016; Umeshbabu & Rao, 2017) são de particular interesse, por serem considerados de baixo custo e excelente estabilidade química.

Eletrocatalisadores de Pt promovidos por óxido metálico foram considerados para eletro-oxidação direta de álcoois. O principal motivo se deve ao envenenamento dos sítios ativos da Pt por intermediários de CO que dificultam a oxidação do metanol (Chun *et al.*, 2010). Dessa forma, é importante remover o CO adsorvido na Pt, de modo a recuperar a atividade catalítica do catalisador. É relatado que o CO adsorvido pode ser oxidado a CO₂ com o auxílio de espécies contendo oxigênio, como -OH, formadas na superfície da Pt (Kumar & Ramani, 2014). Portanto, fornecer mais espécies contendo oxigênio para a oxidação dos intermediários carbonáceos formados durante a adsorção e desidrogenação, é de extrema importância nas reações de oxidação de álcoois.

A combinação com óxidos metálicos tem se demonstrado uma forma eficaz de atingir esse objetivo. Um mecanismo bifuncional foi proposto para explicar como a incorporação de um óxido metálico melhora o desempenho do catalisador à base de Pt na reação de oxidação de metanol. Neste mecanismo, o suporte de óxido metálico fornece espécies contendo oxigênio, e então espécies intermediárias de CO adsorvidas na superfície da Pt sofrem oxidação a CO₂ (Liu *et al.*, 2016).

Seguindo nessa linha de pesquisa, nos últimos anos, foram relatados por alguns autores, compósitos de três componentes constituídos por nanopartículas de platina e óxidos metálicos suportados em nanopartículas de grafeno (GNSs) (Xia *et al.*, 2011, Zhao *et al.*, 2015; Zhang & Shen, 2015; He *et al.*, 2016). Os materiais relatados são de particular interesse devido aos efeitos sinérgicos significativos, nos quais os óxidos metálicos promovem a oxidação do álcool por meio dos denominados efeitos bifuncionais e eletrônicos, enquanto os GNSs fornecem um caminho para o

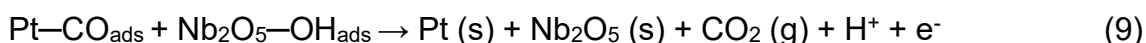
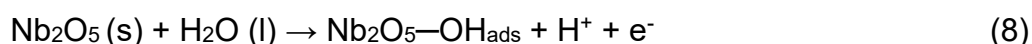
transporte de elétrons e uma elevada área superficial para que as nanopartículas metálicas e o óxido metálico sejam dispersos (He *et al.*, 2016).

Com base nessas informações, Chen e colaboradores (2019), desenvolveram catalisadores de nanopartículas de platina e céria suportadas em nanopartículas de grafeno (Pt-CeO_{2-x}/GNS) por meio de um processo de redução assistida por poliol. O principal objetivo deste trabalho foi revelar os efeitos da céria na distribuição dos produtos e explorar o mecanismo de oxidação do glicerol. Comparado ao catalisador Pt/GNS, o catalisador Pt-CeO_{2-x}/GNS exibiu melhor desempenho em termos de densidades de corrente mais altas e potenciais on set mais baixos. Além disso, os resultados de HPLC indicam que o catalisador Pt-CeO_{2-x}/GNS conduziu a uma maior seletividade aos produtos C3. A relação entre os produtos C3 e os produtos C2 é de 2,6 para o catalisador Pt-CeO_{2-x}/GNS, que é maior que a do catalisador Pt/GNS (0,8) a -0,4 V vs. SCE. Uma notável seletividade de 52% ao gliceraldeído sobre o catalisador Pt-CeO_{2-x}/GNS foi obtida em -0,4V. De acordo com os autores, a maior seletividade apresentada pelo catalisador Pt-CeO_{2-x}/GNS em relação ao catalisador Pt/GNS está relacionada aos efeitos bifuncionais e eletrônicos.

Apesar do óxido de cério (CeO₂) ser o mais estudado dentre os vários óxidos metálicos possíveis, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é considerado um material notável para aplicações eletrocatalíticas envolvendo álcoois. Nestas reações, o Nb₂O₅ é um conhecido óxido redutível, com alta capacidade de armazenamento de oxigênio. Para os óxidos redutíveis, o CO adsorvido na superfície da Pt reage com as espécies de oxigênio dispersas nos sítios ativos da Pt a partir da superfície do óxido. Além disso, o Nb₂O₅ é bem conhecido por favorecer forte interação metal-suporte (SMSI, *strong metal-support interaction*) podendo modificar as propriedades eletrônicas da Pt, alterando a densidade eletrônica dos estados da banda *d* e a energia do nível de Fermi. Finalmente, a forte interação poderia desestabilizar as interações entre a superfície de Pt e as moléculas de CO, resultando na fraca interação Pt-CO. Assim, espera-se que o Nb₂O₅ possa fornecer suas espécies de oxigênio móvel à superfície da Pt para facilitar a eletro-oxidação do CO adsorvido (Liu *et al.*, 2016).

No trabalho desenvolvido por Liu e colaboradores (2016), foram preparados catalisadores de Nb₂O₅ e compósitos de nanofibras de carbono (Nb₂O₅/C) por um método simples de eletrofiação e estes foram empregados como suporte de nanopartículas de Pt para a reação de oxidação de metanol. Os autores puderam

concluir através das caracterizações eletroquímicas que o catalisador Pt/Nb₂O₅/C apresentou melhor estabilidade e atividade eletrocatalítica do que o catalisador Pt/C na reação de oxidação de metanol. Esse resultado foi atribuído pelos autores à alta dispersão das partículas de Pt no suporte de Nb₂O₅/C, as fortes interações metal-suporte e, principalmente, a presença de grupos OH fornecidos pelo suporte Nb₂O₅/C, o que pode promover a oxidação de espécies intermediárias de envenenamento (molécula de CO) que são adsorvidas nos sítios ativos adjacentes da Pt, por meio do mecanismo bifuncional descrito a seguir.



O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) também têm despertado considerável interesse devido às suas excelentes propriedades microtexturais, alta atividade catalítica, estabilidade química e resistência à corrosão, que os tornam eletrocatalisadores altamente eficientes em reações de oxidação eletroquímica. O Nb₂O₅ é um um semicondutor do tipo n de banda larga (3,4 eV), e que possui uma das mais complexas estrutura cristalina entre os óxidos binários de metais de transição. A estrutura específica da fase do Nb₂O₅ varia em função da temperatura empregada no tratamento térmico, dos precursores e dos procedimentos de síntese. Existem 15 formas polimórficas de Nb₂O₅ que foram relatadas até agora. As formas cristalinas mais comuns são as fases pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅), ortorrômbica (T-Nb₂O₅) e monoclinica (H-Nb₂O₅) (Rani *et al.*, 2014). A Figura 5 mostra a influência da temperatura na formação das estruturas cristalinas do Nb₂O₅. Independentemente da rota de síntese em temperatura relativamente baixa, o Nb₂O₅ amorfo é normalmente obtido e então cristaliza em aproximadamente 500°C nas fases pseudo-hexagonal ou ortorrômbica, em temperatura média próxima de 800° C se transforma na fase tetragonal (M-Nb₂O₅), e acima de 1000°C forma a fase monoclinica.

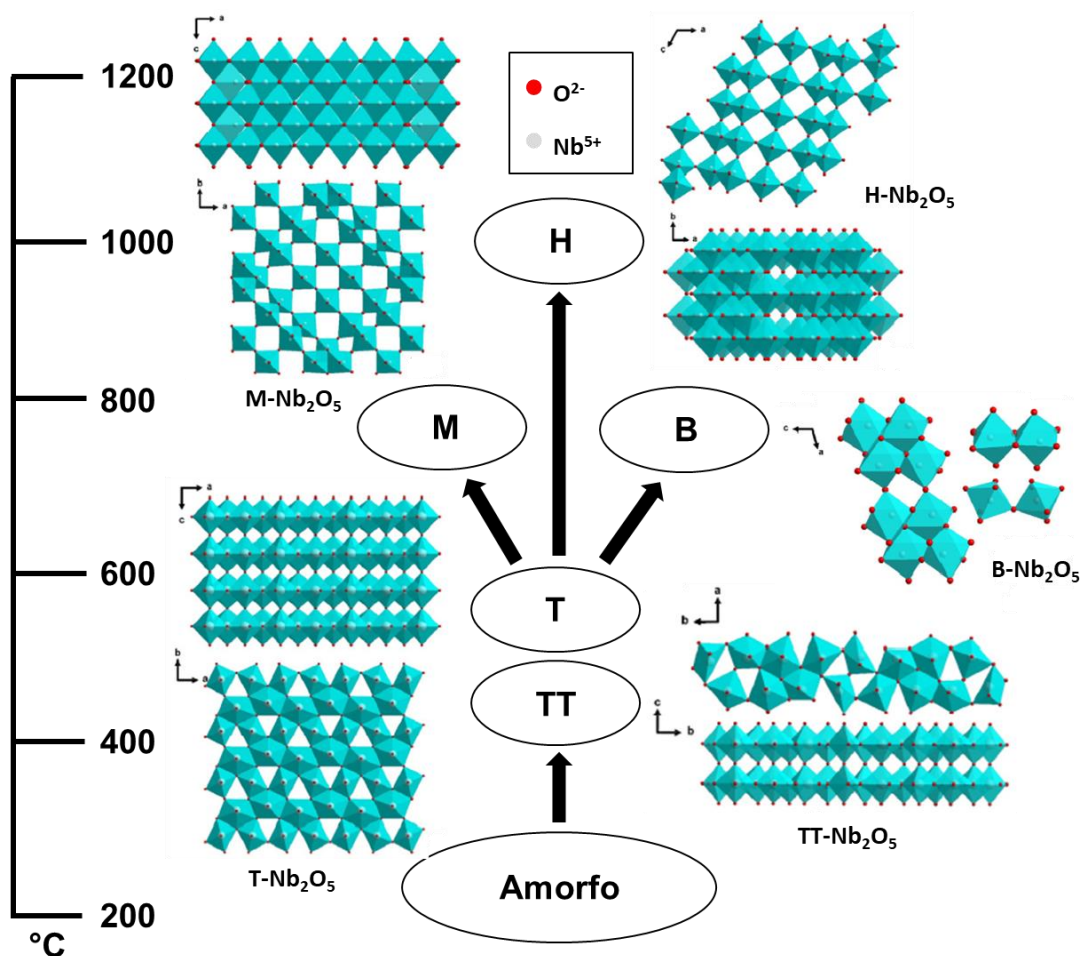


Figura 5. Alteração da fase cristalina do Nb_2O_5 em função da temperatura. Fonte: Adaptado de Rani et al., 2014.

Shanmugapriya e colaboradores (2019), realizaram um estudo sobre a incorporação de Nb_2O_5 em nanofibras de carbono (CNFs) para obtenção de suporte de eletrocatalisadores de nanopartículas (NPs) de Pt (Nb CNF-Pt), e avaliação destes catalisadores em diferentes processos, incluindo a oxidação de metanol. Com esse estudo, foi possível concluir que o mecanismo bifuncional do Nb_2O_5 , tanto como suporte quanto como promotor, auxilia o catalisador Pt e melhora o desempenho eletrocatalítico do Nb CNF-Pt. Além disso, Nb CNF-Pt manteve sua inclinação Tafel¹ em torno de 120 mV dec^{-1} quando comparado com 20% em peso de Pt/C (140 mV dec^{-1}) mesmo em regiões de alto sobrepotencial durante a oxidação do metanol, devido à presença de Nb_2O_5 como um suporte de catalisador de óxido redutível.

¹ Equação Tafel: é uma expressão matemática que descreve a relação entre a taxa de reação eletroquímica e o sobrepotencial de um eletrodo. A inclinação de Tafel é frequentemente utilizada para analisar a cinética de reações eletroquímicas e para determinar o mecanismo de reação.

Assim, o Nb CNF-Pt provou ser um material eletrocatalítico único com um design de catalisador adequado empregando nanofibras de carbono incorporados em Nb₂O₅ como suporte de catalisador para nanopartículas de Pt.

3.4. METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE Nb₂O₅

Diversas técnicas e métodos de síntese do Nb₂O₅ têm sido relatados na literatura, e a sua escolha interfere diretamente nas propriedades do material obtido, principalmente em sua fase cristalina e morfologia (Rani *et al.*, 2014; Emeka *et al.*, 2020; Pang *et al.*, 2023). Essas técnicas e métodos de síntese podem ser divididos em duas categorias principais: baseados em fase líquida e em fase de vapor.

As técnicas de fase líquida incluem métodos como hidrotérmico, anodização, sol-gel e eletrodeposição (Rani *et al.*, 2014). Esses métodos são escolhidos devido ao seu baixo custo de capital, temperaturas operacionais relativamente baixas e alto controle sobre as propriedades do Nb₂O₅ em comparação com técnicas de deposição em fase vapor, o que é crucial para a fabricação de substratos baratos e de baixa tolerância ao calor (Rani *et al.*, 2014; Emeka *et al.*, 2020; Pang *et al.*, 2023).

Em geral, a deposição em fase vapor é um processo para produzir camadas de materiais a partir da condensação de suas fontes vaporizadas em ambientes favoráveis. Existem duas categorias principais de deposição em fase de vapor: deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD) e deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD).

Um dos métodos mais comuns utilizados na produção de Nb₂O₅, em especial na obtenção de filmes finos deste óxido, é o método de Pechini (Pechini, 1967). Este método envolve a formação de um precursor polimérico a partir de precursores metálicos e orgânicos, seguida pela decomposição térmica controlada para produzir o material desejado. O processo de síntese começa com a dissolução dos precursores metálicos em um solvente adequado. Em seguida, um agente quelante é adicionado à solução para formar complexos poliméricos estáveis. Este precursor polimérico é então depositado sobre um substrato adequado, como o titânio, por técnicas de revestimento, como *dip-coating*, *spin-coating* e *casting* (Rosário, 2002; Wasilewski *et al.*, 2018). Após a deposição, o filme fino é submetido a um tratamento térmico em uma atmosfera controlada, geralmente em forno a altas temperaturas, para promover

a decomposição do precursor polimérico e a formação do Nb₂O₅. A temperatura e o tempo de tratamento térmico podem ser ajustados para controlar a espessura, estrutura e propriedades do filme (Rosário, 2002).

Os filmes finos de Nb₂O₅ obtidos pelo método de Pechini exibem uma série de propriedades que os tornam atraentes para uma variedade de aplicações em processos eletroquímicos. Em primeiro lugar, esses filmes são altamente uniformes e homogêneos, com espessuras na faixa de nanômetros a poucos micrômetros, o que os torna adequados para aplicações em dispositivos de alta precisão, como células solares, sensores eletroquímicos e dispositivos de armazenamento de energia (Rosário, 2002; Arico *et al.*, 2019). Além disso, os filmes finos de Nb₂O₅ apresentam uma alta área superficial específica, o que é essencial para um aumento da atividade catalítica em processos de oxidação eletroquímica (Li *et al.*, 2016). A estrutura porosa do filme permite o acesso eficiente aos sítios ativos da superfície, promovendo a adsorção de espécies reagentes e facilitando a transferência de carga durante as reações eletroquímicas (Li *et al.*, 2016; Pang *et al.*, 2023).

Outra propriedade importante é a estabilidade química e térmica dos filmes de Nb₂O₅, que são capazes de suportar condições adversas de operação, como altas temperaturas, pH extremos e elevados potenciais elétricos. Isso os torna adequados para aplicações em processos eletroquímicos de longa duração, como células a combustível, eletrólise eletroquímica e oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (Pang *et al.*, 2023).

3.5. TITÂNIO COMO SUBSTRATO DE ELETROCATALISADOR

O titânio é amplamente conhecido por sua excepcional resistência à corrosão, elevada temperatura de fusão (1650°C), baixa densidade (4,5 g cm⁻³), alta resistência mecânica e biocompatibilidade. Essas propriedades tornam o titânio um material altamente versátil e utilizado em diversas aplicações, desde aeronaves e equipamentos médicos até componentes industriais (Wang *et al.*, 2017).

A resistência à corrosão do titânio é uma de suas características mais notáveis e é atribuída à formação de uma fina camada de óxido de titânio (TiO₂) na superfície do metal, que o protege de processos oxidativos. Esta fina camada confere estabilidade química ao titânio, mesmo em meios de ácidos fortes e soluções salinas,

ambientes considerados agressivos aos metais. Além disso, o titânio possui alta resistência específica, que é a relação força/peso, ou seja, o quanto esse material consegue suportar sem que sofra deformações, e que é mantido em altas temperaturas. A combinação de resistência e leveza, torna o titânio um material de interesse para aplicações como em componentes estruturais de aeronaves e implantes médicos. O titânio também vem sendo cada vez mais utilizado em outras aplicações industriais e comerciais, como refino de petróleo, processamento químico, implantação cirúrgica, celulose e papel, controle de poluição, armazenamento de resíduos nucleares, processamento de alimentos e eletroquímica (Ezugwu & Wang, 1997).

Em virtude dessas propriedades, os materiais baseados em titânio têm sido considerados uma alternativa de elevado potencial na utilização como substrato de eletrocatalisadores. A preparação de eletrodos de titânio envolve uma série de técnicas que visam modificar a superfície do metal para melhorar sua eficiência eletroquímica. Além disso, a melhoria do desempenho dos eletrocatalisadores provocada pelo substrato, têm sido extensivamente estudada. Por exemplo, ao alterar a estrutura bidimensional da superfície do substrato de titânio em uma estrutura tridimensional, a área real do eletrodo aumenta, aumentando assim o número de sítios ativos, e consequentemente, provocando uma melhora da atividade eletrocatalítica (Xue *et al.*, 2019). A atividade eletrocatalítica também pode ser afetada devido a condição da superfície do substrato. A superfície do substrato para o óxido metálico, por exemplo, deve ser atacada até um grau apropriado de rugosidade, a fim de obter uma boa adesão do óxido metálico ao substrato. A depender da condição da superfície do substrato, diversas propriedades do eletrodo de óxido podem ser afetadas, como morfologia, rugosidade, coesão do revestimento de óxido e, consequentemente, resulta em um efeito na atividade eletrocatalítica do eletrodo e em sua vida útil (Kim *et al.*, 2001).

Alcántara e colaboradores (2014) realizaram um estudo de materiais a base de níquel depositados sobre substratos de titânio anodizados e aplicaram estes materiais na reação de eletro-oxidação de metanol e etanol. Este estudo envolveu a caracterização dos materiais através de técnicas como a difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com esse estudo, foi possível concluir que as partículas de níquel

eletrodepositadas sobre titânio anodizado são ativas na eletro-oxidação de metanol, mas somente se as condições de anodização e eletrodeposição forem otimizadas para obter uma microestrutura adequada. Assim, foi descoberto que as partículas de níquel apresentam maior atividade catalítica quando o suporte de titânio é previamente anodizado a 5 V durante 1 h. Em contraste, tanto o titânio não anodizado quanto os substratos de titânio anodizado em excesso exibem uma atividade eletroquímica inferior. Além disso, foi possível observar que as partículas de níquel tendem a formar microesferas e permanecer depositadas no substrato de titânio otimizado após a eletro-oxidação de metanol. Já em relação a eletro-oxidação de etanol, os materiais estudados apresentaram resultados de atividade eletrocatalítica inferior a eletro-oxidação de metanol, mas que não são desprezíveis.

Dentro deste contexto, neste trabalho, foram desenvolvidos eletrocatalisadores de platina (Pt) suportada em pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), utilizando o substrato de titânio (Ti), obtendo-se o seguinte compósito Pt/ Nb_2O_5 /Ti em diferentes condições de preparo. Para isso, foi utilizado o método de Pechini na obtenção da resina precursora, que posteriormente foi utilizada na obtenção do óxido metálico na forma de um filme fino sobre o substrato de Ti através da técnica de “*casting*”. Conforme demonstrado, estes materiais são inovadores, tanto em sua composição, quanto em sua metodologia de obtenção. Além disso, estes eletrocatalisadores se mostraram ativos ao serem avaliados na reação de eletro-oxidação de glicerol em meios ácido e básico.

4. METODOLOGIA

4.1. REAGENTES

O ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J. T. Baker, 95-98%), o glicerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, Cinética, P.A.), o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Merck, 99%), o ácido hexacloroplatínico(IV) hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 37,5%), o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Synth, P.A.) e o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Merck, 99,5%) foram utilizados como recebidos. O complexo oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{nH}_2\text{O})$) foi cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Foi utilizada água no preparo das soluções, sendo que esta passou por um sistema de pré-filtração e posteriormente foi ultrapurificada com o auxílio de um purificador/deionizador da marca Gehaka (resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

4.2. ELETRODOS E CÉLULA ELETROQUÍMICA

Todas medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional constituída de um copo de vidro Pyrex®, de capacidade volumétrica de 50 mL, com uma tampa, construída com orifícios para três eletrodos e para a entrada e saída de gás (Figura 6).

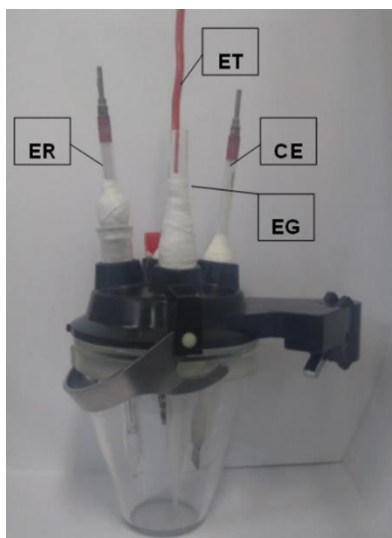


Figura 6. Célula Eletroquímica utilizada em todos os experimentos eletroquímicos constituída de três eletrodos e entrada para gás. ET=eletrodo de trabalho, CE=contra eletrodo, ER=eletrodo de referência e EG=entrada para gás. Fonte: Autoria Própria.

Na caracterização dos catalisadores, em meio ácido, foram utilizados o eletrodo de trabalho (Pt/Nb₂O₅/Ti), o contra-eletrodo (placa de platina de 1 cm² de área geométrica) e o eletrodo de referência (eletrodo de hidrogênio de mesma solução - EHMS) na presença do eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. O EHMS foi preparado a partir da aplicação de uma corrente catódica de 2 mA durante 400s a um fio de platina embutido no tubo de vidro. Para a formação do hidrogênio gasoso, o fio de platina foi imerso na solução do eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e, posteriormente, foi inserido em um capilar de Luggin–Haber contendo o mesmo eletrólito. O eletrodo de referência foi preparado antes da realização de cada série de medidas. Para a caracterização dos catalisadores, em meio básico, foram utilizados o eletrodo de trabalho (Pt/Nb₂O₅/Ti), o contra eletrodo (placa de platina de 1 cm² de área geométrica) e o eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl) na presença do eletrólito KOH 1,0 mol L⁻¹. Os substratos de Ti que foram utilizados, possuem entre 1,5 e 2 cm² de área geométrica. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio.

4.3. PREPARO DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores compósitos de Pt/Nb₂O₅/Ti foram obtidos por deposição da resina precursora de Nb₂O₅ preparada pelo método de Pechini sobre os substratos de Ti, previamente tratados, seguido de tratamento térmico. Posteriormente, a Pt foi depositada por método eletroquímico.

4.3.1. Preparação da resina precursora

A preparação da resina foi realizada utilizando a composição 1:10:40 do complexo de nióbio, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente. Inicialmente foram pesadas aproximadamente 13 g de etilenoglicol, 10 g de ácido cítrico e 1,8 g do complexo de nióbio. Em seguida, o etilenoglicol foi submetido ao aquecimento com agitação até 70°C, e adicionou-se sob agitação constante o ácido cítrico, mantendo-se a temperatura de 70°C. Após a dissolução do ácido cítrico, adicionou-se lentamente o complexo de nióbio. A mistura reacional foi deixada em agitação por trinta minutos.

4.3.2. Tratamento dos substratos de Ti

Anteriormente ao processo de deposição do Nb_2O_5 , todos os substratos de Ti foram previamente tratados da seguinte forma: lixamento manual, utilizando lixas de granulometria diferentes (220 e 600, respectivamente); seguido do tratamento em solução de ácido oxálico 10% a quente por 15 minutos; enxágue com água deionizada e secagem com soprador térmico.

4.3.3. Preparação dos filmes de Nb_2O_5

Após a obtenção da resina, esta foi depositada sobre placas de titânio (Ti Brasil, 1 cm x 1 cm) pela técnica de “*casting*”, que consiste em pintar a superfície do substrato de Ti com a resina precursora e, posteriormente submeter ao tratamento térmico para a evaporação do solvente, resultando num filme sólido. Neste procedimento, o material foi aquecido a 110°C numa taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} e mantido nessa temperatura por 60 min. Posteriormente, prosseguiu-se com o aquecimento a diferentes temperaturas (450, 500, 550 e 600°C), na mesma taxa de aquecimento, permanecendo nessas temperaturas por 60 min. O procedimento foi repetido por cinco vezes, sendo que na última etapa, o material foi mantido nas diferentes temperaturas por 120 min.

4.3.4. Deposição eletroquímica da Pt

Todos os eletrocatalisadores foram obtidos por voltametria cíclica (VC) através de um pontenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT128N, no intervalo de potenciais de -250 mV a 1000 mV, com 20 e 40 (número de ciclos de deposição: NCD) a 100 mV s^{-1} , em que foi utilizada uma solução de Pt $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.4.1. Análise Térmica

Os experimentos de termogravimetria (TG), foram realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo TGA 50, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 6,0 mg, que foi colocada em um suporte de amostra de alumina e submetida ao aquecimento (10°C min^{-1}) desde a temperatura ambiente até 800°C, sob fluxo de ar de 50 mL min^{-1} . Esta técnica foi utilizada para acompanhar a evolução

dos processos de polimerização e decomposição das resinas precursoras para a formação do Nb₂O₅.

4.4.2. Difração de raios-X

Os materiais obtidos tiveram suas estruturas caracterizadas através de medidas de difração de raios-X (XRD). Os experimentos foram realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000, usando radiação de CuK α gerada a 40 kV e 30 mA e filtro de níquel. O equipamento foi operado na faixa de varredura 2 θ de 15 a 90° e com velocidade do goniômetro de 0,5° min⁻¹.

As fases cristalinas foram identificadas comparando os dados obtidos com aqueles do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O diâmetro médio do cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer:

$$D_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (10)$$

em que:

D_c é o diâmetro médio do cristalito;

k é a constante de forma com valor igual a 0,9; para partículas aproximadamente esféricas;

λ é o comprimento de onda da radiação (1,5418 Å);

β é a largura a meia altura do pico referente aos planos da Pt e do Nb₂O₅ (rad);

θ é o ângulo do pico característico do Nb₂O₅ e da Pt (rad).

O parâmetro β foi corrigido em relação à largura instrumental, na qual β_{exp} é a largura experimental e β_{inst} é a largura instrumental, obtida empregando uma amostra padrão de silício.

$$\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2 \quad (11)$$

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliação morfológica dos diferentes catalisadores à base de Pt obtidos, utilizando o equipamento JEOL JSM-6390 LV da Thermo Scientific. Também foi utilizada a

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificar e estimar o percentual atômico dos elementos presentes nos eletrocatalisadores.

4.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados através de um pontenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT128N. A caracterização dos catalisadores à base de Pt foi realizada no intervalo de potencial compreendido entre 0,0 mV e 1400 mV em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) com velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , e entre -900 mV e 400 mV em meio básico (KOH 1,0 mol L^{-1}) com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

4.6. ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Os experimentos de eletro-oxidação de glicerol (0,1 mol L^{-1}) foram conduzidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) e básico (KOH 1,0 mol L^{-1}) por meio de Voltametria Cíclica, nas mesmas condições de intervalos de potenciais e velocidades de varredura descritos no item anterior. A técnica de cronoamperometria foi utilizada para avaliar a atividade catalítica dos diferentes eletrocatalisadores obtidos. A atividade foi verificada para o processo de eletro-oxidação de glicerol por 300 segundos, e em diferentes valores de potencial: 700, 800 e 900 mV em meio ácido, definidos com base nos resultados obtidos por VC. Todos os experimentos também foram conduzidos utilizando um pontenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT128N.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA RESINA PRECURSORA

A curva termogravimétrica (TG) e a primeira derivada (DTG), referentes ao processo de decomposição térmica do polímero formado pelo método de Pechini, são apresentadas na Figura 7.

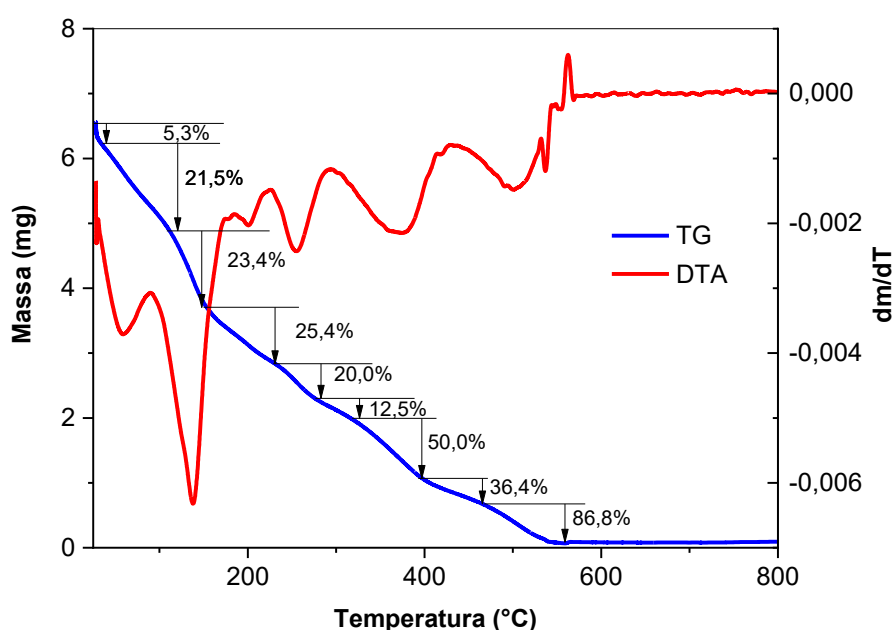


Figura 7. Análise Termogravimétrica (curvas TG e DTG) da decomposição da resina polimérica contendo nióbio. Condições: massa ~ 6 mg; taxa de aquecimento de 10°C sob fluxo de ar de 50 mL min⁻¹.

Podemos observar um estágio de perda de massa em temperaturas inferiores a 140°C, devido ao processo de evaporação da água, que é produzida na reação de esterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol. Após a eliminação da água, observa-se um segundo estágio de perda de massa entre 110 e 230°C, que deve estar relacionado ao processo de evaporação do etilenoglicol que não reagiu, uma vez que sua temperatura de ebulição é de 198°C. Um terceiro estágio de perda de massa é observado entre 250 e 300°C, caracterizado por um único pico, que pode estar ocorrendo devido ao processo de evaporação do etilenoglicol retido na rede polimérica, ou à decomposição inicial das cadeias do polímero. Os estágios de perda

de massa observados entre 310 e 460°C, podem estar relacionados aos processos de quebra das ligações químicas poliméricas, levando a formação de CO₂, CO e H₂O. Por fim, um estágio na região em temperaturas superiores a 500 °C, são observadas perdas de massa, que devem estar associadas ao processo de combustão da matéria orgânica residual (Rosário, 2002).

A partir da análise termogravimétrica da resina precursora contendo nióbio, foram definidas as temperaturas do tratamento térmico para obtenção dos filmes finos de Nb₂O₅ sobre o substrato de Ti. Posteriormente, estes materiais foram submetidos a eletrodeposição de Pt para obtenção dos eletrocatalisadores. A Tabela 2 apresenta as informações sobre os eletrocatalisadores produzidos.

Tabela 2. Nomenclatura e condições de tratamento térmico e eletrodeposição de Pt para obtenção dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti.

Nomenclatura ^a	Número de ciclos	Temperatura (°C)
PT	20	-
	40	
PNT450	20	450
	40	
PNT500	20	500
	40	
PNT550	20	550
	40	
PNT600	20	600
	40	

^a: P: platina; N: Nb₂O₅; T: titânio.

5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS ELETROCATALISADORES

5.2.1. Caracterização estrutural DRX

A caracterização por Difractometria de Raios X foi utilizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos eletrocatalisadores e estimar o diâmetro médio do cristalito formado. A Figura 8 apresenta o difratograma do substrato de

titânio, bem como dos eletrocatalisadores obtidos pela eletrodeposição de Pt sobre o substrato de Ti com NCD = 20 e 40 NCD.

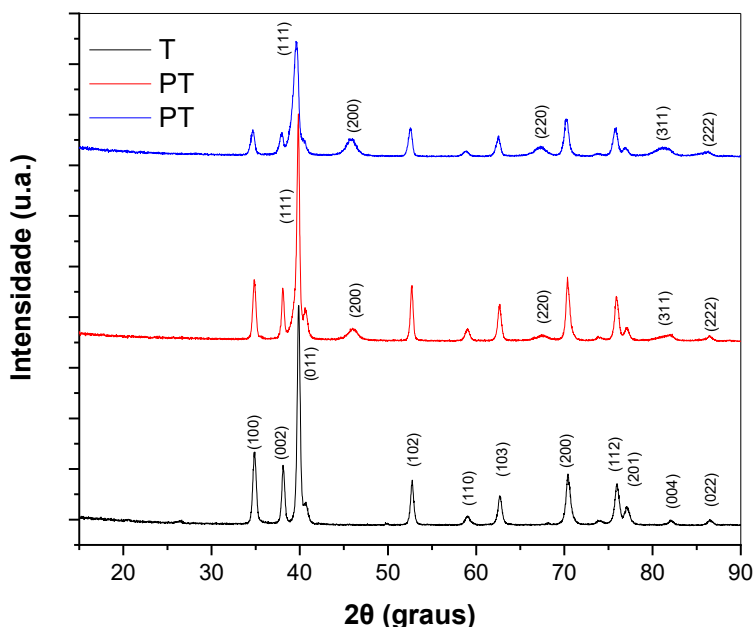


Figura 8. Difratomogramas de Raios X do substrato de Ti e dos eletrocatalisadores de Pt/Ti obtidos com NCD = 20 (—) e 40 (—).

Analisando o perfil do difratograma do substrato de Ti, podemos observar a presença dos picos cujos ângulos em 2θ são $34,98^\circ$; $38,12^\circ$; $39,78^\circ$; $52,67^\circ$; $58,93^\circ$; $62,64^\circ$; $70,37^\circ$; $75,89^\circ$; $77,00^\circ$; $82,15^\circ$ e $83,39^\circ$, correspondentes aos planos (100); (002); (011); (102); (110); (103); (200); (112); (201); (004) e (022) respectivamente. Esse perfil observado, é característico da estrutura hexagonal do Ti metálico, de acordo com a literatura (PDF: 01-06-2608). Ao analisar os difratogramas do eletrocatalisadores obtidos após a eletrodeposição de Pt, é possível observar o surgimento de dois picos no difratograma, cujos ângulos em 2θ são $46,00^\circ$ e $67,42^\circ$. Esses picos observados, correspondem aos planos (200) e (220) respectivamente, característicos do perfil da estrutura cúbica de face centrada da Pt metálica. O perfil dessa estrutura da Pt possui ainda picos em ângulos 2θ em torno de $40,00^\circ$; $81,00^\circ$ e $85,00^\circ$, correspondentes aos planos (111); (311) e (222) respectivamente (PDF: 01-085-6443). No entanto, esses picos coincidem com o perfil da estrutura hexagonal do Ti metálico, estando sobrepostos um ao outro, o que pode justificar o alargamento de algum deles, principalmente para o eletrocatalisador obtido com NCD = 40.

A Figura 9 apresenta o difratograma do substrato de Ti, bem como de Nb₂O₅/Ti obtidos após tratamento térmico da resina em 450, 500, 550 e 600°C.

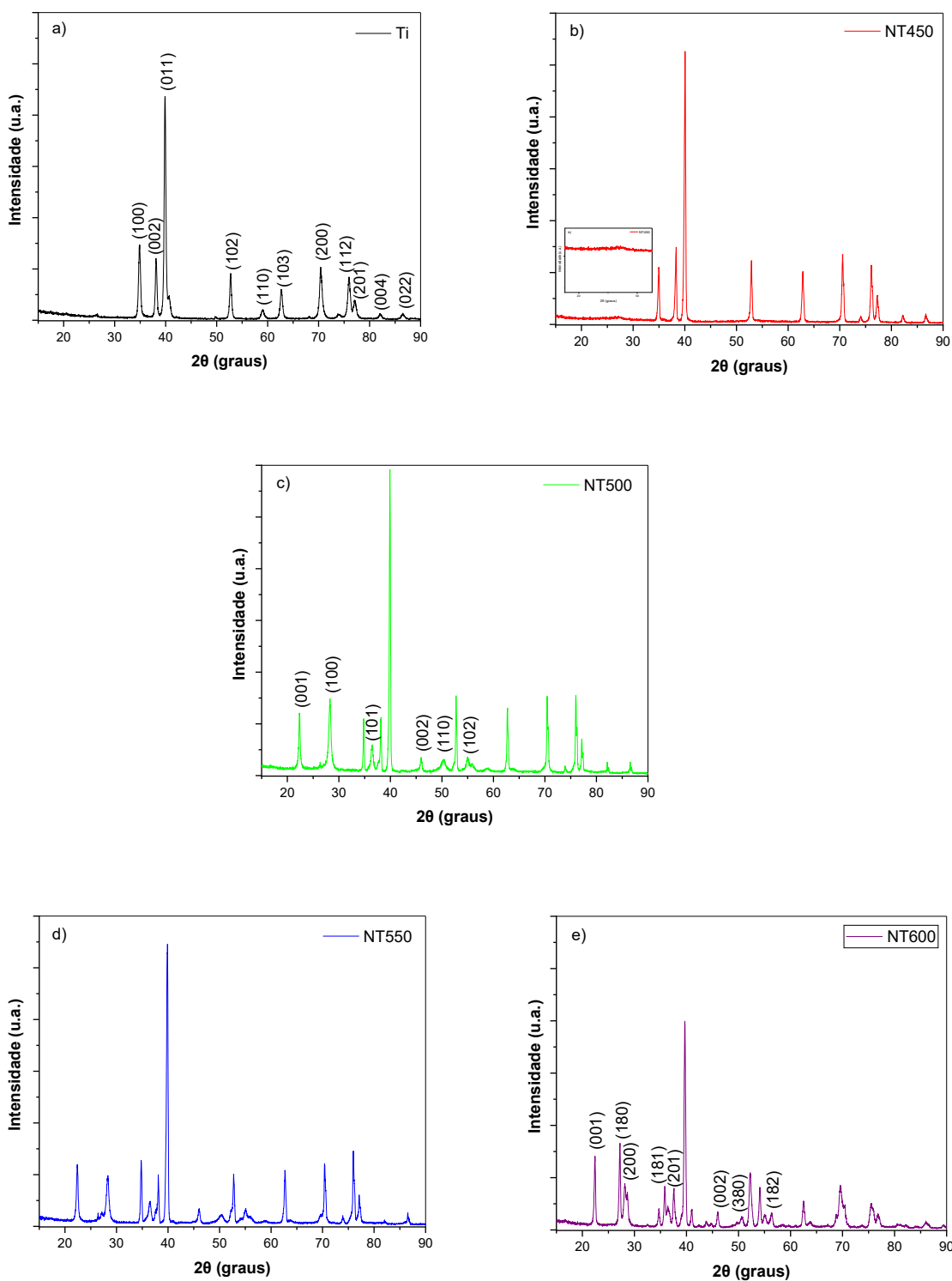


Figura 9. Difratogramas de raios X do a) substrato de Ti e de Nb₂O₅/Ti obtidos a b) 450, c) 500, d) 550 e e) 600°C.

Analisando o perfil do difratograma de NT450, foi possível observar uma região de baixa intensidade e alargada em ângulos 2θ entre 20° e 30° , característica de um material que não possui uma estrutura cristalina, ou seja, de um material amorfo. Portanto, podemos afirmar que ao realizar o tratamento térmico em 450°C , não ocorreu a formação do Nb_2O_5 em nenhuma de suas fases cristalinas. Esta afirmação pode ser explicada através dos resultados obtidos na análise termogravimétrica (Figura 7), pois somente em temperaturas superiores a 500°C , a matéria orgânica é decomposta no óxido metálico. Analisando o perfil do difratograma de NT500, é possível observar o surgimento de alguns picos após o tratamento térmico da resina precursora. Esses picos observados no perfil de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtido a 500°C , cujos ângulos em 2θ são $22,32^\circ$; $28,28^\circ$; $36,48^\circ$; $45,95^\circ$; $50,32^\circ$ e $55,00^\circ$, correspondem aos planos (001); (100); (101); (002); (110); (102) respectivamente (PDF: 00-028-0317). Esse perfil observado, é descrito na literatura como sendo de uma estrutura pseudohexagonal do Nb_2O_5 (Rani *et al.*, 2014; Griffith *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Shen *et al.*, 2021).

O perfil do difratograma de NT550 apresenta semelhança ao perfil de NT500, em que a principal diferença é que com o aumento da temperatura do tratamento térmico da resina precursora, os picos vão se tornando mais alargados e/ou menos intensos, o que caracteriza uma tendência a formação de uma outra forma cristalina do Nb_2O_5 . A estrutura pseudohexagonal do Nb_2O_5 é caracterizada como metaestável, pois com pequenas perturbações, como por exemplo com pequenas variações de temperatura, ela pode ser transformada numa estrutura ortorrômbica (Pang *et al.*, 2023). Isso justifica o alargamento e/ou a diminuição da intensidade dos picos observados à medida que se aumenta a temperatura, pois é possível que já existam as duas fases presentes nas estruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos nessas temperaturas de tratamento térmico da resina precursora, principalmente em relação a NT550, em que o tratamento térmico foi realizado a 550°C , pois já é possível observar um princípio de duplicação do pico em 2θ em torno de 28° , com o surgimento de picos de baixa intensidade.

Esta observação é evidenciada no perfil do difratograma de NT600. Nota-se a duplicação do pico em 2θ em torno de 28° , em comparação aos difratogramas dos $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtidos em temperaturas inferiores, o que sugere a formação de uma estrutura do Nb_2O_5 diferente da pseudohexagonal. Além disso, foi possível observar a

presença de picos cujos ângulos em 2θ são $22,37^\circ$; $27,17^\circ$; $28,20^\circ$; $35,75^\circ$; $36,63^\circ$; $45,95^\circ$; $50,75^\circ$ e $54,24^\circ$, correspondentes aos planos (001); (180); (200); (181); (201); (002); (380) e (182) respectivamente. Esse perfil observado, é característico da estrutura ortorrômbica do Nb_2O_5 (PDF: 01-071-0336).

A Figura 10 apresenta os difratogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20 e 40 NCD.

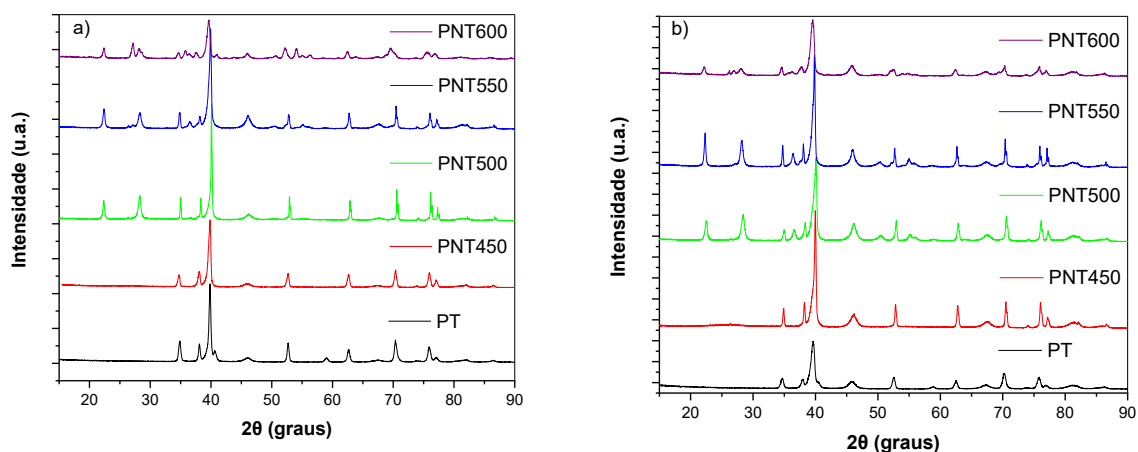


Figura 10. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores obtidos com: (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

Em relação aos perfis dos eletrocatalisadores obtidos após a eletrodeposição de Pt, observa-se a presença dos picos característicos da estrutura hexagonal do Ti metálico e da estrutura cúbica de face centrada da Pt (Figura 8), bem como os picos característicos das estruturas pseudo-hexagonal (PNT500) e ortorrômbica (PNT600) do Nb_2O_5 (Figura 9). Os eletrocatalisadores obtidos à 450°C , como descrito anteriormente, apresentaram um perfil característico de estrutura amorfa do Nb_2O_5 , enquanto os eletrocatalisadores obtidos à 550°C apresentaram perfil que sugere uma transição da estrutura pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 para uma estrutura ortorrômbica.

A Tabela 3 apresenta os valores do diâmetro de partícula para o Nb_2O_5 e para a Pt calculados a partir dos perfis de difratogramas, utilizando a equação de Scherrer (10). A equação de Scherrer é utilizada para estimar o diâmetro médio do cristalito em materiais policristalinos, e estabelece uma relação inversamente proporcional entre o diâmetro de partícula e a largura do pico, ou seja, quanto mais largo o pico (quanto menos cristalina a estrutura), menor será o diâmetro das partículas.

Tabela 3. Diâmetro médio dos cristais de Pt e Nb₂O₅ obtidos a partir dos difratogramas de Raios X, utilizando a equação de Scherrer.

Eletrocatalisador	NCD	Diâmetro médio da Pt (nm)	Diâmetro médio do Nb₂O₅
PT	20	13	-
	40	13	-
PNT450	20	13	-
	40	14	-
PNT500	20	14	36
	40	17	31
PNT550	20	17	28
	40	20	30
PNT600	20	23	35
	40	16	19

Podemos observar que, com exceção de PNT600, ocorre um pequeno aumento do diâmetro médio das partículas de Pt, à medida que aumenta o número de ciclos de deposição. Também se observa que, ocorreu um aumento do diâmetro médio das partículas de Pt, com o aumento da temperatura de deposição do Nb₂O₅, o que sugere que exista uma relação com a estrutura obtida, pois com o aumento da temperatura, observou-se a formação de diferentes estruturas cristalinas do Nb₂O₅, confirmada através do estreitamento e aumento da intensidade dos picos nos difratogramas. Esta observação faz sentido, uma vez que em uma estrutura amorfa de Nb₂O₅, sua superfície é mais desordenada e com muitos defeitos estruturais locais, havendo assim mais sítios ativos para nucleação de Pt, inibindo o crescimento das partículas. A medida que são obtidas formas cristalinas de Nb₂O₅, sua superfície vai se tornando mais ordenada, com menos defeitos estruturais e, conseqüentemente menos locais ativos para nucleação de Pt, levando a formação de partículas maiores (Ko *et al.*, 2002).

5.2.2. Caracterização Morfológica por MEV e EDS

A caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada com o objetivo de investigar a morfologia dos eletrocatalisadores obtidos, bem como analisar a composição química superficial destes eletrocatalisadores.

Na Figura 11, são apresentadas as micrografias do substrato de Ti sem e com lixamento/tratamento químico com ácido oxálico, antes dos processos de deposição térmica de Nb_2O_5 e eletrodeposição de Pt.

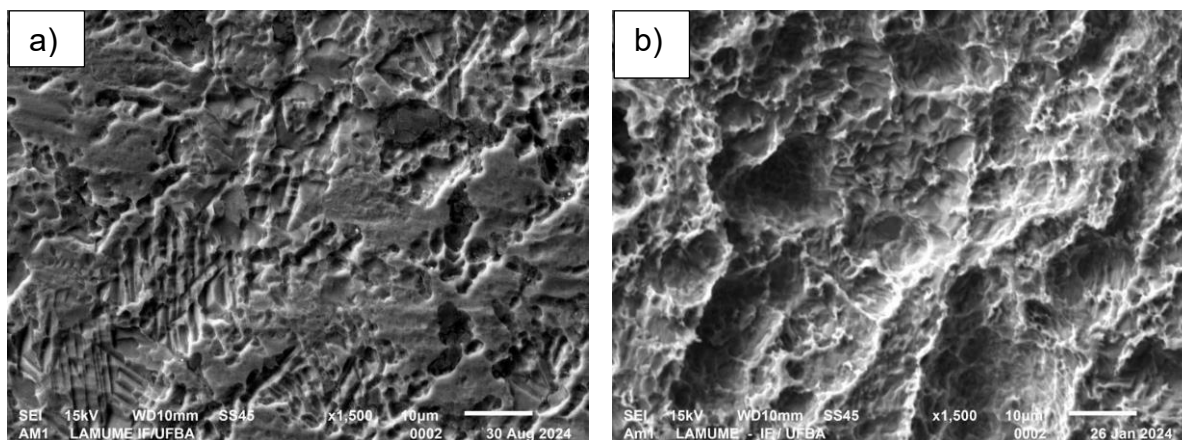


Figura 11. Micrografias dos substratos de Ti: (a) sem e (b) com tratamento químico com ácido oxálico.

Podemos observar que o substrato de Ti, o qual foi submetido a um processo tratamento químico com ácido oxálico, apresenta uma superfície com estrutura mais rugosa em comparação ao substrato de Ti sem esse tratamento. Essa observação é de extrema relevância, pois a morfologia do substrato pode influenciar significativamente a morfologia final do eletrocatalisador e, conseqüentemente, na sua atividade eletrocatalítica. Uma superfície do substrato mais rugosa, favorece a aderência dos filmes finos de Nb_2O_5 , além promover maior densidade de sítios de nucleação, resultando em filmes mais uniformes. Como consequência, podem ser obtidos eletrocatalisadores com maior área eletroquimicamente ativa de Pt, devido a sua maior dispersão, e pode favorecer a uma maior interação metal-suporte.

As análises de EDS (A1 a A5 - Apêndice) foram realizadas para identificar os elementos químicos presentes nos eletrocatalisadores, bem como para estimar o percentual em massa desses elementos como descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Percentual em massa dos elementos identificados nas análises de EDS dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	NCD	%Pt	%Ti	%Nb	%O	%outros elementos
PT	20	15,85	53,49	-	30,66	-
	40	26,84	53,97	-	19,19	-
PNT450	20	13,39	13,53	27,63	30,95	14,50
	40	6,54	55,60	7,10	25,80	4,96
PNT500	20	10,36	15,38	29,56	30,15	14,54
	40	12,82	24,96	26,40	25,11	10,71
PNT550	20	14,60	7,06	49,88	21,49	6,97
	40	15,39	16,26	38,86	21,93	7,57
PNT600	20	8,73	12,29	47,51	28,57	2,90
	40	13,91	17,51	37,05	27,55	3,98

Observa-se na Tabela 4 que, exceto em PNT450 obtido com NCD = 40, ocorreu uma diminuição significativa do percentual em massa de Ti nos eletrocatalisadores em que foram depositados Nb₂O₅. Isso se deve ao recobrimento do substrato de Ti por filmes finos de Nb₂O₅ obtidos em diferentes temperaturas. Além disso, houve um aumento significativo do percentual em massa de Nb nos eletrocatalisadores obtidos a temperaturas superiores a 500°C. Isso sugere que quanto maior a temperatura de deposição, maior o grau de recobrimento do substrato de Ti, devido decomposição do material orgânico na precursora em temperaturas superiores a 500°C e consequente formação de Nb₂O₅, conforme observado na análise termogravimétrica (Figura 7). Também foi possível observar que, exceto em PNT450, ocorreu um aumento do percentual atômico da Pt com o aumento do número de ciclos de deposição, e que esse resultado não foi seguido de uma diminuição do percentual atômico de Ti, pelo contrário, houve um aumento desse percentual, seguido de uma diminuição do percentual atômico de Nb. Esse dado sugere que a Pt depositada sobre Nb₂O₅/Ti, ocupou preferencialmente a região que contém Nb₂O₅, que está relacionada a forte interação metal-suporte já destacada anteriormente.

Nas Figuras 12 são apresentadas as micrografias e o mapeamento elementar dos eletrocatalisadores de Pt/Ti obtidos.

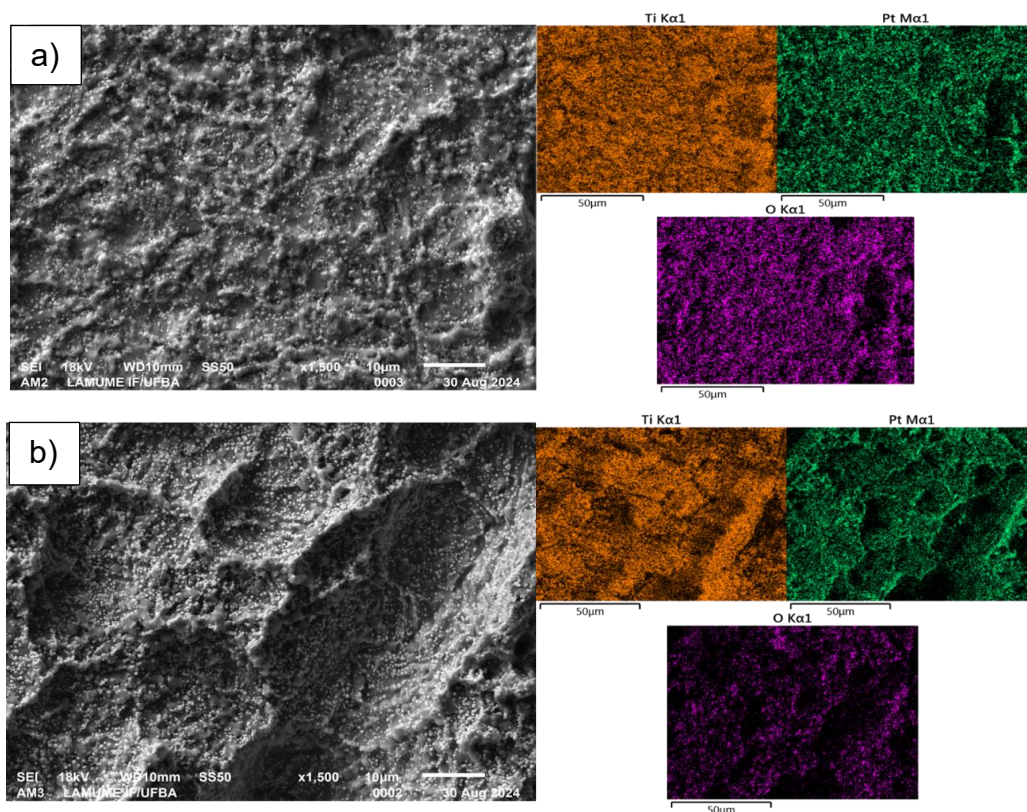


Figura 12. Micrografias e mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Ti obtidos com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

Observa-se que com o aumento do número de ciclos de deposição, aumentou a quantidade de nanopartículas de Pt na superfície do eletrocatalisador, e que essas nanopartículas estão uniformemente distribuídas na superfície do eletrocatalisador, resultando num maior grau de recobrimento do substrato de Ti.

Nas Figuras 13 são apresentadas as micrografias e o mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 450°C.

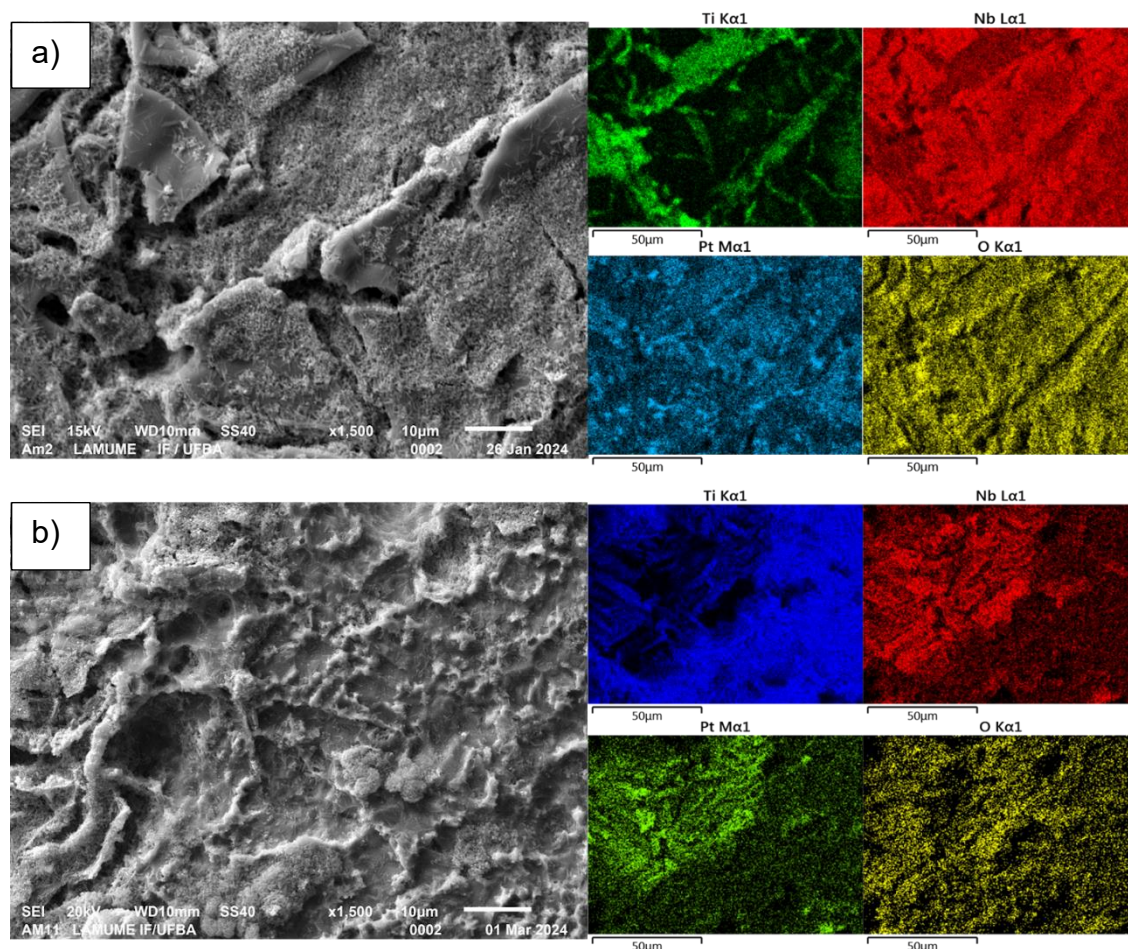


Figura 13. Micrografias e mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 450°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

Observa-se que as nanopartículas de Nb₂O₅ estão mais bem distribuídas na superfície do substrato de Ti em PNT450 obtido com NCD = 20, resultando numa menor área exposta do substrato de Ti em comparação ao obtido com NCD = 40. Essa observação pode justificar os percentuais em massa de cada elemento químico (Tabela 4), uma vez que quanto mais uniforme for o filme obtido, mais dispersa estarão as nanopartículas de Pt, devido à forte interação metal-suporte. Dessa forma, a não obtenção de um filme uniforme, ocasionando na exposição do Ti, resultou num menor percentual em massa de Pt. Além disso, observa-se que as nanopartículas de Pt também estão bem distribuídas na superfície do eletrocatalisador.

Nas Figuras 14 a 16 são apresentadas as micrografias e o mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 500, 550 e 600°C.

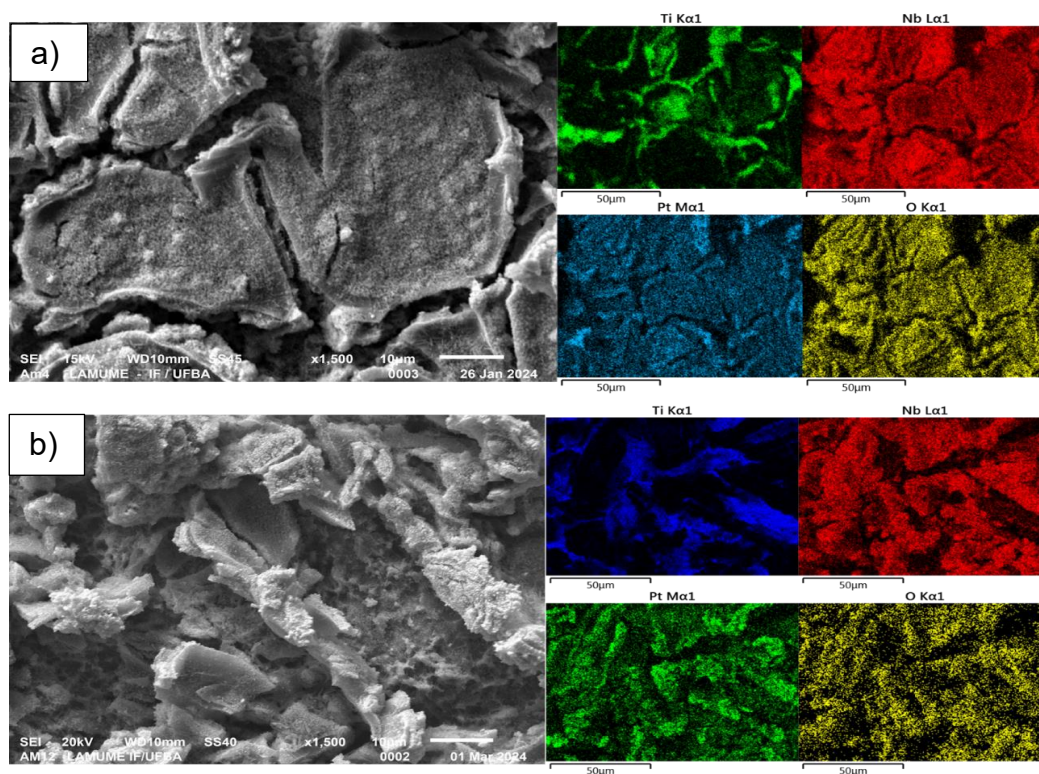


Figura 14. Micrografias e mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 500°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

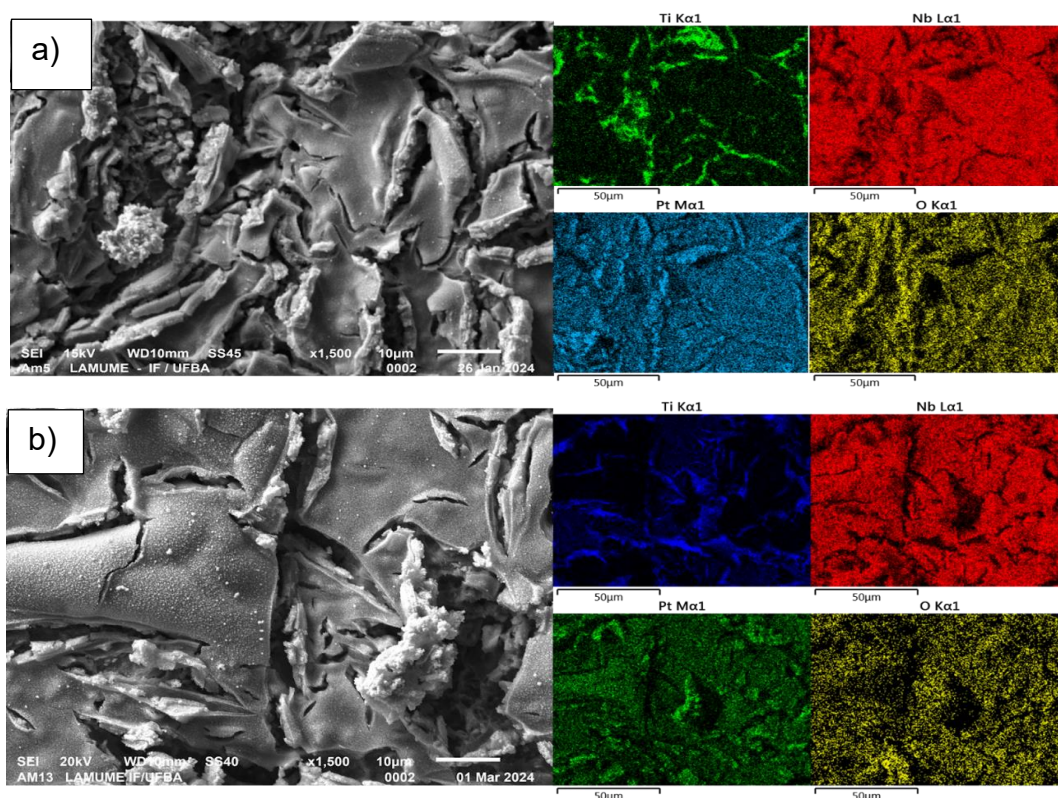


Figura 15. Micrografias e mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 550°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

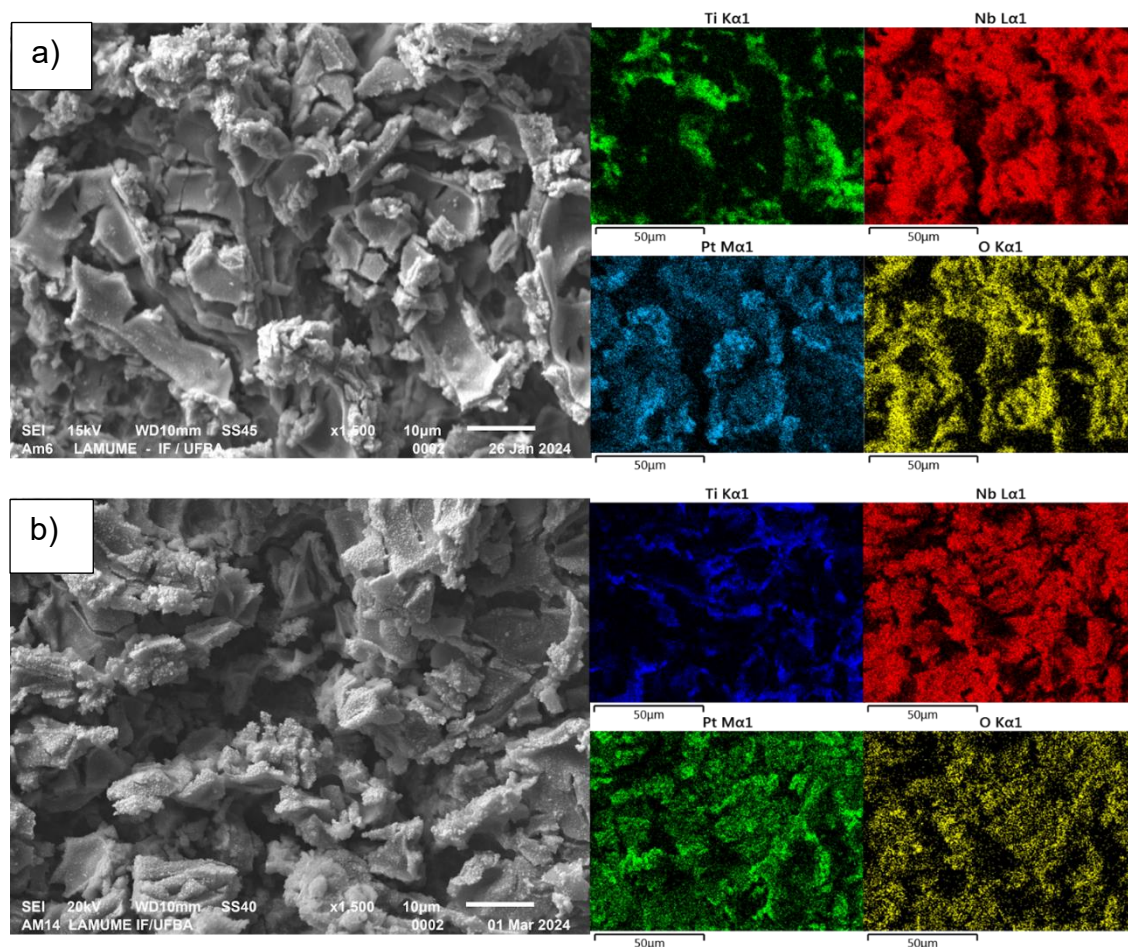


Figura 16. Micrografias e mapeamento elemental dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 600°C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

Podemos observar através do mapeamento elemental que as nanopartículas de Nb₂O₅ estão bem distribuídas na superfície do substrato de Ti de todos os eletrocatalisadores, assim como as nanopartículas de Pt estão uniformemente distribuídas na superfície do Nb₂O₅, em que é possível observar a sobreposição dos mapas elementares de Pt e Nb₂O₅, indicando que as nanopartículas de Pt ocupam preferencialmente a superfície do Nb₂O₅, o que se deve ao fato da forte interação metal-suporte. Além disso, observa-se que o aumento do número de ciclos de deposição resultou no aumento da quantidade de nanopartículas de Pt na superfície dos eletrocatalisadores, o que está de acordo com as informações da Tabela 4 a respeito do percentual em massa de cada elemento.

Comparando as micrografias dos eletrocatalisadores obtidos, observa-se morfologias superficiais diferentes para o Nb₂O₅. Essas diferenças na morfologia se

deve a temperatura utilizada no tratamento térmico, que resultou em estruturas cristalinas diferentes, conforme observado através dos dados de DRX. Todos os eletrocatalisadores apresentaram uma superfície com fissuras, sendo que é observada uma maior quantidade destas para os eletrocatalisadores PNT600. Além disso, estes eletrocatalisadores apresentaram uma superfície com uma certa rugosidade, enquanto os eletrocatalisadores PNT500 e PNT550, apresentaram superfícies mais lisas. Isso corrobora com o fato de terem sido obtidos eletrocatalisadores com diferentes tamanhos de partícula, principalmente em relação ao eletrocatalisador PNT600 obtido com NCD = 40, em que se observou uma diminuição do tamanho de partícula em relação a PNT500 e PNT550, o que pode estar relacionada a uma maior quantidade de fissuras e a uma superfície rugosa, possibilitando mais sítios ativos para a nucleação da Pt (Ko *et al.*, 2002).

Também foi possível observar, analisando as micrografias, que as nanopartículas de Pt obtidas sobre a superfície dos eletrocatalisadores apresentam, aparentemente, o mesmo tipo de morfologia. No entanto, o máximo de ampliação das imagens que obtivemos com uma boa resolução, foi de 3.500 x. Com isso, não foi possível identificar o tipo de morfologia, mas conforme descrito na literatura sobre a obtenção de eletrodepósitos utilizando um procedimento em condições semelhantes às utilizadas neste trabalho, essa morfologia deve ser similar à uma morfologia denominada multicasulo (do inglês, *multipod*) (Santos, 2020).

5.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

5.3.1. Voltametria Cíclica em meio ácido

As curvas representadas na Figura 17 apresentam o comportamento eletroquímico do substrato de Ti antes e após a eletrodeposição de Pt.

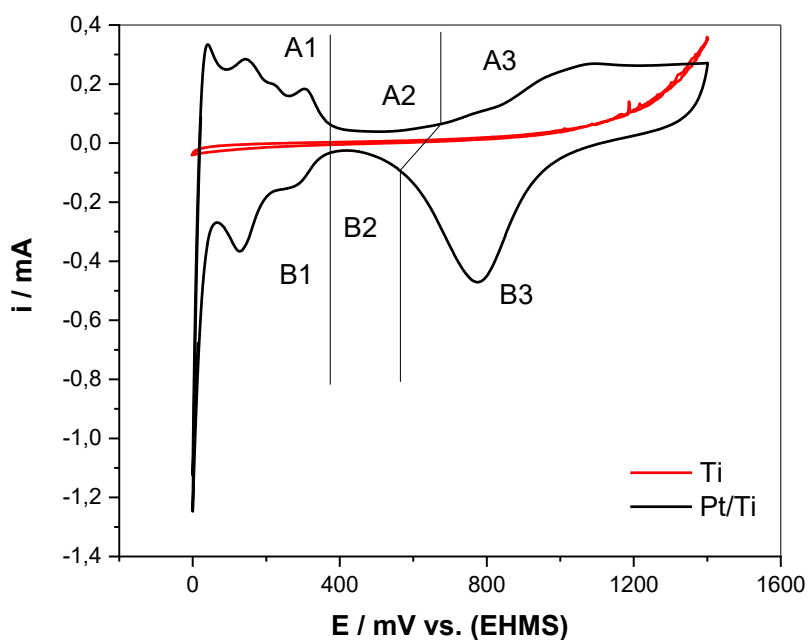


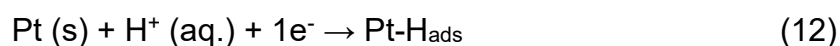
Figura 17. Voltamogramas do substrato de Ti antes e após o processo 40 NCD de Pt.

Condições: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .

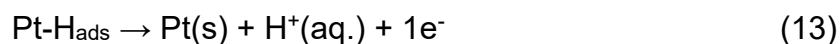
Ao comparar as curvas obtidas, podemos observar a modificação dos substratos com o depósito de Pt. O comportamento eletroquímico observado é característico da resposta eletroquímica de Pt policristalina em meio ácido, conforme descrito na literatura (Santos & Tremiliosi Filho, 2001).

As regiões observadas no intervalo de potenciais compreendido entre aproximadamente 50 e 360 mV, são associadas às reações de adsorção/dessorção de hidrogênio (regiões B1 e A1, respectivamente). As equações abaixo representam esses processos de forma simplificada:

Varredura Catódica:



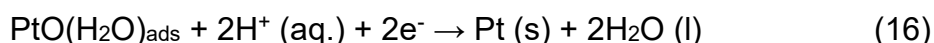
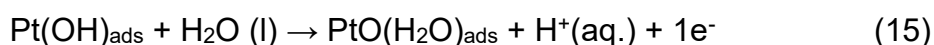
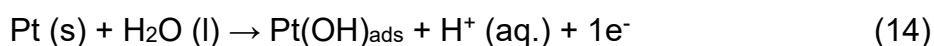
Varredura Anódica:



A equação 12 descreve o processo de adsorção de hidrogênio sobre a platina (processo de redução) enquanto a equação 13 descreve o processo de dessorção do hidrogênio adsorvido (processo de oxidação). Estes processos são reversíveis, pois não há deslocamento de potencial, ou seja, os valores de corrente e de carga, tanto na varredura anódica como na catódica, são equivalentes.

As regiões observadas nos intervalos de potenciais compreendidos entre 360 mV e 650 mV (região A2) e entre 400 mV e 510 mV (região B2) são associadas ao carregamento da dupla camada elétrica. Nesse intervalo o eletrodo de trabalho funciona como um capacitor e há apenas a acomodação de cargas elétricas, ou seja, a resposta nessa região é do tipo capacitiva, não há a ocorrência de reações de oxirredução (Tremiliosi Filho, 2001).

Na região de potenciais compreendido entre 650 e 1400 mV, na varredura anódica (região A3), há a formação de um “ombro” no voltamograma, que é atribuído à formação de espécies oxigenadas de Pt (PtOH, PtOx). Na varredura catódica, surge um pico em aproximadamente 780 mV. Esse pico é atribuído à redução das espécies oxigenadas de Pt que se formaram na varredura anódica. As seguintes equações representam os processos anteriormente relacionados:



A equação 14 representa o processo que ocorre no primeiro estágio de oxidação da platina, momento em que há a dissociação de moléculas de água e consequente formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo. As espécies oxigenadas formadas podem perder mais um elétron e como consequência ocorre a formação da espécie $\text{PtO(H}_2\text{O)}_{\text{ads}}$ (equação 15). Este processo é considerado como quase reversível, pois, há o deslocamento de potenciais e dos máximos de correntes anódica e catódica. Entretanto as cargas da platina nos processos de redução e oxidação são idênticas. Por fim, um pico em aproximadamente 780 mV (região B3), ocorre a redução das espécies, representado na equação 16.

Os eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti foram caracterizados pela técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica, utilizando como eletrólito suporte uma solução de H₂SO₄ na concentração de 0,5 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de potenciais de 100 mV s⁻¹. Os resultados obtidos nas caracterizações eletroquímicas dos diferentes eletrocatalisadores são apresentados na Figura 18 e 19.

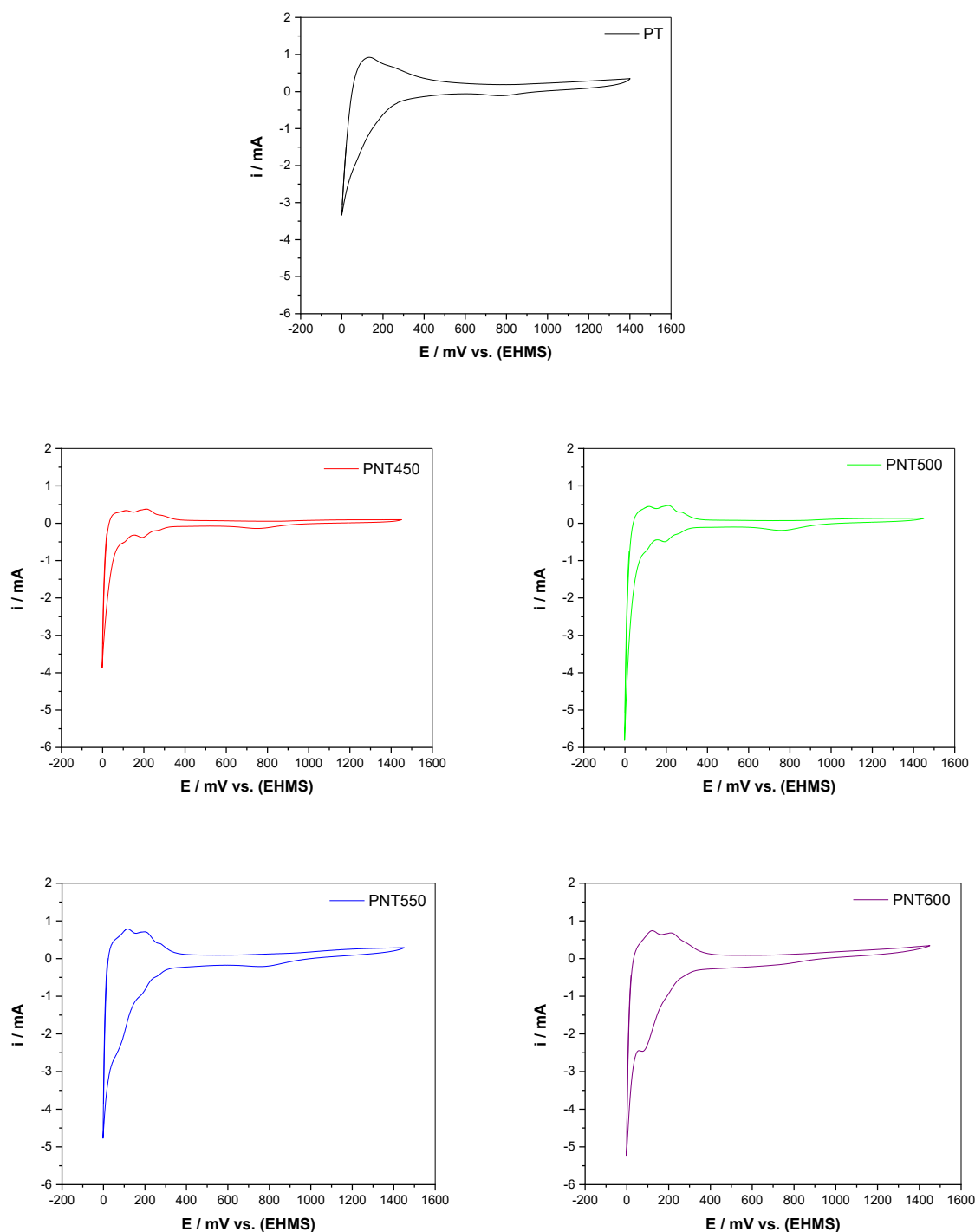


Figura 18. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20. Condições: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

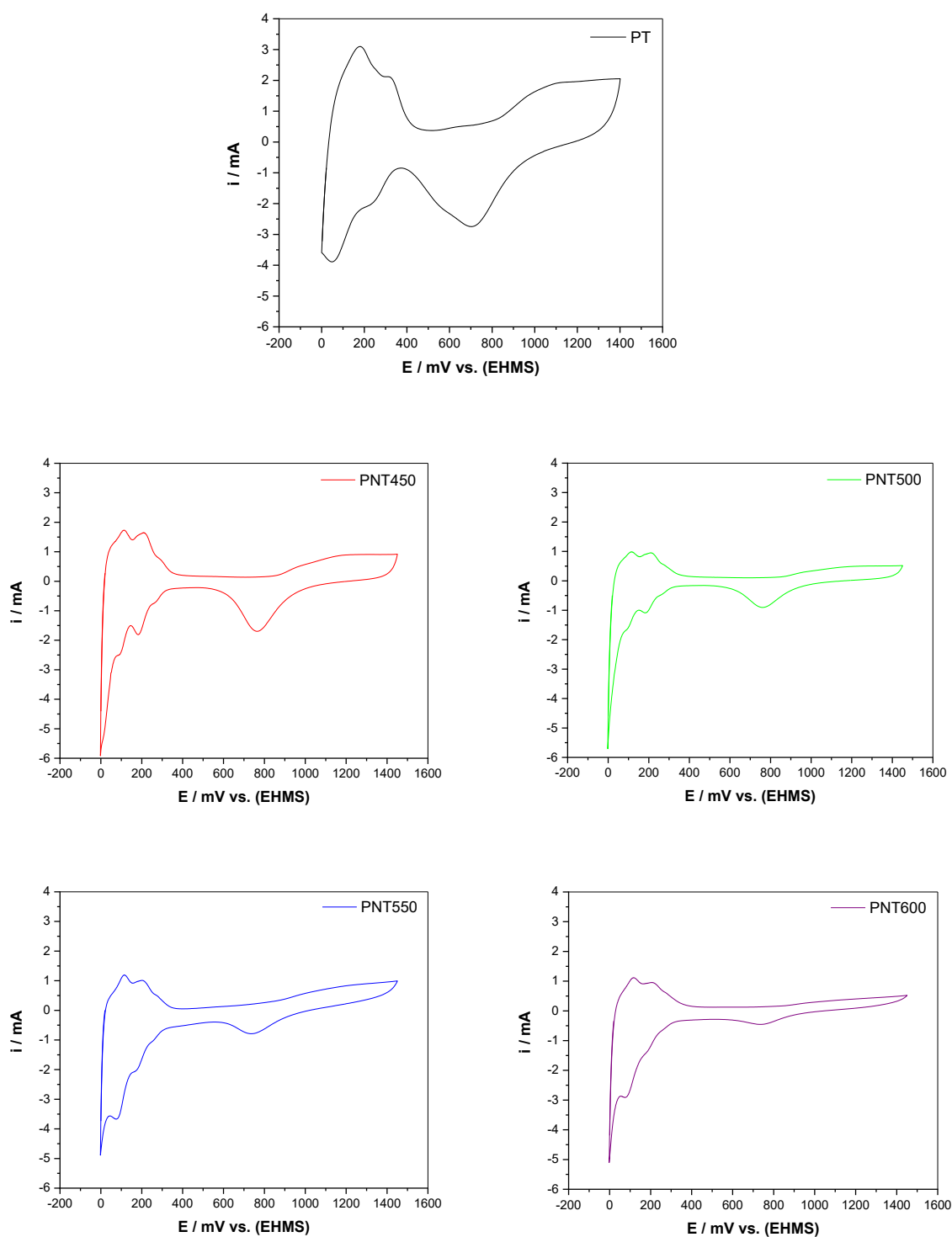


Figura 19. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40 NCD. Condições: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .

Dentre todos os voltamogramas, apenas os obtidos com NCD = 20 não apresentaram uma boa definição dos processos de oxidação e redução, sendo que para o eletrocatalisador Pt/Ti nem os picos referentes aos processos de adsorção/dessorção foram observados, apenas observa-se a região em que esses processos acontecem. Todos os outros eletrocatalisadores apresentam um comportamento típico da Pt policristalina. Também é possível observar que os picos referentes aos processos são menos definidos para os eletrocatalisadores PNT550 e PNT600. Isso pode ser justificado devido ao tamanho de partícula da Pt, pois quanto menor a partícula, maior a razão área superficial/volume, resultando em mais sítios ativos para adsorção/dessorção de espécies (H, OH, CO, etc.) (Daubinger *et al.*, 2014; Iano & Iwasaki, 2024) e, como já discutido anteriormente, tem relação com as estruturas obtidas de Nb₂O₅. Além disso, foi possível observar, exceto para PNT450, um aumento da corrente com o aumento do NCD de Pt, o que pode ser atribuída a uma maior quantidade de Pt eletrodepositada.

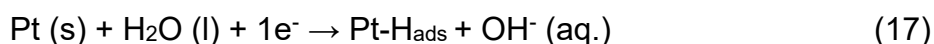
Também é possível observar que os eletrocatalisadores Pt/Nb₂O₅/Ti apresentaram valores de corrente menores do que os eletrocatalisadores de Pt/Ti, tanto os obtidos após 20 ciclos de deposição de Pt, quanto os obtidos após 40 ciclos de deposição de Pt, e que esses valores variam com a mudança das fases cristalinas de Nb₂O₅. Para os eletrocatalisadores obtido com NCD = 20, esses valores são maiores para PNT550 e PNT600, o que pode estar relacionado a uma mistura das fases cristalinas pseudo-hexagonal e ortorrômbica visualizadas para estes eletrocatalisadores através dos perfis de DRX. Isto pode ocorrer em virtude do crescimento das partículas de Pt, em virtude de uma estrutura mais ordenada do Nb₂O₅, tornando mais fraca a interação metal-suporte, deixando assim a Pt mais disponível.

5.3.2. Voltametria cíclica em meio básico

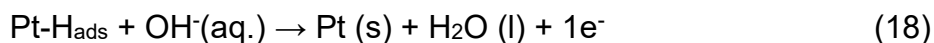
O comportamento eletroquímico característico da Pt policristalina em meio básico, deve apresentar as mesmas regiões do comportamento em meio ácido, porém envolvendo processos diferentes, ocorrendo apenas o deslocamento dos picos para potenciais mais negativos. A primeira diferença se dá nos processos que ocorrem nas regiões associadas às reações de adsorção/dessorção de hidrogênio. Em meio básico, os intermediários de hidrogênio (Pt-H_{ads}) são inicialmente formados pela

quebra da ligação H-O-H da molécula de água, enquanto em meio ácido, a formação de Pt-H_{ads} envolve apenas a adsorção de íons de hidrogênio livres (Li & Baek, 2019). As equações abaixo representam esses processos de forma simplificada, em que a equação 17 descreve o processo de adsorção de hidrogênio sobre a platina, enquanto a equação 18 descreve o processo de dessorção do hidrogênio adsorvido.

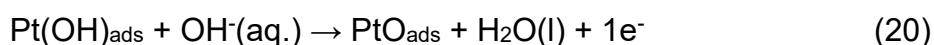
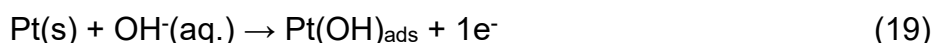
Varredura Catódica:



Varredura Anódica:



As outras diferenças estão relacionadas aos processos que envolvem a formação de espécies oxigenadas de Pt (PtOH, PtOx) na varredura anódica, e redução dessas espécies oxigenadas de Pt. As seguintes equações representam os processos anteriormente relacionados:



Os resultados obtidos nas caracterizações eletroquímicas em meio básico dos diferentes eletrocatalisadores são apresentados nas Figuras 20 e 21.

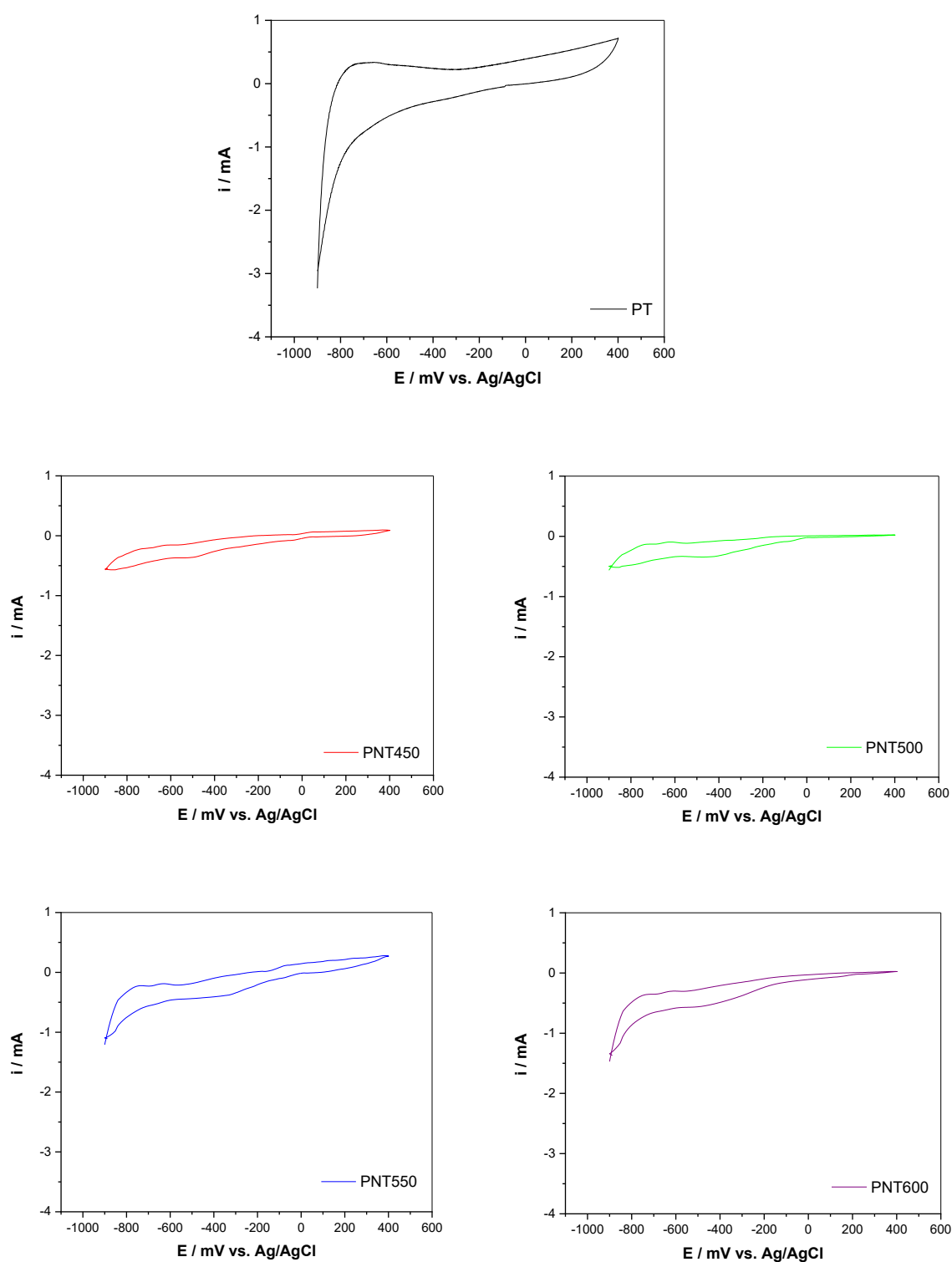


Figura 20. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20. Condições: KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

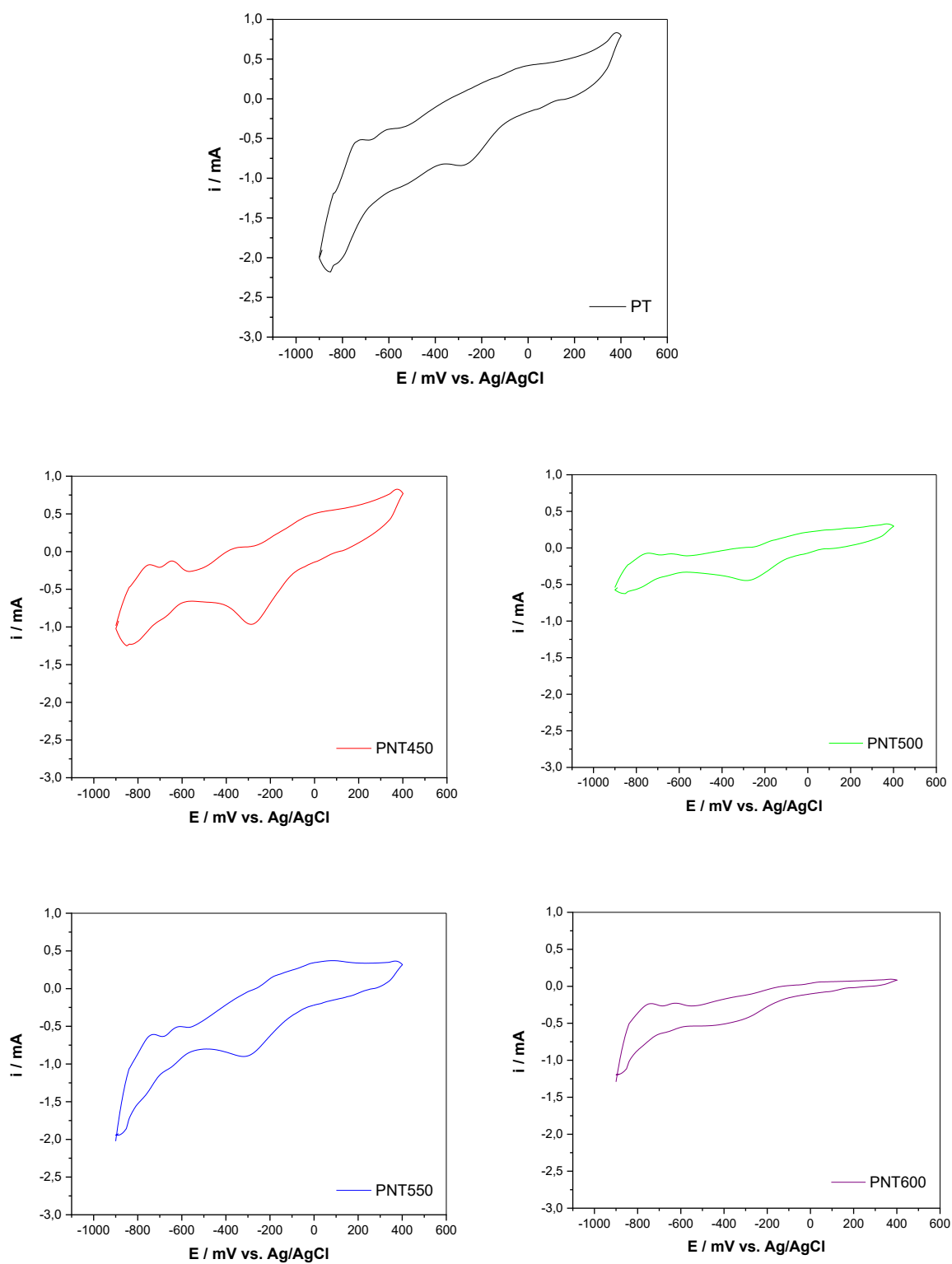


Figura 21. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

Em relação aos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20 NCD, os voltamogramas obtidos não apresentaram uma boa definição dos picos, principalmente o pico referente a etapa de oxidação de Pt (região A3), e também referente ao processo de dessorção de hidrogênio (região A1) apenas para o eletrocatalisador PT. Já em relação aos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, os voltamogramas obtidos apresentaram uma melhor definição dos picos, sendo possível identificar todas as etapas que caracterizam o comportamento típico da Pt policristalina. Observa-se que os eletrocatalisadores Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos com NCD = 20 apresentaram valores de corrente menores do que os eletrocatalisadores de Pt/Ti. Essa observação, pode estar relacionada com as informações obtidas por MEV-EDS, uma vez que foi verificado um menor percentual atômico de Pt na superfície dos eletrocatalisadores contendo Nb₂O₅, indicando a presença de menos partículas de Pt na superfície do eletrocatalisador. No entanto, esse comportamento não foi observado para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, mesmo os eletrocatalisadores Pt/Nb₂O₅/Ti apresentando um menor percentual atômico de Pt que o eletrocatalisador Pt/Ti. Esse fato pode estar relacionado com a forte interação metal-suporte ser mais acentuada em meio básico do que em meio ácido, deixando a Pt menos disponível. Além disso, não foi possível observar variação significativa da corrente com o aumento do número de ciclos de Pt.

5.4. ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL

No tratamento dos dados de eletro-oxidação de glicerol em meios ácido e básico, utilizou-se o valor da área eletroquimicamente ativa (A_{EA}) do eletrocatalisador, obtido conforme descrito no item 5.4.1. Esse método, apesar de aproximado, reflete de forma real a área disponível para as reações eletroquímicas.

5.4.1. Cálculo da área eletroquimicamente ativa

Os processos descritos nas equações 12 e 13, são considerados reversíveis porque não há deslocamento de potencial, os valores de corrente, tanto na varredura anódica como na catódica, são equivalentes, bem como os valores de carga. Devido a estas características, a região de hidrogênio é utilizada para estimar a área eletroquimicamente ativa do eletrocatalisador. A determinação da área

eletroquimicamente ativa é de grande importância, pois pode apresentar valores de maior magnitude do que a área geométrica dos eletrocatalisadores (Angerstein-Kozłowska *et al.*, 1973; Santos & Tremiliosi Filho, 2001).

A área eletroquimicamente ativa de um eletrodo de Pt, em meio ácido, pode ser determinada a partir da densidade de carga associada à reação de dessorção de uma monocamada completa de átomos de hidrogênio adsorvido. Essa monocamada é formada, na região compreendida entre 50 mV e 400 mV (região A1 das Figuras 18 e 19), e deve produzir uma densidade de carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, com cada átomo de hidrogênio adsorvido ocupando um único sítio da superfície da Pt e sofrendo a transferência de apenas um elétron. Dessa forma, a área eletroquimicamente ativa pode ser estimada pela determinação da carga associada ao processo de dessorção de hidrogênio (Q_H), que é calculada integrando-se a área sobre a curva da região A1 das Figura 19 e 20. O valor de carga encontrado é dividido pelo valor teórico da carga de uma monocamada de hidrogênio ($Q_s = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$) sobre a Pt (Chen *et al.*, 2011) de acordo com a Equação 22.

$$A_{EA} = \frac{Q_H}{Q_s} \quad (22)$$

Não está claro na literatura se os resultados obtidos em meio ácido podem ser utilizados para o meio básico, e a comparação entre estudos existentes de Pt em diferentes meios é dificultada, visto que diferenças nos métodos de obtenção dos eletrodos, podem resultar em variações nas estruturas superficiais e na área eletroquimicamente ativa, o que pode ocasionar na distorção dos resultados (Strandberg *et al.*, 2022). Existem diferentes métodos descritos na literatura para o cálculo da A_{EA} da Pt em meio básico (Daubinger *et al.*, 2014; Röttcher *et al.*, 2023; Strandberg *et al.*, 2022). No entanto, em meio básico apenas foi possível realizar o cálculo pelo método através da região de dessorção de hidrogênio, como realizado em meio ácido. Porém, os resultados obtidos por esse método (Tabela A1 - Apêndice) não apresentaram uma regularidade, como observado em meio ácido. Sendo assim, foram utilizados os valores de A_{EA} obtidos para os eletrocatalisadores em meio ácido, também para o tratamento dos dados em meio básico.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de carga de dessorção com as respectivas áreas eletroquimicamente ativas estimadas para os meios ácido e básico.

Tabela 5. Valores de carga de dessorção (Q_H) e áreas eletroquimicamente ativas (A_{EA}) estimada para os diferentes eletrocatalisadores obtidos.

Eletrocatalisador	NCD	Q_H (μC)	A_{EA} (cm^2)
PT	20	6.400	30,48
	40	30.030	144,29
PNT450	20	3.300	15,71
	40	15.800	75,24
PNT500	20	4.600	21,90
	40	9.800	46,67
PNT550	20	7.200	34,29
	40	11.200	53,33
PNT600	20	7.500	35,71
	40	10.000	47,62

Na Figura 19 não foram visíveis os picos na região de dessorção de hidrogênio para o eletrocatalisador PT, mas a A_{EA} foi estimada considerando o intervalo de potencial em que ocorre o processo de dessorção de hidrogênio, o que pode não refletir o valor real do resultado obtido. Verifica-se que as A_{EAs} aumentam com o aumento do número de ciclos de deposição. Os valores estimados da A_{EA} foram utilizados para normalizar as correntes obtidas no processo de eletro-oxidação de glicerol. Dessa forma, quando a corrente obtida é normalizada, os valores encontrados serão referentes à densidade de corrente do processo, que é a quantidade de corrente elétrica por unidade de área eletroquimicamente ativa.

5.4.2. Eletro-oxidação em meio ácido

Os resultados obtidos na eletro-oxidação de glicerol em meio ácido sobre os diferentes eletrocatalisadores são apresentados nas Figuras 22 e 23.

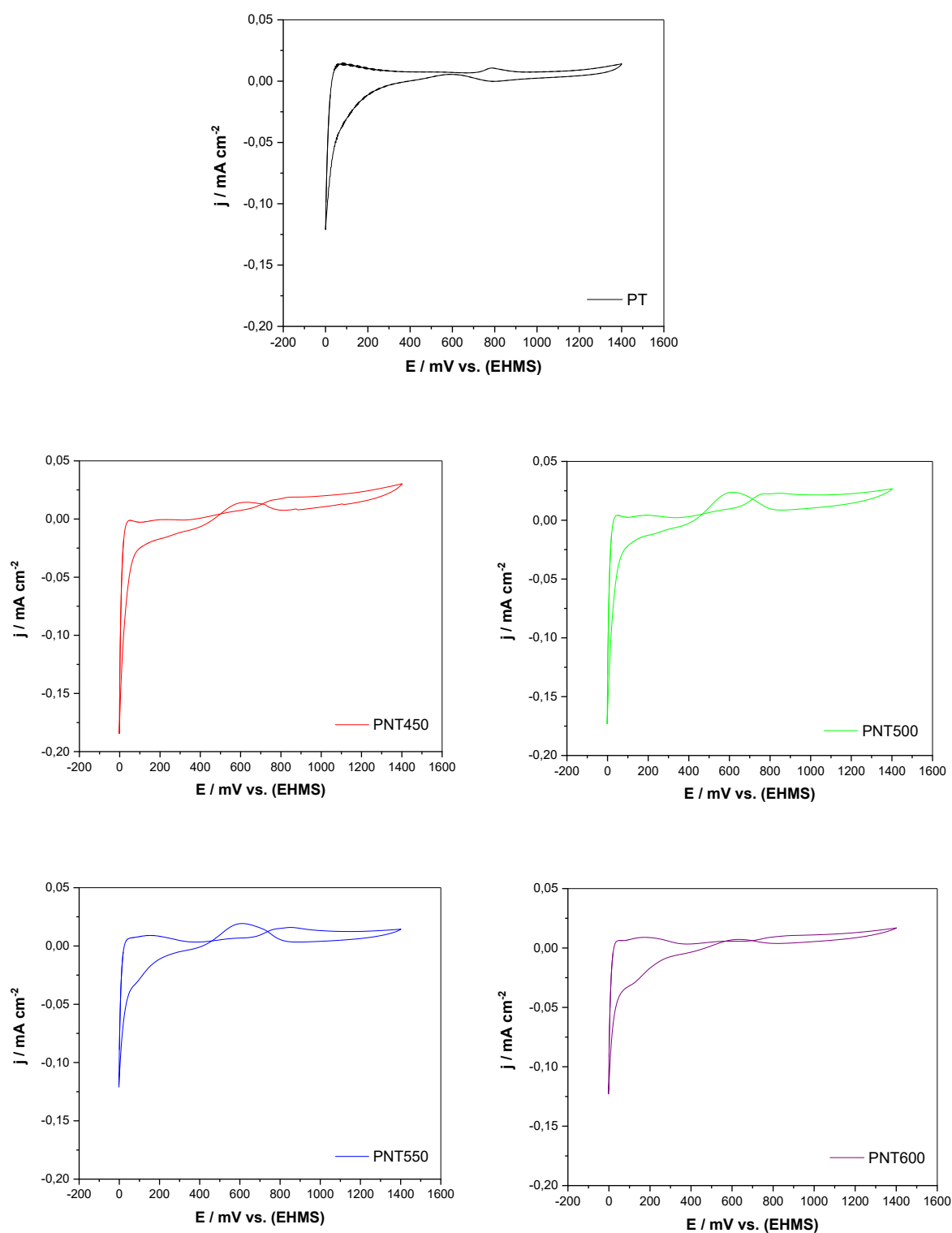


Figura 22. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com $\text{NCD} = 20$. Condições: glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

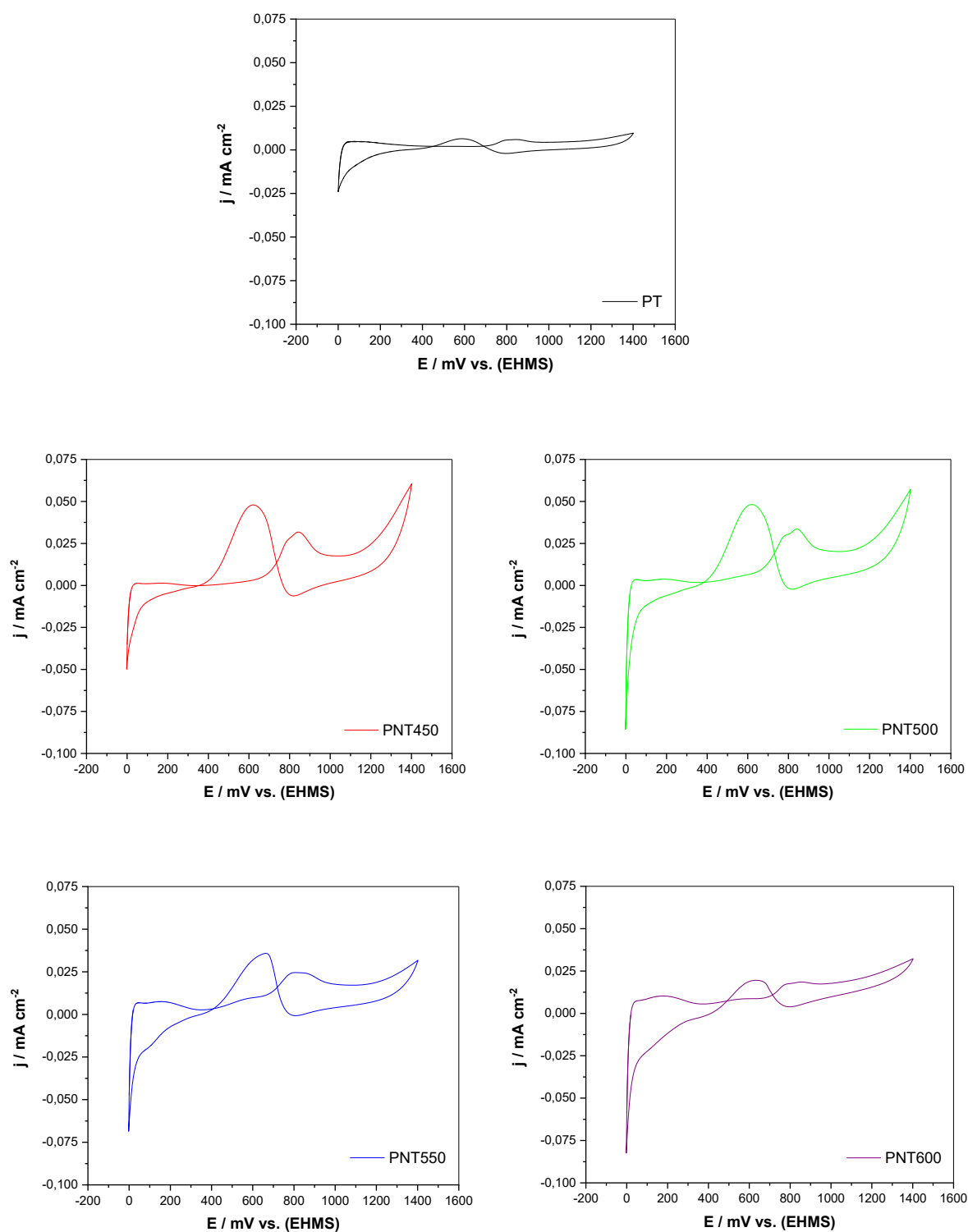


Figura 23. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: glicerol 0,1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

No processo de eletro-oxidação de glicerol, observa-se uma inibição dos picos associados ao processo de dessorção de hidrogênio. Este comportamento pode ser atribuído à adsorção das moléculas de glicerol à superfície da platina (Bergamaski *et al.*, 2003). Esse processo impede ou inibe o processo referente à adsorção de moléculas de hidrogênio. Além disso, observa-se a presença de dois picos de corrente anódica durante as varreduras anódicas e catódicas. O pico de corrente anódica na varredura anódica (pico direto), que ocorre em valores de potenciais entre 750 e 900 mV aproximadamente, é atribuído à eletro-oxidação de glicerol. Já o pico de corrente anódica na varredura catódica (pico reverso), que ocorre em valores de potenciais entre 550 e 700 mV aproximadamente, é associado à eletro-oxidação subsequente de espécies intermediárias nas superfícies do catalisador metálico após a redução dos óxidos metálicos da superfície (Lee *et al.*, 2019).

Ao comparar as curvas obtidas, podemos observar que as densidades de corrente do pico referente ao processo de eletro-oxidação de glicerol sobre os eletrocatalisadores contendo Nb₂O₅, foram superiores à do eletrocatalisador PT. Essa maior densidade de corrente, ou seja, maior atividade eletrocatalítica, pode ser atribuída à remoção mais rápida de CO, facilitando a adsorção de glicerol em sítios de Pt na presença de Nb₂O₅. Estes resultados estão de acordo com os resultados relatados na literatura sobre outros eletrocatalisadores promovidos por óxidos metálicos para a eletro-oxidação de álcoois (Chun *et al.*, 2010; Justin *et al.*, 2010; Kepeniene *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016). Um eletrocatalisador para a eletro-oxidação de glicerol deve ser capaz de promover a quebra de ligações C–H e O–H presentes na molécula de glicerol, e facilitar a reação do resíduo com algumas espécies contendo O para formar CO₂. Isso leva à formação de espécies de CO de superfície fortemente adsorvidas e ligadas linearmente, promovendo o envenenamento do eletrocatalisador de Pt. O oxigênio da superfície de um óxido redutível ajuda a oxidar o CO adsorvido na superfície de Pt, e a superfície do óxido é restabelecida pela reação redox com água (Justin *et al.*, 2010). Nb₂O₅ é um óxido redutível bastante conhecido por apresentar alta capacidade de armazenamento de oxigênio, e como suporte metálico por apresentar forte interação com a Pt.

Além disso, dentre todos os eletrocatalisadores, os maiores valores de densidade de corrente, 0,023 mA cm⁻²; 0,033 mA cm⁻², foram obtidos sobre o eletrocatalisador PNT500. Dentre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20,

PNT500 foi quem apresentou o segundo menor percentual em massa de Pt, assim como em relação ao percentual em massa de Nb, conforme Tabela 4. Esses resultados sugerem que pode haver uma relação entre a fase cristalina do Nb₂O₅ e os sítios ativos da Pt disponíveis para o processo de eletro-oxidação de glicerol, uma vez que o Nb₂O₅ obtido na temperatura de 500°C, encontra-se na forma cristalina pseudo-hexagonal, enquanto as formas cristalinas do Nb₂O₅ obtidas em 450°C foi amorfa; em 550° foi pseudo-hexagonal com uma tendência para formação da fase ortorrômbica; em 600°C foi ortorrômbica, conforme resultados obtidos na Figura 9.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de densidade de corrente máxima dos picos direto (j_d) e reverso (j_r), com os respectivos valores de potencial, bem como da razão das densidades de corrente (j_d/j_r).

Tabela 6. Resumo do desempenho dos eletrocatalisadores na reação de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido.

Eletrocatalisador	NCD	Pico direto		Pico reverso		Razão j_d/j_r
		mV vs. (EHMS)	j_d mA cm ⁻²	mV vs. (EHMS)	j_r mA cm ⁻²	
PT	20	787	0,010	585	0,0055	1,8
	40	846	0,0060	595	0,0063	0,95
PNT450	20	837	0,018	623	0,014	1,3
	40	844	0,032	620	0,048	0,67
PNT500	20	848	0,023	614	0,024	0,96
	40	842	0,033	620	0,048	0,68
PNT550	20	850	0,016	607	0,019	0,84
	40	795	0,024	672	0,035	0,68
PNT600	20	872	0,010	605	0,0072	1,4
	40	852	0,018	645	0,019	0,94

Dentre todos os eletrocatalisadores, PT, PT450 e PNT600, todos obtidos com NCD = 20, demonstraram valores de j_d/j_r superior a 1, sugerindo que a superfície destes eletrocatalisadores é relativamente menos envenenada pelos intermediários formados durante a eletro-oxidação de glicerol em relação aos demais eletrocatalisadores (Lee *et al.*, 2019). Além destes, PNT500 obtido com NCD = 20 e PT e PNT600 obtidos com NCD = 40 NCD, também demonstraram serem menos

suscetíveis ao envenenamento, uma vez que demonstraram valores de j_d/j_r próximos a 1. Esses resultados indicam que os eletrocatalisadores obtidos, podem ser promissores para a reação de eletro-oxidação de glicerol em termos de bom desempenho e tolerância ao envenenamento em relação a intermediários carbonáceos. Além disso, eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20 demonstraram maiores valores de j_d/j_r em relação aos obtidos com NCD = 40, um resultado importante, pois é possível obter eletrocatalisadores com uma menor quantidade de Pt e bom desempenho, implicando em um menor custo.

5.4.3. Eletro-oxidação em meio básico

Geralmente, na varredura catódica, a oxidação de glicerol não ocorre até que o óxido da superfície seja reduzido, o que resulta na reativação da superfície do eletrodo para posterior adsorção e eletro-oxidação de glicerol. A literatura sugere que há a quase sobreposição de curvas durante as varreduras anódica e catódica, indica o envenenamento da superfície do eletrocatalisador e, com isso, ocorrerá uma limitação a taxa de adsorção de glicerol na superfície de Pt e, portanto, a corrente de eletro-oxidação diminuirá (Prasana & Selvaraj, 2015). Os resultados obtidos na eletro-oxidação de glicerol em meio básico sobre os diferentes eletrocatalisadores são apresentados nas Figura 24 e 25.

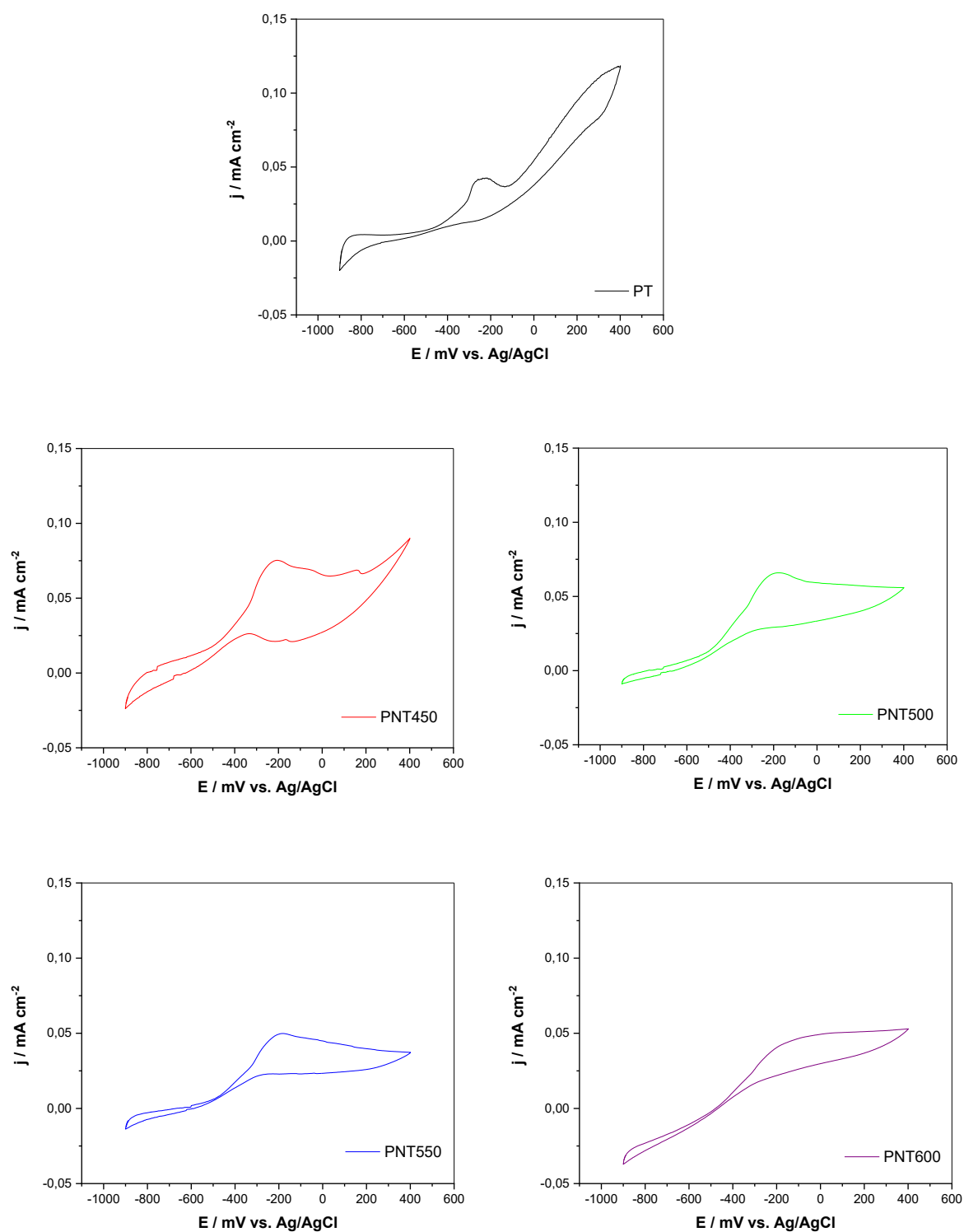


Figura 24. Voltamogramas dos electrocatalisadores obtidos com $\text{NCD} = 20$. Condições: glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

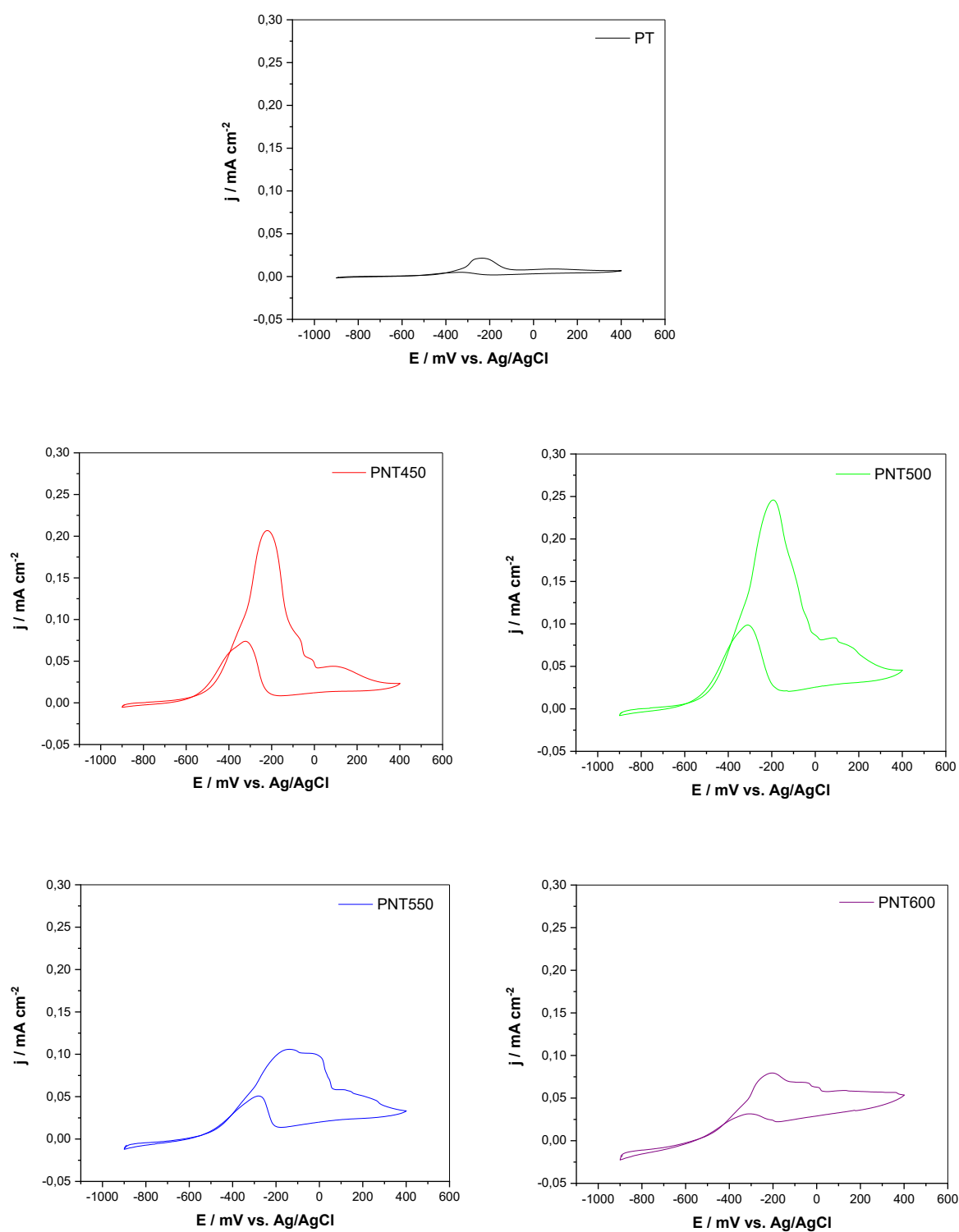


Figura 25. Voltamogramas dos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40. Condições: glicerol 0,1 mol L⁻¹ em KOH 1,0 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

Assim como no processo realizado em meio ácido, observa-se uma inibição dos picos associados ao processo de dessorção de hidrogênio. Como descrito anteriormente, este comportamento pode ser atribuído à adsorção das moléculas de glicerol à superfície da platina, impedindo ou inibindo o processo referente à adsorção de moléculas de hidrogênio (Bergamaski *et al.*, 2003). Além disso, podemos observar um pico de oxidação de glicerol em torno de -200 mV.

Ao comparar as curvas obtidas, podemos observar que as densidades de corrente do pico referente ao processo de eletro-oxidação de glicerol sobre os eletrocatalisadores contendo Nb₂O₅, foram superiores à do eletrocatalisador PT. Essa maior densidade de corrente, ou seja, maior atividade eletrocatalítica, pode ser atribuída à remoção mais rápida de CO, facilitando a adsorção de glicerol em sítios de Pt na presença de Nb₂O₅, como discutido anteriormente.

Além disso, dentre todos os eletrocatalisadores, os maiores valores de densidade de corrente, 0,075 mA cm⁻²; 0,24 mA cm⁻², foram obtidos sobre o eletrocatalisador PNT450 e PNT500, com NCD = 20 e 40 respectivamente. Dentre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, PNT450 foi quem apresentou o terceiro menor percentual em massa de Pt, e o menor percentual em massa de Nb, conforme Tabela 4. Esses resultados sugerem que pode haver uma relação entre a fase cristalina do Nb₂O₅ e os sítios ativos da Pt disponíveis para o processo de eletro-oxidação de glicerol, uma vez que o Nb₂O₅ obtido na temperatura de 500°C, encontra-se na forma cristalina pseudo-hexagonal, enquanto as formas cristalinas do Nb₂O₅ obtidas em 450°C foi amorfa; em 550° foi pseudo-hexagonal com uma tendência para formação da fase ortorrômbica; em 600°C foi ortorrômbica, conforme resultados obtidos na Figura 9.

A partir das informações de Prasana & Selvaraj (2015) do que diz respeito a quase sobreposição de curvas durante as varreduras anódica e catódica, ao analisar os perfis voltamétricos para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, os picos observados durante a varredura catódica não apresentaram uma densidade de corrente significativa, sugerindo que a superfície destes eletrocatalisadores não é tão suscetível ao envenenamento pelos intermediários formados durante a eletro-oxidação de glicerol em meio básico.

Diferentemente do que foi observado para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, observa-se a presença

de um pico com densidade de corrente significativa na varredura catódica. No entanto, quando analisamos os valores de j_d/j_r , observamos que os valores são semelhantes aos calculados para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, indicando que a superfície destes eletrocatalisadores também possui tolerância ao envenenamento em relação a intermediários carbonáceos formados durante a eletro-oxidação de glicerol.

Na Tabela 7 são apresentados os valores de densidade de corrente máxima dos picos direto (j_d) e reverso (j_r), com os respectivos valores de potencial, bem como da razão das densidades de corrente (j_d/j_r).

Tabela 7. Resumo do desempenho dos eletrocatalisadores na reação de eletro-oxidação de glicerol em meio básico.

Eletrocatalisador	NCD	Pico direto		Pico reverso		Razão j_d/j_r
		mV vs. (EHMS)	j_d (mA cm ⁻²)	mV vs. (EHMS)	j_r (mA cm ⁻²)	
PT	20	-234	0,042	-347	0,011	3,8
	40	-236	0,021	-329	0,0043	4,9
PNT450	20	-208	0,075	-345	0,026	2,9
	40	-220	0,21	-324	0,075	2,8
PNT500	20	-181	0,066	-306	0,026	2,5
	40	-197	0,24	-306	0,10	2,4
PNT550	20	-191	0,049	-270	0,023	2,1
	40	-143	0,11	-274	0,051	2,6
PNT600	20	-96	0,047	-265	0,018	2,6
	40	-204	0,079	-304	0,031	2,5

5.4.4. Cronoamperometria em meio ácido

Analisando os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores no processo de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido (Figuras 22 e 23), observou-se que, na varredura anódica, o máximo de densidade de corrente (j_{max}) está entre 700 e 900 mV (Tabela 6). Diante disto, a estabilidade eletroquímica dos eletrocatalisadores para a eletro-oxidação de glicerol foi avaliada por cronoamperometria no durante 300 s, nos potenciais de 700, 800 e 900 mV. Nas Figuras 26 e 27 estão representados os cronoamperogramas para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20 e 40.

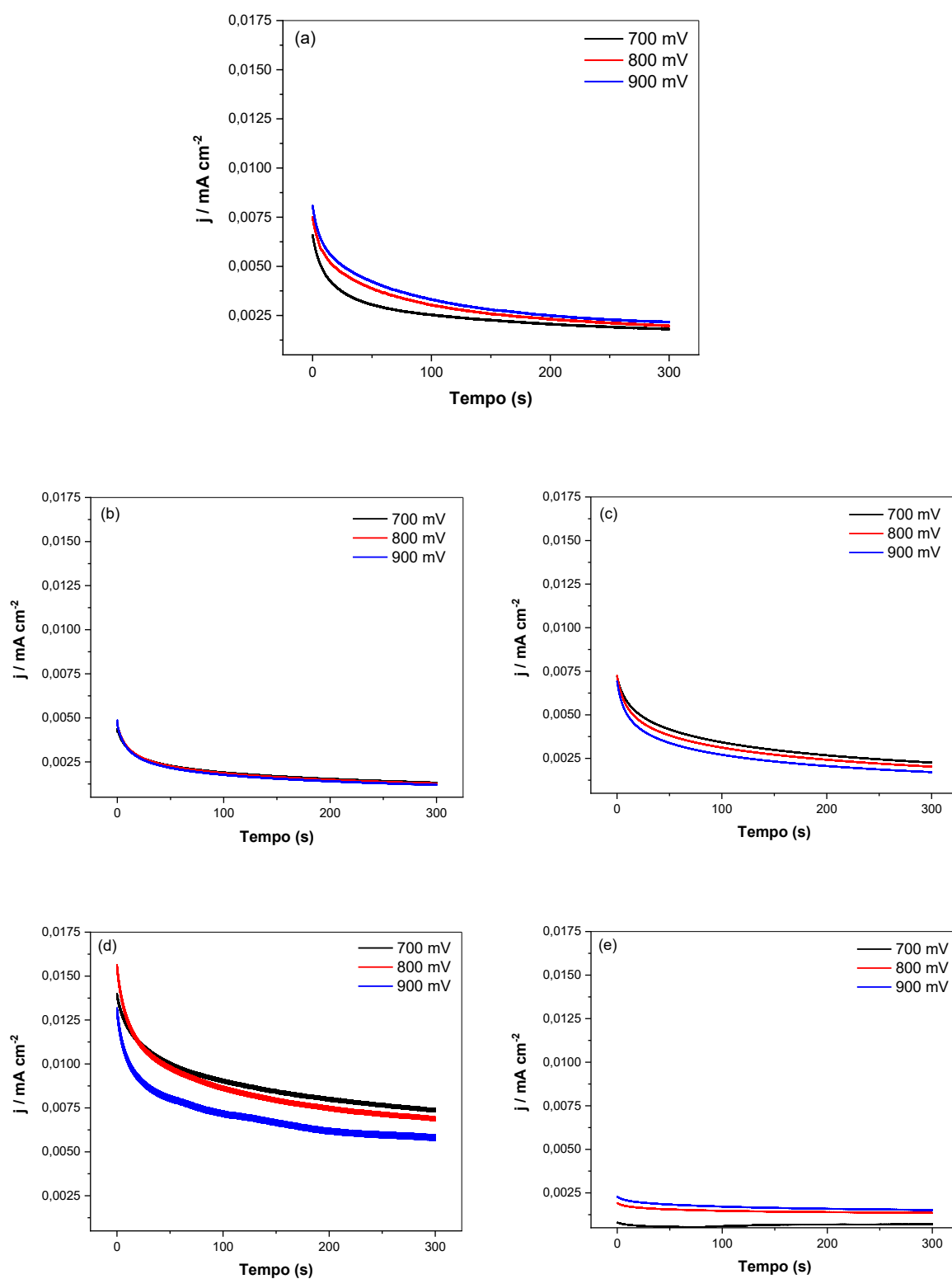


Figura 26. Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrocatalisadores obtidos com $\text{NCD} = 20$, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.

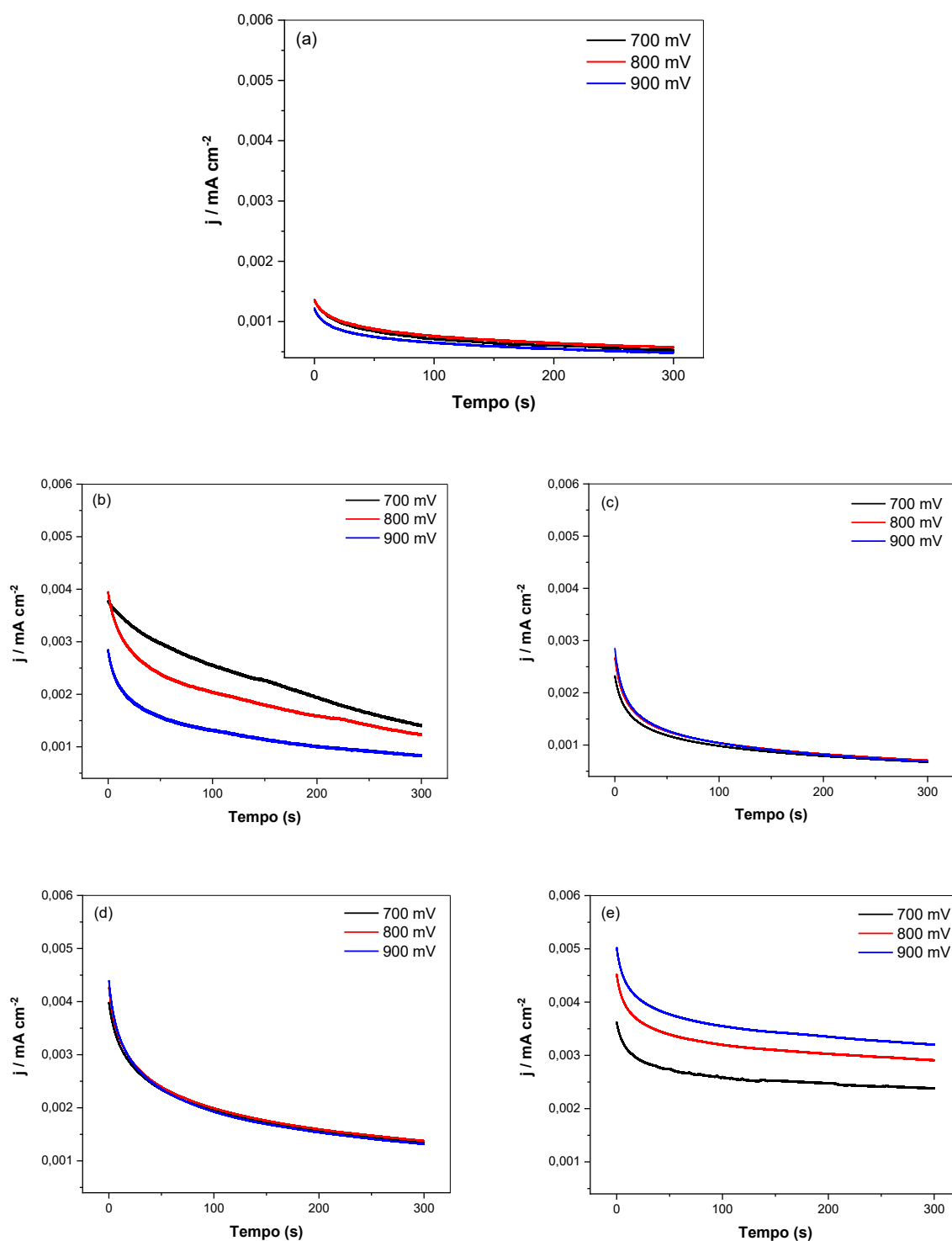


Figura 27. Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.

Pode-se observar um comportamento parecido para todos os eletrocatalisadores, variando apenas a densidade de corrente inicial e final. Esse comportamento ilustra um decaimento da densidade de corrente com o tempo, durante os 300 segundos de reação. Este comportamento evidencia que os reagentes estão sendo consumidos, ou seja, está ocorrendo a reação. Além disso, observa-se uma tendência da densidade de corrente se manter constante após o tempo de 300 segundos, indicando uma estabilidade a longo prazo na reação, o que pode estar relacionado a um efeito do tamanho de partícula e uma distribuição uniforme de Pt. Por fim, observa-se que os eletrocatalisadores PNT550 e PNT600, obtidos com 20 e 40 ciclos de deposição respectivamente, estabilizam em valores de densidade de corrente superiores aos demais. Esses dados estão em concordância com o que foi obtido e observado a partir dos resultados de DRX e MEV, que mostraram diâmetro entre 13 e 23 nm bem distribuídas sobre as superfícies dos eletrocatalisadores.

Os resultados obtidos a partir dos cronoamperogramas, podem ser melhor avaliados nas Figuras 28 e 29, que apresenta os valores de densidade de corrente, após o período de 300 segundos, em função dos diferentes potenciais aplicados.

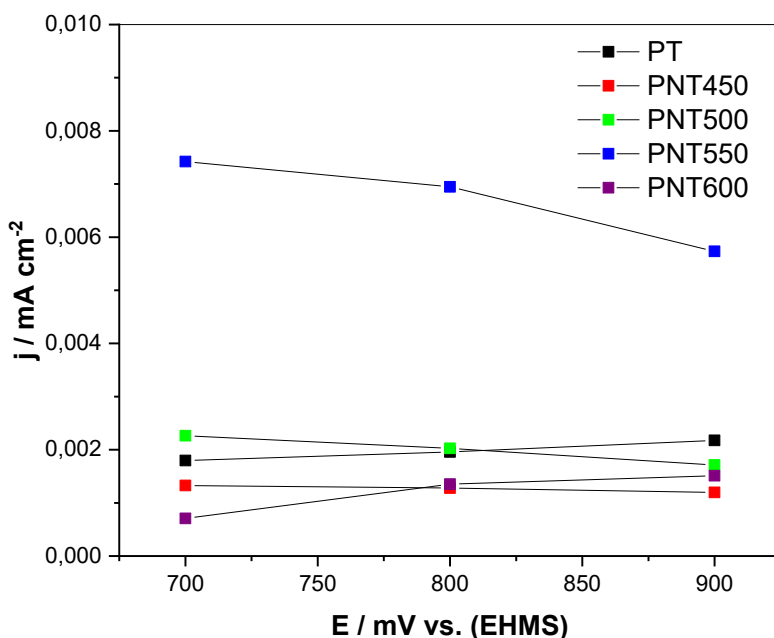


Figura 28. Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20.

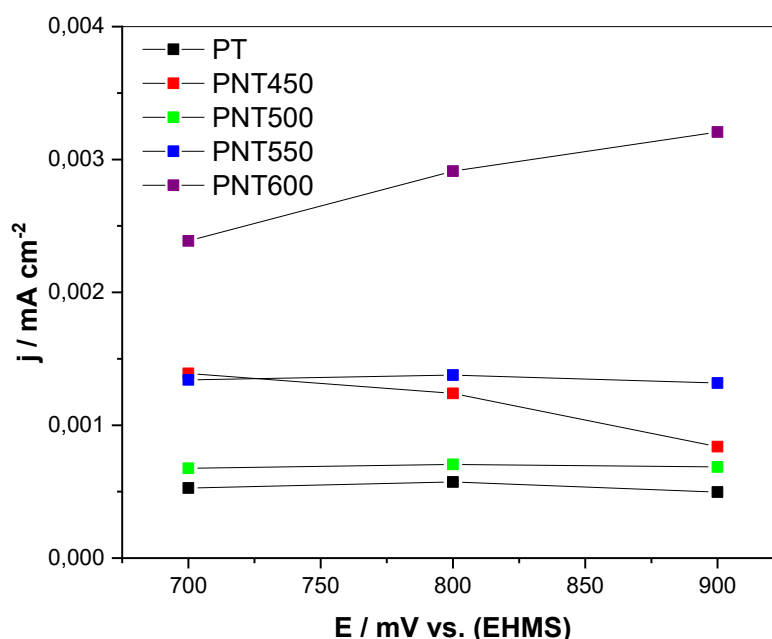


Figura 29. Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40.

Analisando os resultados para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, observa-se que apenas o eletrocatalisador PNT550 apresentou valores de densidade de corrente após 300 segundos nos três valores de potenciais estudados superiores ao PT, valores estes, bem superiores aos obtidos para os demais eletrocatalisadores. A maior estabilidade do eletrocatalisador PNT550 em comparação ao PT em todos os potenciais avaliados, indica uma melhoria considerável em relação à tolerância a venenos dos eletrocatalisadores com Nb_2O_5 atuando como promotor (Justin *et al.*, 2010). Em relação aos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, todos contendo Nb_2O_5 apresentaram maior estabilidade em comparação ao PT, indicando uma melhor tolerância ao envenenamento pelos intermediários carbonáceos formados durante a eletro-oxidação de glicerol, sendo que o eletrocatalisador PNT600, foi o que apresentou maiores valores de densidade de corrente após 300 segundos nos potenciais nos três potenciais estudados. Os resultados ainda sugerem que as diferentes estruturas obtidas para o Nb_2O_5 , juntamente com os diâmetros de partícula obtidos entre 13 e 23 nm e a distribuição uniforme de Pt, contribuem para a estabilidade do eletrocatalisador.

5.4.5. Cronoamperometria em meio básico

Nas Figuras 30 e 31 estão representados os cronoamperogramas para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20 e 40.

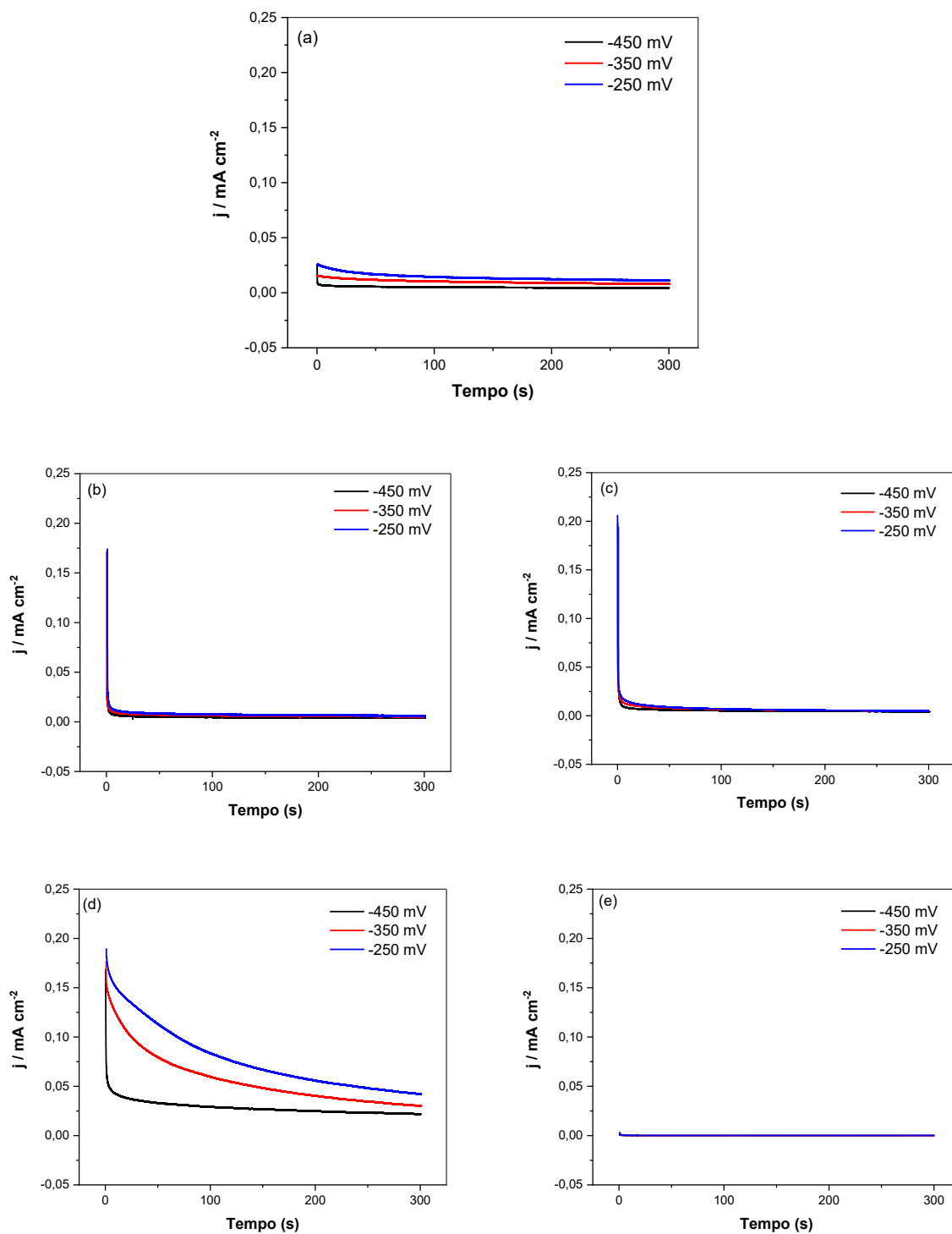


Figura 30. Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ em KOH 1,0 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.

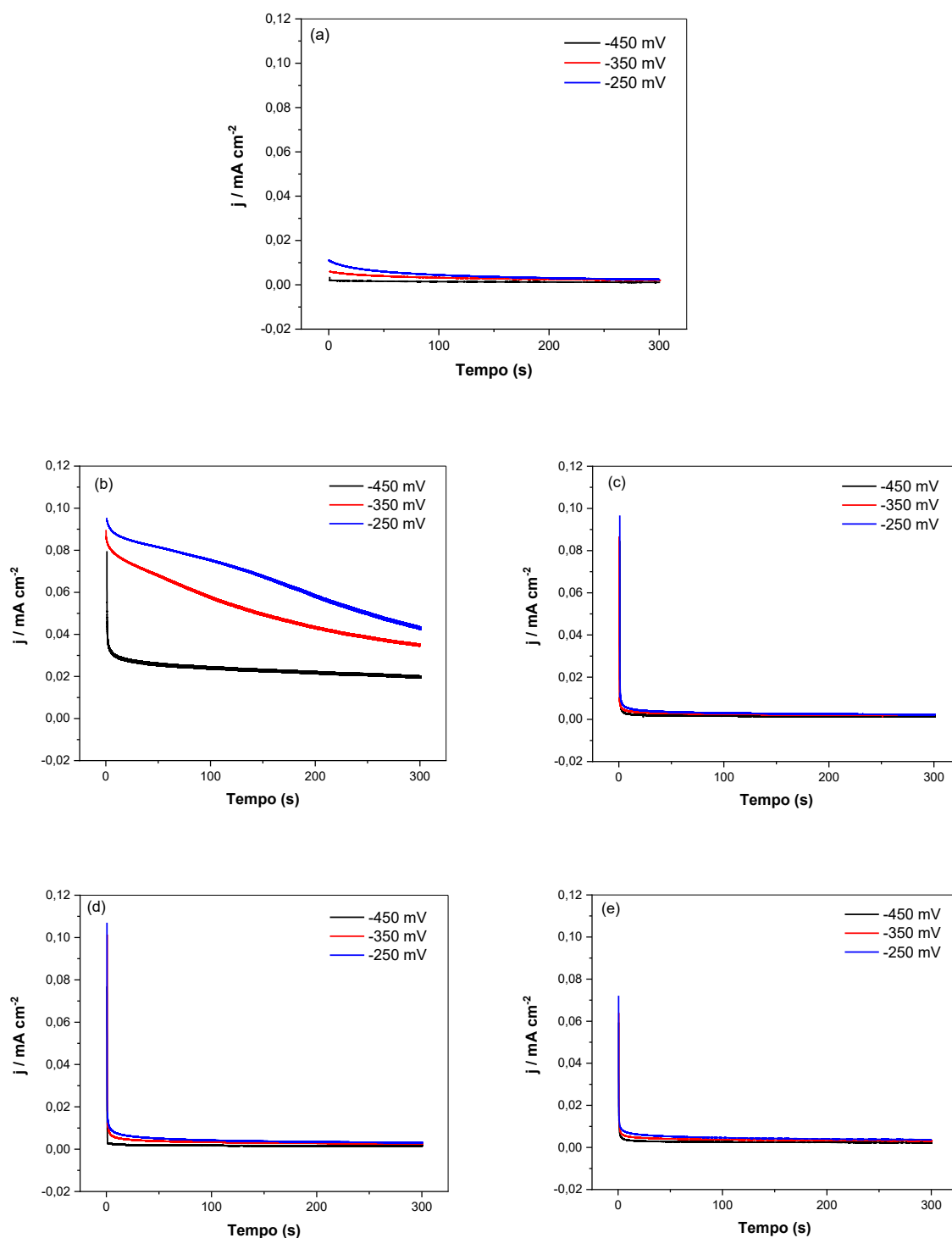


Figura 31. Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, em diferentes potenciais durante 300 s: (a) PT; (b) PNT450; (c) PNT500; (d) PNT550; (e) PNT600.

Podemos observar um comportamento variável entre os eletrocatalisadores. Para os eletrocatalisadores PNT450 e PNT500 obtidos com NCD = 20, e PNT500, PNT550 e PNT600 obtidos com NCD = 40, observa-se que inicialmente ocorre um decréscimo da densidade de corrente, descrita na literatura, como sendo consequência do carregamento da dupla camada elétrica e adsorção de intermediários carbonáceos na superfície do eletrocatalisador durante a eletro-oxidação de glicerol. No entanto, esse decréscimo é muito rápido, e não é observado um decréscimo da densidade da corrente no tempo restante, o que sugere que não houve reação e/ou que os reagentes foram consumidos muito rapidamente, ocasionando a limitação por difusão. Após esse decréscimo inicial, a densidade de corrente se mantém constante durante o tempo de 300 segundos em valores próximos a zero.

Para os demais eletrocatalisadores, observa-se um comportamento parecido ao observado em meio ácido, em que ocorre um decaimento da densidade de corrente com o tempo, durante os 300 segundos de reação. Este comportamento evidencia que os reagentes estão sendo consumidos, ou seja, está ocorrendo a reação. Além disso, observa-se uma tendência da densidade de corrente se manter constante após o tempo de 300 segundos, indicando uma estabilidade a longo prazo na reação, o que pode estar relacionado a um efeito do tamanho de partícula e uma distribuição uniforme de Pt. Por fim, observa-se que os eletrocatalisadores PNT550 e PNT450, obtidos com 20 e 40 ciclos de deposição respectivamente, estabilizam em valores de densidade de corrente superiores aos demais. Esses dados estão em concordância com o que foi obtido e observado a partir dos resultados de DRX e MEV, que mostraram diâmetro entre 13 e 23 nm bem distribuídas sobre as superfícies dos eletrocatalisadores.

Os resultados obtidos a partir dos cronoamperogramas, podem ser melhor avaliados nas Figuras 32 e 33, que apresenta os valores de densidade de corrente, após o período de 300 segundos, em função dos diferentes potenciais aplicados.

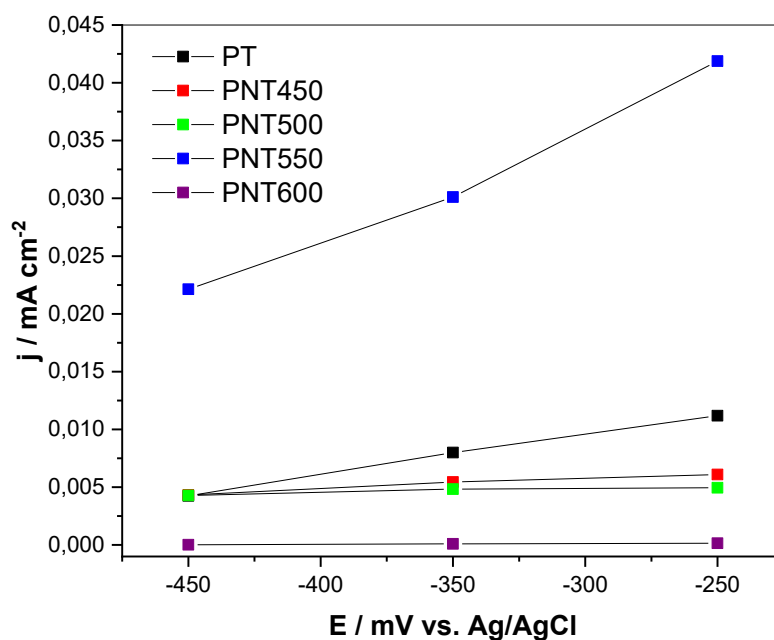


Figura 32. Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio básico, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20.

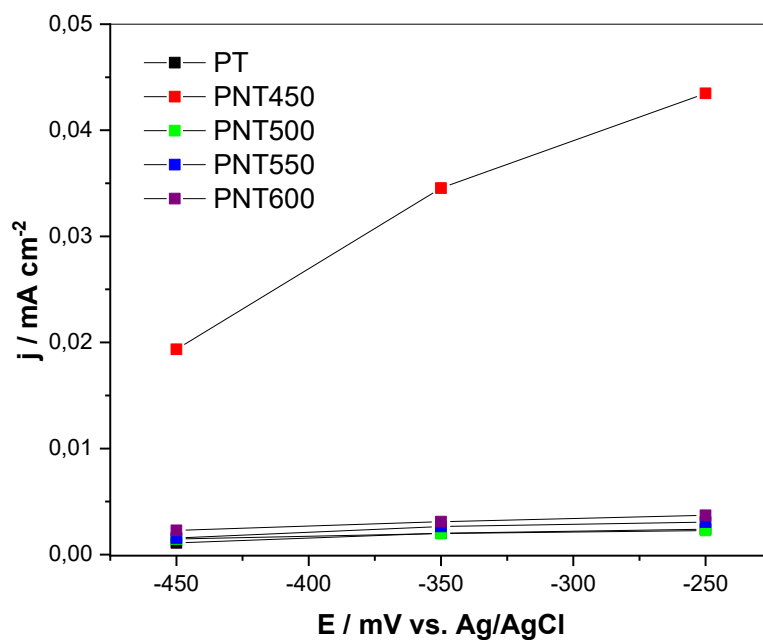


Figura 33. Densidades de corrente obtidas após 300 s de eletro-oxidação de glicerol em meio básico, para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40.

Analisando os resultados para os eletrocatalisadores obtidos com NCD = 20, observa-se, assim como em meio ácido, que apenas o eletrocatalisador PNT550 apresentou valores de densidade de corrente após 300 segundos nos três valores de potenciais estudados superiores ao PT, valores estes, bem superiores aos obtidos para os demais eletrocatalisadores. A maior estabilidade do eletrocatalisador PNT550 em comparação ao PT em todos os potenciais avaliados, indica uma melhoria considerável em relação à tolerância a venenos dos eletrocatalisadores com Nb₂O₅ atuando como promotor (Justin *et al.*, 2010). Em relação aos eletrocatalisadores obtidos com NCD = 40, o eletrocatalisador PNT450 apresentou valores de densidade de corrente após 300 segundos nos três valores de potenciais estudados superiores ao PT, indicando uma melhor tolerância ao envenenamento pelos intermediários carbonáceos formados durante a eletro-oxidação de glicerol. Os demais eletrocatalisadores contendo Nb₂O₅ apresentaram estabilidade semelhante ao PT. Os resultados ainda sugerem que as diferentes estruturas obtidas para o Nb₂O₅, juntamente com os diâmetros de partícula obtidos entre 13 e 23 nm e a distribuição uniforme de Pt, contribuem para a estabilidade do eletrocatalisador.

6. CONCLUSÕES

Podemos concluir com este trabalho, que a metodologia utilizada no desenvolvimento dos eletrocatalisadores foi eficiente, uma vez que foram obtidos filmes finos de Nb_2O_5 de boa qualidade e que se demonstraram resistentes para a reação de eletro-oxidação de glicerol em meios ácido e básico. Além disso, os eletrocatalisadores desenvolvidos podem ser considerados inovadores tanto em sua metodologia de obtenção, quanto em sua constituição, uma vez que não existem trabalhos na literatura com essas características.

Os eletrocatalisadores obtidos se mostraram ativos, eficientes e estáveis para a reação de eletro-oxidação de glicerol tanto em meio ácido, quanto em meio básico. Além disso, os eletrocatalisadores de $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ propostos, podem ser considerados uma alternativa promissora aos eletrocatalisadores de Pt convencionais, uma vez que a maioria dos eletrocatalisadores modificados com Nb_2O_5 produziram maiores valores de densidade de corrente que o eletrocatalisador Pt/Ti , bem como se mostraram mais estáveis por um longo período, conduzindo a maiores valores de densidade de corrente, além de terem se mostrados menos suscetíveis ao envenenamento por intermediários de reação. Nesse ponto, um destaque para PNT550 e PNT600 obtidos com 20 e 40 ciclos de deposição respectivamente, na análise em meio ácido, e em meio básico para PNT550 e PNT450 obtidos com 20 e 40 ciclos de deposição respectivamente. No entanto, os demais catalisadores também podem ser considerados promissores em virtude do conjunto de resultados apresentados.

Também foi possível concluir, que os eletrocatalisadores obtidos apresentaram diferentes estruturas cristalinas e morfológicas de Nb_2O_5 , em virtude das diferentes temperaturas utilizadas no tratamento térmico, e que essas diferentes estruturas obtidas, resultaram em diferentes tamanhos de partícula de Pt, o que pode ter influenciado diretamente na atividade catalítica na eletro-oxidação de glicerol.

Por fim, foi possível concluir que a maioria dos eletrocatalisadores obtidos apresentaram melhor desempenho em meio ácido, com destaque para, tendo em vista que em meio básico os resultados de cronoamperometria revelaram uma queda inicial de corrente tendendo a zero muito rápida, indicando que o reagente foi consumido, atingindo o estado de equilíbrio muito rapidamente. No entanto, cabe destacar que os eletrocatalisadores obtiveram resultados promissores em meio básico.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

No desenvolvimento desta tese, não foi possível realizar todas as etapas que havíamos previsto. Dessa forma, após conclusão, espera-se poder dar continuidade com a etapa de análise estrutural e morfológica, a fim de obter micrografias com melhores resoluções para que possamos caracterizar melhor a estrutura dos materiais obtidos. Além disso, espera-se realizar estudos mais aprofundados sobre as propriedades eletrônicas da Pt presente nos eletrocatalisadores, de modo a interpretar o mecanismo de reação. Por fim, espera-se concluir os experimentos eletroquímicos em meio básico e dar continuidade às etapas de determinação e quantificação dos produtos obtidos na eletro-oxidação de glicerol, para que seja possível propor um mecanismo reacional.

8. REFERÊNCIAS

AHMAD, Muhammad Sheraz et al. Electro-oxidation of waste glycerol to tartronic acid over Pt/CNT nanocatalyst: study of effect of reaction time on product distribution. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 1-17, 2019. <<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1683099>>

ALCÁNTARA, Ricardo; ORTIZ, Gregorio F.; CORREDOR, Juan I. Improving the electrochemistry and microstructure of nickel electrode by deposition on anodized titanium substrate for the electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol. **Ionics**, v. 20, p. 1591-1597, 2014. <<https://doi.org/10.1007/s11581-014-1121-4>>

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973. <[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80307-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80307-9)>

ARICO, Cassandra et al. Fast electrochemical storage process in sputtered Nb₂O₅ porous thin films. **Acs Nano**, v. 13, n. 5, p. 5826-5832, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01457>>

ARTEM, L. M. et al. Development of ternary and quaternary catalysts for the electrooxidation of glycerol. **The Scientific World Journal**, v. 2012, n. 1, p. 502083, 2012. <<https://doi.org/10.1100/2012/502083>>

BERGAMASKI, Kleber et al. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Química**, v. 28, p. 87-92, 2003. <<https://doi.org/10.1590/S0100-46702003000200011>>

BRASIL, PORTAL BIODIESEL. Disponível em:
<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/ano-comeca-com-exportacao-recorde-de-glicerina-210224>. Acesso em dezembro, 2024.

BRASIL, PORTAL BIODIESEL. Disponível em:
<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/mercado-glicerina-deve-ultrapassar-us-21-bi-2024-070217>. Acesso em dezembro, 2024.

CHEN, Dong et al. Determining the active surface area for various platinum electrodes. **Electrocatalysis**, v. 2, p. 207-219, 2011. <<https://doi.org/10.1007/s12678-011-0054-1>>

CHEN, Weiming; ZHOU, Yongfang; SHEN, Yi. Product Distribution of Glycerol Electro-oxidation over Platinum-Ceria/Graphene Nanosheet. **Electrochemistry**, v. 87, n. 1, p. 30 – 34, 2019. <<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.18-00048>>

CHUN, Hee-Joon et al. A synthesis of CO-tolerant Nb₂O₅-promoted Pt/C catalyst for direct methanol fuel cell; its physical and electrochemical characterization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6399-6408, 2010. <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.061>>

COUTANCEAU, Christophe; BARANTON, Stève; KOUAMÉ, Roméo S. Bitty. Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: a short overview. **Frontiers in chemistry**, v. 7, 2019. <<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00100>>

DAUBINGER, Patrick et al. Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes—a cyclic voltammetry study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 18, p. 8392-8399, 2014. <<https://doi.org/10.1039/C4CP00342J>>

DODEKATOS, Georgios; SCHÜNEMANN, Stefan; TÜYSÜZ, Harun. Recent advances in thermo-, photo-, and electrocatalytic glycerol oxidation. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 7, p. 6301 – 6333, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01317>>

EMEKA, Nwanna Charles; IMOISILI, Patrick Ehi; JEN, Tien-Chien. Preparation and Characterization of Nb_xO_y thin films: a review. **Coatings**, v. 10, n. 12, p. 1246, 2020. <<https://doi.org/10.3390/coatings10121246>>

EZUGWU, E. O.; WANG, Z. M. Titanium alloys and their machinability—a review. **Journal of materials processing technology**, v. 68, n. 3, p. 262-274, 1997. <[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)00030-1)>

GARCIA, Amanda C. et al. PtAg/MnO_x/C as a promising electrocatalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 793, p. 188-196, 2017. <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.053>>

GOMES, Janaina Fernandes; TREMILIOSI-FILHO, Germano. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96, 2011. <<https://doi.org/10.1007/s12678-011-0039-0>>

GONZÁLEZ-COBOS, Jesús; BARANTON, Stève; COUTANCEAU, Christophe. Development of bismuth-modified PtPd nanocatalysts for the electrochemical reforming of polyols into hydrogen and value-added chemicals. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 10, p. 1694-1704, 2016. <<https://doi.org/10.1002/celec.201600147>>

GRIFFITH, Kent J. et al. High-rate intercalation without nanostructuring in metastable Nb₂O₅ bronze phases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 28, p. 8888-8899, 2016. <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b04345>>

GUSCHAKOWSKI, Michael; SCHRÖDER, Uwe. Direct and indirect Electrooxidation of glycerol to value-added products. **ChemSusChem**, v. 14, n. 23, p. 5216-5225, 2021. <<https://doi.org/10.1002/cssc.202100556>>

HE, Qi et al. Alcohol electro-oxidation on platinum–ceria/graphene nanosheet in alkaline solutions. **international journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 45, p. 20709-20719, 2016. <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.205>>

HOUACHE, Mohamed SE; HUGHES, Kara; BARANOVA, Elena A. Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol. **Sustainable Energy & Fuels**, 2019. <<https://doi.org/10.1039/C9SE00108E>>

JUSTIN, P.; CHARAN, P. Hari Krishna; RAO, G. Ranga. High performance Pt–Nb₂O₅/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 3-4, p. 510-515, 2010. <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.001>>

KATRYNIOK, Benjamin et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960 – 1979, 2011. <<https://doi.org/10.1039/C1GC15320J>>

KEPENIENE, Virginija et al. Investigation of Nb₂O₅/Graphene Supported Platinum-Cobalt Nanocomposite as Electrocatalyst for the Alkaline Alcohols Fuel Cells. **ECS Transactions**, v. 64, n. 3, p. 1147, 2014. <<https://doi.org/10.1149/06403.1147ecst>>

KIM, Kwang-Wook et al. Effect of an etching Ti substrate on a catalytic oxide electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 3, p. B111, 2001. <<https://doi.org/10.1149/1.1349882>>

KIM, Youngmin et al. The role of ruthenium on carbon-supported PtRu catalysts for electrocatalytic glycerol oxidation under acidic conditions. **ChemCatChem**, v. 9, n. 9, p. 1683-1690, 2017. <<https://doi.org/10.1002/cctc.201601325>>

KO, Hnin Yu Yu et al. Fabrication and characterization of Pt nanoparticles dispersed in Nb₂O₅ composite films by liquid phase deposition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 1495-1499, 2002. <<https://doi.org/10.1039/B110589B>>

KONSTANTINOVIĆ, Sandra S. et al. Valorization of crude glycerol from biodiesel production. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 22, n. 4, 2016. <<https://doi.org/10.2298/CICEQ160303019K>>

KUMAR, Amod; RAMANI, Vijay. Strong metal–support interactions enhance the activity and durability of platinum supported on tantalum-modified titanium dioxide electrocatalysts. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 5, p. 1516-1525, 2014. <<https://doi.org/10.1021/cs500116h>>

LEE, Ching Shya et al. Selective electrochemical conversion of glycerol to glycolic acid and lactic acid on a mixed carbon-black activated carbon electrode in a single compartment electrochemical cell. **Frontiers in chemistry**, v. 7, 2019. <<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00110>>

LEE, Daewon et al. Boosting the electrocatalytic glycerol oxidation performance with highly-dispersed Pt nanoclusters loaded on 3D graphene-like microporous carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 555-568, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.022>>

LEE, Seonhwa et al. Highly selective transformation of glycerol to dihydroxyacetone without using oxidants by a PtSb/C-catalyzed electrooxidation process. **Green Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 2877-2887, 2016. <<https://doi.org/10.1039/C5GC02865E>>

LI, Shuang et al. Comparison of amorphous, pseudo-hexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion. **CrystEngComm**, v. 18, n. 14, p. 2532-2540, 2016. <<https://doi.org/10.1039/C5CE02069G>>

LI, Changqing; BAEK, Jong-Beom. Recent advances in noble metal (Pt, Ru, and Ir)-based electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction. **ACS omega**, v. 5, n. 1, p. 31-40, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03550>>

LIDE, D. R., editor-in-chief; **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th ed., Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2006.

LIU, Bitao et al. Pt nanoparticles anchored on Nb₂O₅ and carbon fibers as an enhanced performance catalyst for methanol oxidation. **Journal of Alloys and**

Compounds, v. 682, p. 584-589, 2016.
<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.291>>

LIU, Xiaosong; YANG, Changchun. Electrocatalytic selective oxidation of glycerol to glyceric acid over efficient Pt/CNTs-CeO₂ catalysts. **Materials Letters**, v. 324, p. 132658, 2022. <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132658>>

NOMANBHAY, Saifuddin; HUSSEIN, Refal; ONG, Mei Yin. Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 135 – 157, 2018. <<https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1444795>>

PANG, Rui et al. Polymorphs of Nb₂O₅ compound and their electrical energy storage applications. **Materials**, v. 16, n. 21, p. 6956, 2023. <<https://doi.org/10.3390/ma16216956>>

PECHINI, Maggio P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.

PRASANNA, Dakshinamoorthy; SELVARAJ, Vaithilingam. Development of non-covalent ternary polymer–CNT composites as a novel supporting material for electrooxidation of glycerol. **RSC advances**, v. 5, n. 120, p. 98822-98833, 2015. <<https://doi.org/10.1039/C5RA17172E>>

QIN, Guoxu et al. Nanotubes TiO₂ supported Pt catalyst for selective electrocatalytic oxidation of glycerol to glyceric acid. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 42, n. 17, p. 2120-2129, 2020. <<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1607930>>

RANI, Rozina Abdul et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials**

Chemistry A, v. 2, n. 38, p. 15683-15703, 2014.
<<https://doi.org/10.1039/C4TA02561J>>

ROSÁRIO, Adriane Viana do. Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb₂O₅. 2002.

RÖTTCHER, Nico C. et al. Comparison of methods to determine electrocatalysts' surface area in gas diffusion electrode setups: a case study on Pt/C and PtRu/C. **Journal of Physics: Energy**, v. 5, n. 2, p. 024007, 2023.
<<https://doi.org/10.1088/2515-7655/acbe1b>>

SANTOS, Valderi Pacheco dos; TREMILIOSI FILHO, Germano. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, p. 856-863, 2001. <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600024>>

SANTOS, João Paulo Tenório da Silva. Uso de ferramentas quimiométricas para obtenção de eletrodepósitos de Pt/Ti para eletro-oxidação de etanol. 2020.

SHANMUGAPRIYA, Sathyanarayanan et al. Multifunctional high-performance electrocatalytic properties of Nb₂O₅ incorporated carbon nanofibers as Pt support catalyst. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 17, p. 1900565, 2019.
<<https://doi.org/10.1002/admi.201900565>>

SHEN, Fei et al. Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable electrochemical energy storage. **Materials Horizons**, v. 8, n. 4, p. 1130-1152, 2021.
<<https://doi.org/10.1039/D0MH01481H>>

SIMÕES, Mário; BARANTON, Stève; COUTANCEAU, Christophe. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010. <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.008>>

SIMÕES, Mário; BARANTON, Stève; COUTANCEAU, Christophe. Electrochemical valorisation of glycerol. **ChemSusChem**, v. 5, n. 11, p. 2106 – 2124, 2012. <<https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>>

STRANDBERG, Linnéa et al. Comparison of oxygen adsorption and platinum dissolution in acid and alkaline solutions using electrochemical quartz crystal microbalance. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 22, p. e202200591, 2022. <<https://doi.org/10.1002/celec.202200591>>

TALEBIAN-KIAKALAIEH, Amin et al. Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. **Applied energy**, v. 230, p. 1347 – 1379, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.006>>

UMESHBABU, Ediga; RANGA RAO, Gangavarapu. High Electrocatalytic Activity of Pt/C Catalyst Promoted by TT-Nb₂O₅ Nanoparticles under Acidic Conditions. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 15, p. 4204-4212, 2017. <<https://doi.org/10.1002/slct.201700256>>

WANG, Jing et al. Electrochemical depositing rGO-Ti-rGO heterogeneous substrates with higher thermal conductivity and heat transfer performance compared to pure Ti. **Nanotechnology**, v. 28, n. 7, p. 01 - 11, 2017. <<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa538b>>

WASILEWSKI, Tomasz et al. Evaluation of three peptide immobilization techniques on a QCM surface related to acetaldehyde responses in the gas phase. **Sensors**, v. 18, n. 11, p. 3942, 2018. <<https://doi.org/10.3390/s18113942>>

XIA, Bao Yu et al. Formation of Pt–TiO₂–rGO 3-phase junctions with significantly enhanced electro-activity for methanol oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 2, p. 473-476, 2012. <<https://doi.org/10.1039/C1CP23367J>>

XUE, Juanqin et al. Comparative study on the effects of different structural Ti substrates on the properties of SnO₂ electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 1040-1047, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.227>>

YANO, Hiroshi; IWASAKI, Kouta. Size-Dependence of the Electrochemical Activity of Platinum Particles in the 1 to 2 Nanometer Range. **Surfaces**, v. 7, n. 3, p. 472-481, 2024. <<https://doi.org/10.3390/surfaces7030030>>

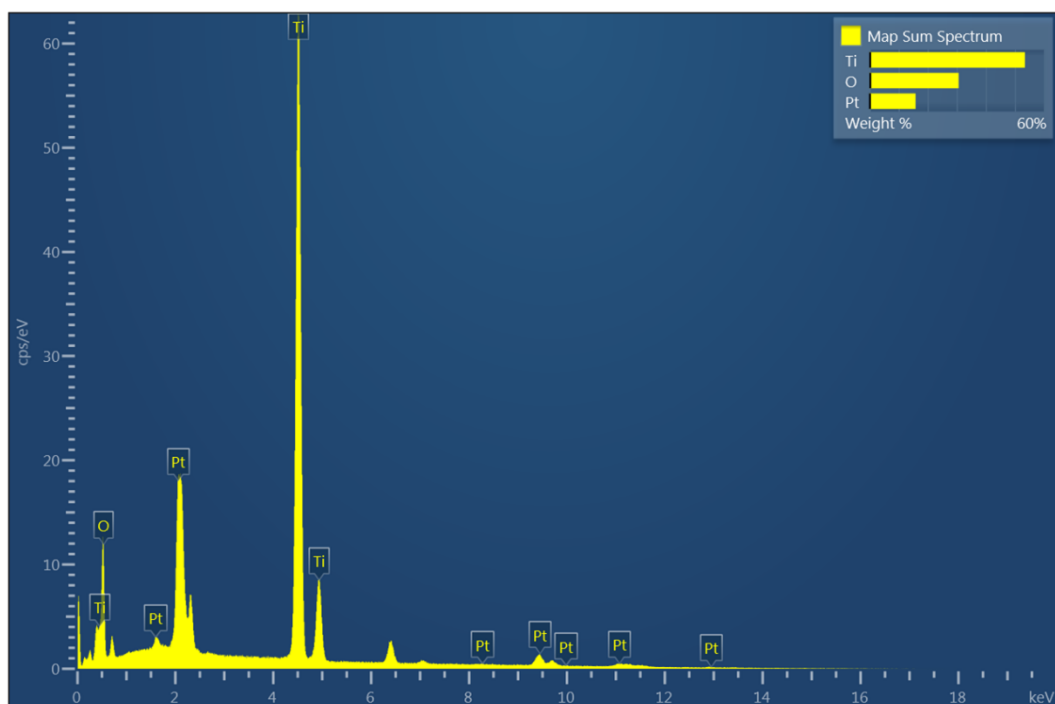
ZHANG, Zhiyong et al. Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 871-878, 2014. <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.018>>

ZHANG, Ling; SHEN, Yi. One-pot synthesis of platinum–ceria/graphene nanosheet as advanced electrocatalysts for alcohol oxidation. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 6, p. 887-895, 2015. <<https://doi.org/10.1002/celec.201402432>>

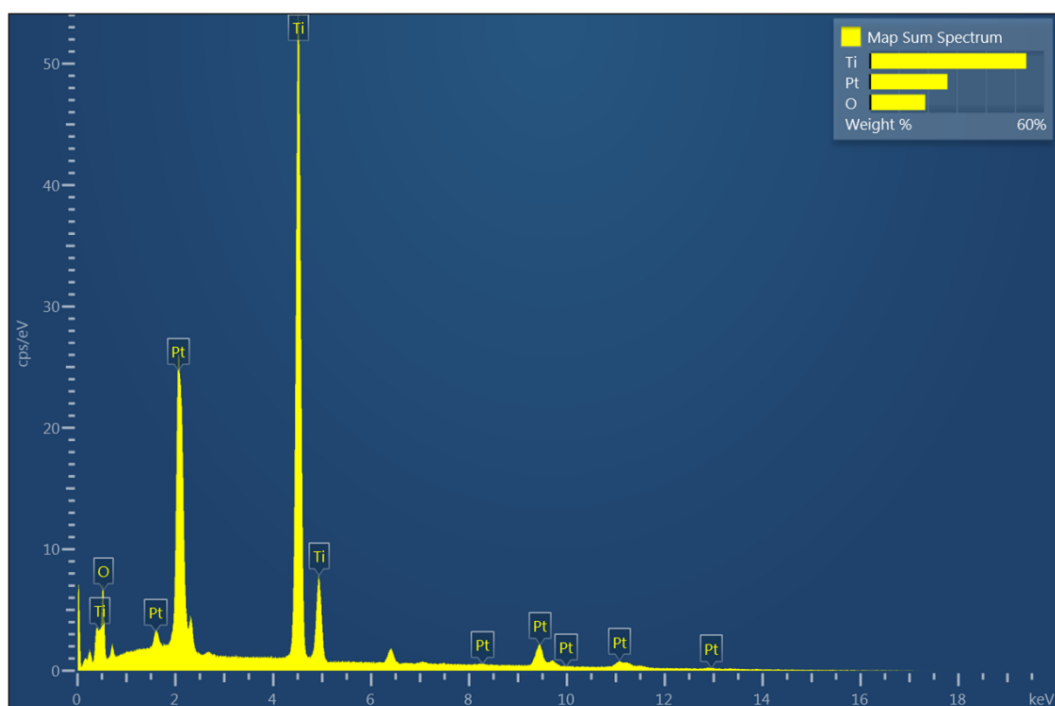
ZHAO, Lei et al. Facile one-pot synthesis of Pt/graphene-TiO₂ hybrid catalyst with enhanced methanol electrooxidation performance. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 210-217, 2015. <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.023>>

ZHOU, Yongfang; SHEN, Yi; PIAO, Jinhua. Sustainable Conversion of Glycerol into Value-Added Chemicals by Selective Electro-Oxidation on Pt-Based Catalysts. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 13, p. 1636-1643, 2018. <<https://doi.org/10.1002/celec.201800309>>

APÊNDICE (MATERIAL SUPLEMENTAR)

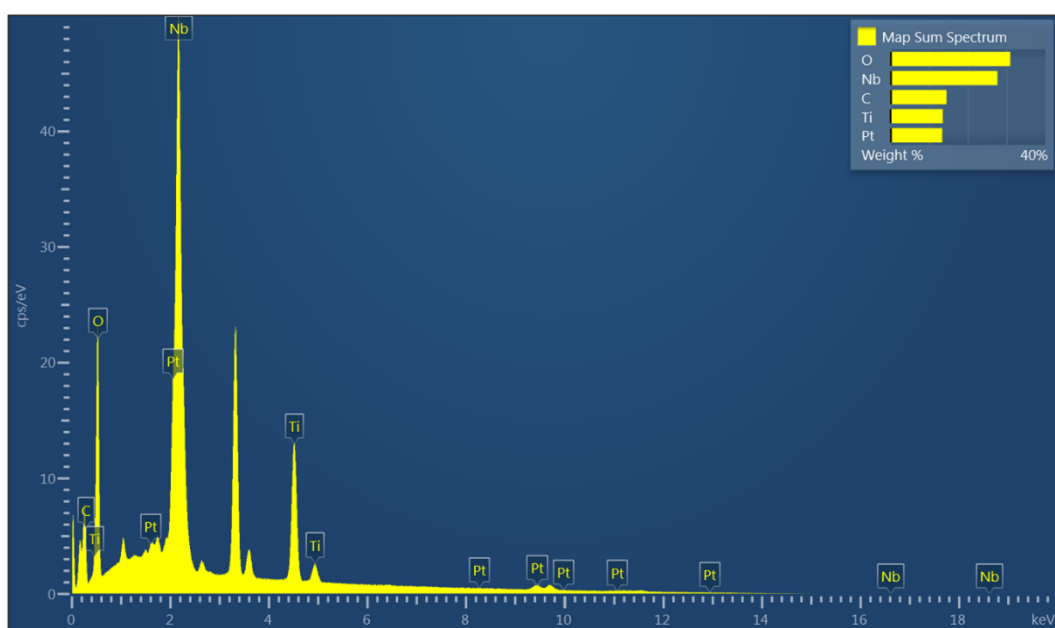


(a)

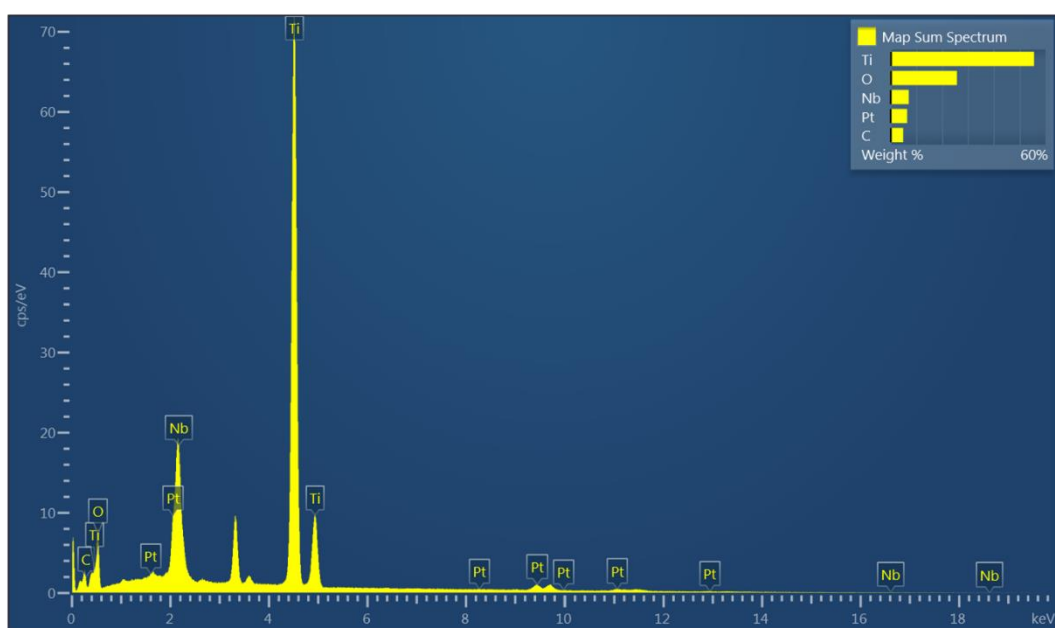


(b)

Figura A1. Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt//Ti obtidos com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

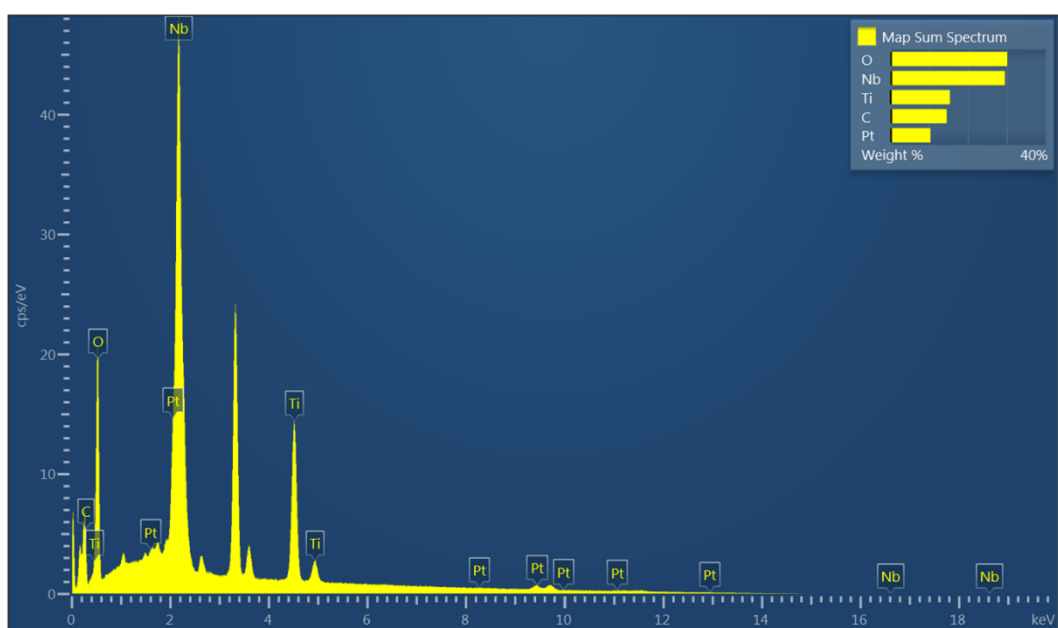


(a)

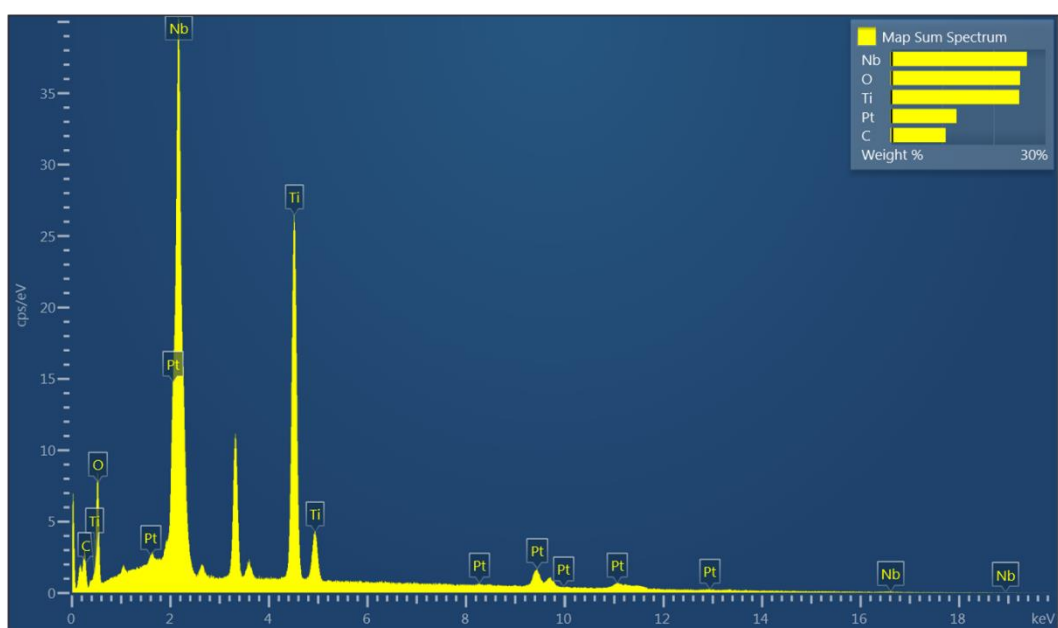


(b)

Figura A2. Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 450 °C com NCD = (a) 20 e (b) 40.

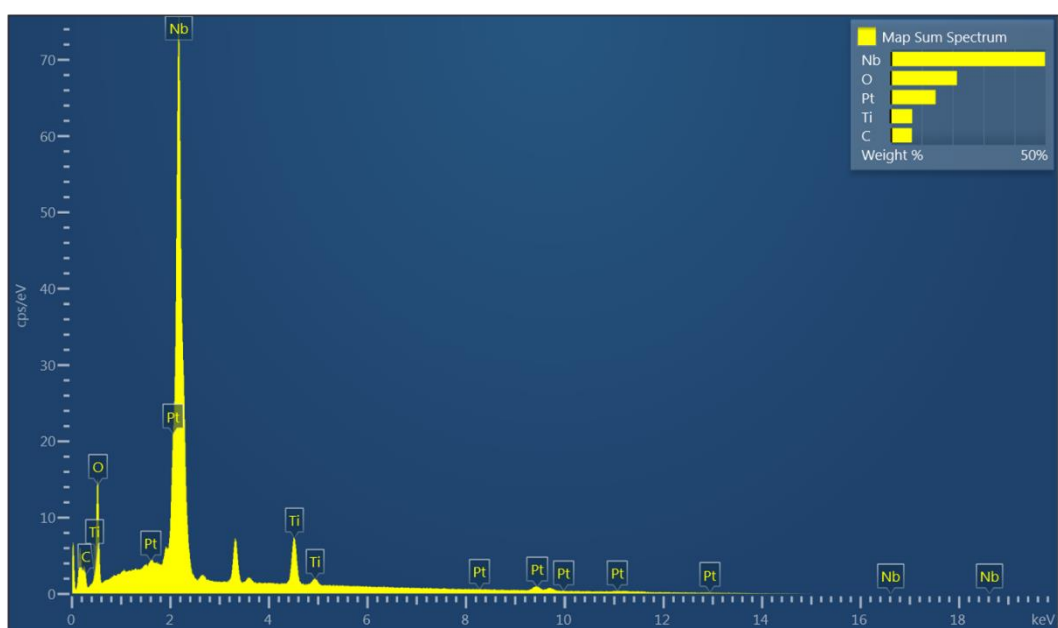


(a)

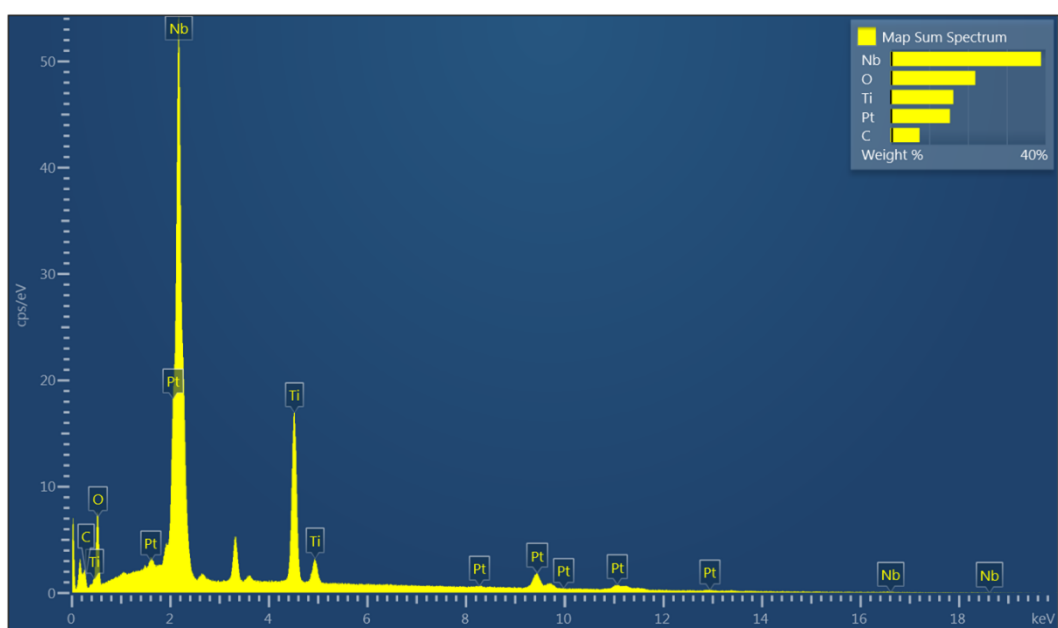


(b)

Figura A3. Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 500 °C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

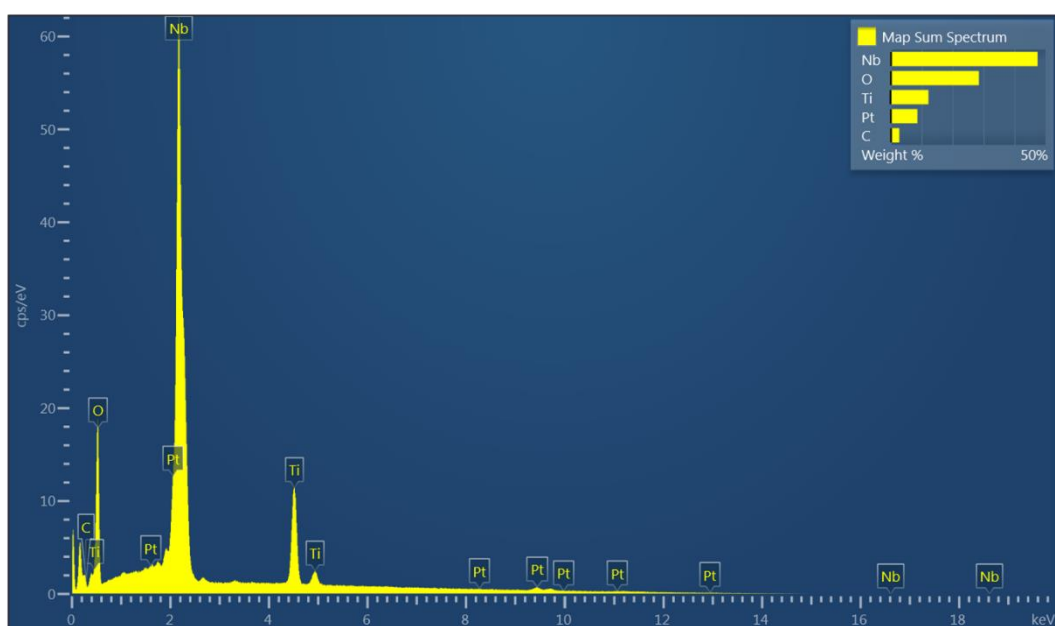


(a)

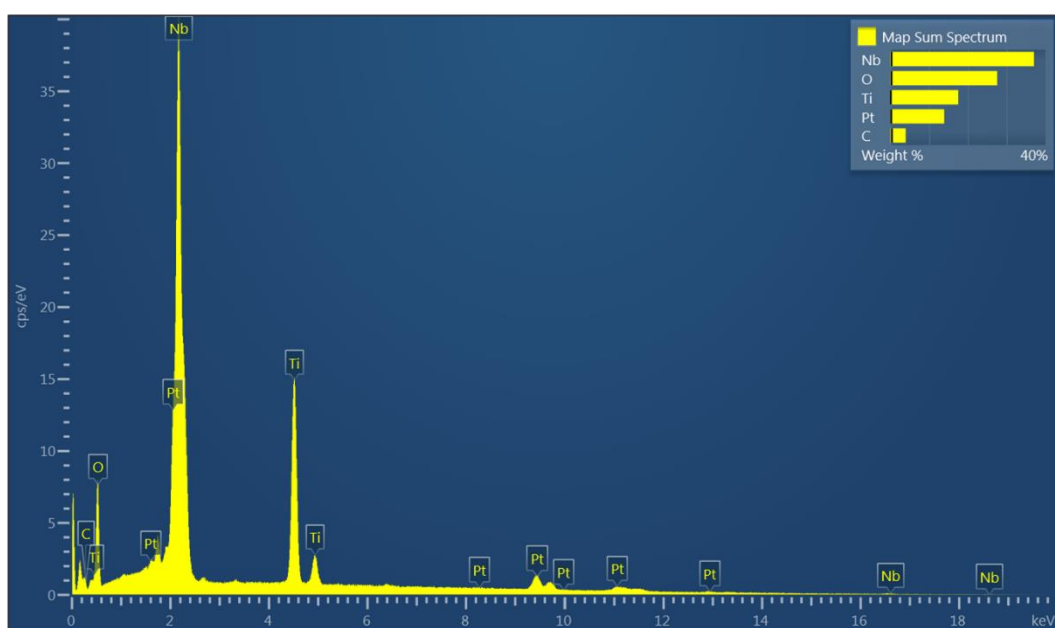


(b)

Figura A4. Espectro de EDS eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 550 °C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.



(a)



(b)

Figura A5. Espectro de EDS dos eletrocatalisadores de Pt/Nb₂O₅/Ti obtidos a 600 °C com (a) NCD = 20 e (b) NCD = 40.

Tabela A1. Valores de carga de dessorção (Q_H) e áreas eletroquimicamente ativas (A_{EA}) estimada para os diferentes eletrocatalisadores obtidos.

Eletrocatalisador	NCD	Q_H (μC)	A_{EA} (cm^2)
PT	20	272	1,30
	40	5.480	26,10
PNT450	20	1.720	8,19
	40	2.000	9,52
PNT500	20	1.300	6,19
	40	980	4,67
PNT550	20	2.220	10,57
	40	5.300	25,24
PNT600	20	3.220	15,33
	40	2.500	11,90