



Curso de FÍSICA – BACHARELADO

Trabalho de Conclusão de Curso

Produção de compostos carbonílicos e hidrogênio em um eletrolisador de glicerol com eletrodos de grafite

Nicolly de Carvalho Yonamine

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Física Bacharelado do Instituto de Física (INFI), da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins

Campo Grande – MS

Dezembro/2024



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



“O privilégio de uma vida é se tornar quem você realmente é”

(C.G. Jung)



AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus professores, aos meus amigos do curso de Física e aos meus colegas, integrantes e ex-integrantes do Electrochemistry Research Group, com quem diariamente aprendo; ao prof. Dr. Pablo S. Fernández, da Universidade Estadual de Campinas e ao Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (MULTILAM), da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, por terem contribuído com os resultados desse trabalho.

Agradeço também ao meu orientador, prof. Dr. Cauê Alves Martins, pelo incentivo e dedicação que sempre oferta a mim e a seus orientandos. Por fim e mais importante, agradeço à minha mãe, por ser essa fortaleza de bondade, sempre a alegrar e a inspirar a filha a seguir seus sonhos e cumprir seus deveres com amor e diligência.



RESUMO

O glicerol é um coproduto da produção de biodiesel que tem atraído interesse pelo seu potencial de uso, sendo amplamente disponível e de baixo valor. Uma estratégia para agregar valor a esse álcool é utilizá-lo como matriz para eletrólise. O uso de catalisadores livres de metal exige energia para completar a reação acoplada – a eletro-oxidação de glicerol (GEOR) no ânodo e a reação de evolução de H₂ (HER) no cátodo. Esta energia pode ser fornecida por fontes alternativas, como painéis solares. Neste trabalho, nós exploramos a utilização de eletrodos de grafite isentos de metais nobres para a eletrólise de glicerol, com produção concomitante de H₂. As reações anódicas e catódicas do grafite foram investigadas, mostrando que é possível acoplar GEOR ao HER com potencial de circuito aberto de 1,7 V. Em seguida, prototipamos um eletrolisador tipo H com septos para amostragem de líquidos e gases. A operação deste eletrolisador mostra que a densidade de corrente, os produtos carbonílicos e o H₂ dependem da concentração de glicerol utilizada. O eletrolisador produz formato, lactato, glicerato e glicolato no ânodo, com produção acoplada de H₂ no cátodo. As reações de eletro-oxidação de glicerol e evolução de oxigênio (OER) acontecem paralelamente, competindo pela superfície do ânodo. Mas embora a cinética da OER seja mais rápida que a do GEOR no grafite, o GEOR apresenta um potencial de início menor. Adicionalmente, a eletro-oxidação do álcool apresenta uma corrente menor em altas concentrações. Altas concentrações de glicerol (1,0-1,5 mol L⁻¹) levam a compostos menos oxidados, como o glicolato, enquanto baixas concentrações (0,05-0,5 mol L⁻¹) induzem compostos mais oxidados, como o formato. Além disso, o aumento da tensão da célula leva a uma mistura rica em formato, circulando mais elétrons no circuito externo e produzindo mais H₂. É possível ajustar a composição da mistura de produtos no ânodo e a quantidade de H₂ no cátodo, alterando a potência fornecida. Este trabalho mostra que o grafite a granel de baixo custo, simples e amplamente disponível, pode ser explorado como eletrodo base ou modelo para eletrólise de glicerol com produção paralela de H₂. Em última análise, o trabalho prova que coletores de corrente a base de grafite utilizados em eletrolisadores comerciais podem participar das reações, não sendo um material completamente inerte.



Palavras-chave: Eletro-oxidação de glicerol; catalisadores livres de metal; grafite; compostos carbonílicos; produção de H₂.



ABSTRACT

Glycerol is a co-product of biodiesel production that has attracted interest due to its potential use, being widely available and of low value. One strategy for adding value to this alcohol is to use it as a matrix for electrolysis. The use of metal-free catalysts requires energy to complete the coupled reaction - glycerol electro-oxidation (GEOR) at the anode and the H₂ evolution reaction (HER) at the cathode. This energy can be supplied by alternative energies, such as solar panels. In this work, the use of graphite electrodes free of noble metals was explored for the electrolysis of glycerol, with concomitant production of H₂. The anodic and cathodic reactions of graphite were investigated, showing that it is possible to couple GEOR to HER at an open circuit potential of 1.7 V. We then prototyped an H-type electrolyzer with septa for sampling liquids and gases. The operation of this electrolyzer shows that the current density, carbonyl products and H₂ depend on the concentration of glycerol used. The electrolyzer produces formate, lactate, glycerate and glycolate at the anode, with coupled production of H₂ at the cathode. The glycerol electro-oxidation and oxygen evolution reactions (OER) take place in parallel, competing for the anode surface. But although the kinetics of OER is faster than that of GEOR on graphite, GEOR has a lower onset potential. In addition, the electro-oxidation of alcohol has a lower current at high concentrations. High concentrations of glycerol (1.0-1.5 mol L⁻¹) lead to less oxidized compounds, such as glycolate, while low concentrations (0.05-0.5 mol L⁻¹) induce more oxidized compounds, such as formate. In addition, increasing the cell voltage leads to a mixture rich in format, circulating more electrons in the external circuit and producing more H₂. It is possible to adjust the composition of the product mixture at the anode and the amount of H₂ at the cathode by changing the power supplied. This work shows that low-cost, simple and widely available bulk graphite can be exploited as a base or model electrode for glycerol electrolysis with parallel H₂ production. Ultimately, the work proves that graphite-based current collectors used in commercial electrolyzers can take part in the reactions. This work proves that graphite is not a completely inert material.



Keywords: Glycerol electro-oxidation; metal-free catalysts; graphite; carbonyl compounds; H₂ production.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática de um eletrolisador de glicerol em operação.	15
Figura 2. Fotografias do eletrolisador tipo-H impresso em 3D (A) desmontado e (B) montado.	18
Figura 3. Arranjo experimental das eletrólises realizadas por 30 minutos para a coleta de amostras.	19
Figura 4. Cromatogramas correspondentes aos padrões de possíveis produtos da eletro-oxidação de glicerol.	20
Figura 5. Micrografias do eletrodo de grafite em a) ampliação de x100 e b) ampliação de x4.000.	22
Figura 6. Análise da composição química do eletrodo de grafite através da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia.	23
Figura 7. Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo de Au em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4).	24
Figura 8. Voltamogramas cíclicos obtidos no eletrodo de grafite. (A) Reação de eletro-oxidação, em diferentes concentrações de glicerol e (B) Reação de evolução de hidrogênio, ambos em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$	25
Figura 9. Varredura de potencial positivo para o eletrodo de grafite à $0,05 \text{ V s}^{-1}$, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura) em meio alcalino ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	26
Figura 10. Comparação dos voltamogramas derivados na ausência (em vermelho) e na presença de diferentes concentrações de glicerol (em azul) – indicadas na figura – em meio alcalino ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) à $0,05 \text{ V s}^{-1}$	27
Figura 11. Curvas de polarização para o eletrolisador de glicerol equipado com ânodo e cátodo de grafite, onde os anólitos são diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura) em meio básico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH), e o católito é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH	29
Figura 12. Cromatogramas das amostras líquidas coletadas após 30 minutos de eletrólise em diferentes potenciais, onde o católito utilizado foi $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e os anólitos utilizados foram (A) $0,05$, (B) $0,5$, (C) $1,0$ e (D) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em meio alcalino ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	30



Figura 13. Produtos identificados por cromatografia líquida para diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura) em meio alcalino (KOH 0,1 mol L ⁻¹), após 30 minutos de eletrólise nos potenciais 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5 V.	31
Figura 14. Caminhos ilustrativos para a eletro-oxidação de glicerol em grafite.	32
Figura 15. Cargas geradas durante os experimentos de eletrólise em função da voltagem da célula, para diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura). As cargas foram calculadas a partir das correntes registradas em função do tempo.	34
Figura 16. Cargas geradas durante experimentos de eletrólise em função da voltagem da célula na presença (em azul) e ausência (em vermelho) de glicerol. ...	35
Figura 17. Quantidade de H ₂ produzida no cátodo, identificada por cromatografia gasosa para diferentes concentrações de glicerol em meio alcalino – indicadas na Figura – após 30 minutos de eletrólise nos potenciais 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5V.	36
Figura 18. Espectros de XPS obtidos para a análise de superfície do ânodo e cátodo de grafite após 30 minutos de eletrólise.	38
Figura 19. (A) Espectro C 1s em alta resolução para o cátodo e (B) ânodo de grafite após 30 minutos de eletrólise.	39
Figura 20. Composição percentual relativa da mistura final no anólito (0,5 mol L ⁻¹) após 30 minutos de eletrólise em diferentes potenciais. A figura apresenta a potência fornecida e a produção concomitante de H ₂ (em verde) no lado do cátodo.	41



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de impressão, incluindo tempo de impressão (TI), comprimento do filamento consumido (CF), peso médio (PM) e custo material (CM).	18
Tabela 2. Tempo de retenção dos padrões ilustrados no cromatograma da Figura 7.	21
Tabela 3. Parâmetros dos componentes de pico XPS.....	40



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEOR	Reação de eletro-oxidação de glicerol
OER	Reação de evolução de oxigênio
HER	Reação de evolução de hidrogênio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X
GIOH	Glicerol



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
SUMÁRIO	12
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	13
1.1 A eletrólise de glicerol.....	14
2. OBJETIVO	16
2.1 GERAL.....	16
2.2 ESPECÍFICOS.....	16
3. METODOLOGIA	17
3.1 Caracterização dos eletrodos.....	17
3.2 Medidas em meia célula.....	17
3.3 Prototipagem do eletrolisador.....	17
3.4 Curvas de polarização.....	19
3.5 Medidas de cromatografia líquida e gasosa.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Caracterização físico-química do grafite.....	22
4.2 Caracterização eletroquímica do eletrolisador impresso.....	23
4.3 Medidas em meia célula.....	24
4.4 Curvas de polarização utilizando o eletrolisador tipo H.....	28
4.5 Produtos líquidos no lado do ânodo.....	30
4.6 Produção de hidrogênio no cátodo.....	35
4.7 Impactos nos eletrodos.....	37
4.8 Correlação potência aplicada com os produtos de eletrólise.....	40
5. Conclusões	42
6. Referências bibliográficas	43



1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O biodiesel é um combustível renovável e não-tóxico, produzido a partir de óleos e gordura. Devido às propriedades associadas a inúmeros benefícios ambientais – como biodegradabilidade e redução da emissão de dióxido de carbono [42] –, o biodiesel é, atualmente, considerado uma das alternativas mais adequadas para a substituição de combustíveis não renováveis.

A produção de biodiesel é baseada em um processo químico conhecido como transesterificação, no qual triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool simples – mais comumente metanol ou etanol – na presença de catalisadores, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). O resultado dessa reação é a formação de dois produtos principais: o biodiesel e o glicerol bruto como coproduto, representando aproximadamente 10% do produto total.

O glicerol é uma molécula orgânica amplamente utilizada na indústria alimentícia, farmacêutica e entre outras [41]. Mas o glicerol bruto, obtido a partir da produção de biodiesel, costuma possuir baixa pureza e contaminantes substanciais. O refinamento do glicerol é um processo caro e por conter sais, ácidos graxos livres e metanol [43] – substâncias que provocam contaminação do solo – seu descarte inadequado pode acarretar danos ambientais.

A produção excedente de glicerol, provocada pela crescente demanda de biocombustíveis, também afeta seu preço de mercado e a economia da produção de biodiesel – pois o glicerol se torna um coproduto abundante e de baixo valor agregado. Desse modo, o glicerol bruto resulta em um excedente, muitas vezes não aproveitado e descartado inadequadamente como resíduo. Nesse sentido, há a necessidade da aplicação deste composto em alternativas que lhe agreguem valor.

Por possuir três carbonos hidratados, o glicerol é uma importante matriz para transformação orgânica. É possível transformar este álcool em outros compostos carbonílicos de interesse comercial através de processos de oxidação. Neste contexto, o glicerol pode ser potencialmente eletro-oxidado em compostos



carbonílicos de maior valor de mercado. O dispositivo adequado para este processo é chamado de eletrolisador.

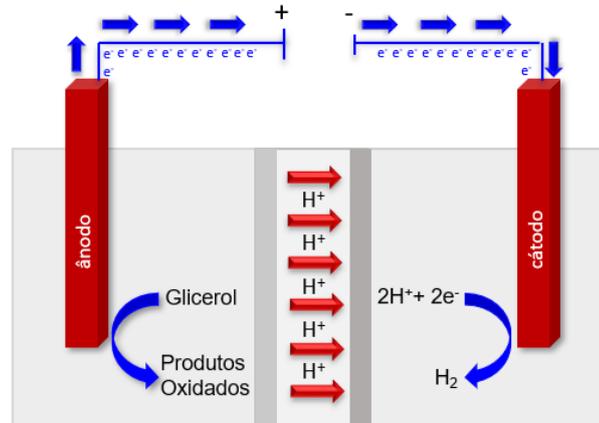
1.1 A eletrólise de glicerol

A eletrólise consiste na aplicação de uma corrente ou potencial a partir de uma fonte externa em um eletrolisador, de modo a induzir um par de semirreações não espontâneas: a eletro-oxidação e a eletro-redução. Durante o processo de eletro-oxidação, o glicerol sofre oxidação no ânodo, simultaneamente à reação de redução de H^+ a H_2 no cátodo, conforme demonstra a **Figura 1**. A presença de três grupos hidroxila no glicerol permite que ele seja potencialmente oxidado em outros compostos, podendo produzir uma variedade de produtos de valor agregado, contendo não apenas moléculas C3 – em uma estrutura de três carbonos – via oxidação hidroxila, mas também moléculas C1 e C2 via clivagem oxidativa C–C [41].

Desse modo, através da produção acoplada em um eletrolisador, a reação de eletro-oxidação de glicerol no ânodo (GEOR) pode ser combinada à reação de evolução de hidrogênio no cátodo (HER) de modo a produzir, concomitantemente, produtos de valor agregado e hidrogênio. A utilização de uma membrana permeável a íons, alocada entre ânodo e cátodo, permite que a reação se complete e que os compostos formados no ânodo não migrem para o cátodo, de modo que possam ser coletados.



Figura 1. Ilustração esquemática de um eletrolisador de glicerol em operação.



Fonte: Adaptado de [1].

Devido à sua estabilidade química, resistência à corrosão, alta condutividade elétrica e adaptabilidade à altas temperaturas, o grafite é comumente empregado como coletor de corrente durante a eletrólise [45], sendo utilizado como condutor para o fluxo de corrente elétrica entre os eletrodos e o circuito externo. No entanto, sua participação como catalisador no processo é pouco explorada. Catalisadores não nobres e simples – como o grafite puro – requerem maior potencial aplicado para completar a reação acoplada, ou seja, uma alta demanda de energia para que o processo se inicie. Essa desvantagem limita a utilização de catalisadores não nobres há anos, mas a ampla disponibilidade de painéis solares e outras fontes de energia ecológicas podem preencher esta lacuna.

Neste trabalho, prototipamos e construímos um eletrolisador tipo H com ânodo e cátodo de grafite. Utilizamos bastões de grafite para a investigação do GEOR e HER em experimentos de meia célula sob condições alcalinas, e atestamos que este material pode participar da eletro-oxidação de glicerol e produção de hidrogênio no dispositivo. O eletrolisador tipo H produz glicerato, formato, lactato e glicolato no ânodo, concomitantemente à produção de hidrogênio no cátodo. Este trabalho mostra que eletrodos de grafite, material de baixo custo e amplamente disponível, podem ser utilizados para a eletrólise de glicerol com produção concomitante de H₂, e que, ao contrário da concepção de que o grafite é um material inerte [45] ele pode participar da reação eletroquímica em contato com o eletrólito.



2. OBJETIVO

2.1 GERAL

Desenvolver um eletrolisador tipo-H equipado com eletrodos de grafite puro, com enfoque na produção de compostos de valor agregado e hidrogênio.

2.2 ESPECÍFICOS

Como parte da metodologia desenvolvida, investigamos a eletro-oxidação de glicerol e evolução de hidrogênio em meio alcalino utilizando grafite como catalisador. Após identificarmos os parâmetros eletrocatalíticos, nós modelamos e imprimimos um eletrolisador em duas câmaras e encaixe para membrana permeável a íons. A fim de encontrarmos condições de trabalho, realizamos curvas de polarização para diferentes concentrações de glicerol. Após, realizamos eletrólises para diferentes condições experimentais, onde a produção de compostos no ânodo foi investigada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a produção de hidrogênio foi investigada por cromatografia gasosa (CG).



3. METODOLOGIA

3.1 Caracterização dos eletrodos

Utilizamos uma haste de grafite de 8 x 55 mm para todas as medições. A caracterização morfológica e identificação da composição química dos eletrodos de grafite foram realizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) em um equipamento JEOL modelo JSM-6380LV em baixa e alta ampliação. Os eletrodos de grafite foram limpos com água DI, álcool isopropílico em banho ultrassônico por 5 min, água DI e, finalmente, água DI em banho ultrassônico por 5 min antes das caracterizações.

3.2 Medidas em meia célula

As medidas de meia célula foram realizadas em uma célula de vidro contendo três eletrodos: um bastão de grafite como eletrodo de trabalho (WE), uma placa de Pt como contra-eletrodo (CE) e Ag/AgCl como eletrodo de referência (RE) conectados a um potenciostato PalmSens 3. Investigamos a reação de eletro-oxidação de glicerol por voltametria cíclica nas concentrações 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 mol L⁻¹ de glicerol em meio alcalino (KOH 0,1 mol L⁻¹, ph 13) e a reação de evolução de hidrogênio em KOH 0,1 mol L⁻¹, ambos à 0,05 V s⁻¹. Os parâmetros eletrocatalíticos, como potenciais de início e densidade de corrente, foram obtidos para o terceiro ciclo, que é estável. As correntes foram normalizadas pela área geométrica de imersão dos eletrodos de grafite, 4,28 cm².

3.3 Prototipagem do eletrolisador

Projetamos um eletrolisador tipo-H especialmente para a coleta de amostras de gases e líquidos no lado do cátodo e do ânodo, respectivamente. O sistema é composto por quatro peças: duas tampas e duas câmaras de 60x57x53 mm, com uma conexão central para alocar uma membrana Nafion[®] 424. Adicionalmente, foram fixadas conexões para inserção dos eletrodos e septos para a coleta de gases nos dois compartimentos. No ânodo, foi inserida a conexão para coleta de amostras líquidas do anólito. Cada lado possui uma tampa lateral com um o-ring para evitar vazamentos e sustentar a membrana, como mostra a **Figura 2**.

Figura 2. Fotografias do eletrolisador tipo-H impresso em 3D (A) desmontado e (B) montado.



Fonte: A autora.

O eletrolisador foi inicialmente impresso em ácido polilático (PLA) em uma impressora 3D SETHI® modelo S3 utilizando a técnica de modelagem de deposição fundida. Para modelagem e fatiamento das peças, utilizamos os softwares SolidWorks® 2020 e Simplify 3D®, respectivamente. A **Tabela 1** mostra os parâmetros de impressão. Um sistema igual usinado em nylon apresentou os mesmos resultados, garantindo a total vedação da peça.

Tabela 1. Parâmetros de impressão, incluindo tempo de impressão (TI), comprimento do filamento consumido (CF), peso médio (PM) e custo material (CM).

Peça	Tempo/min.	CF/m	PM/g	CM/US\$
Ânodo	360	40,43	120,57	17,84
Cátodo	381	42,85	127,78	18,91
Tampa 1	72	8,01	23,90	3,54
Tampa 2	72	8,01	23,90	3,54
Total	885	99,30	296,15	43,83

O eletrolisador foi limpo com KOH alcoólico e água DI em banho ultrassônico. Para garantir a limpeza do sistema, realizamos voltamogramas utilizando um eletrodo de trabalho de Au e um eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) em uma



das câmaras e uma placa de Pt como contra-eletrodo em outra, ambas comportando uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

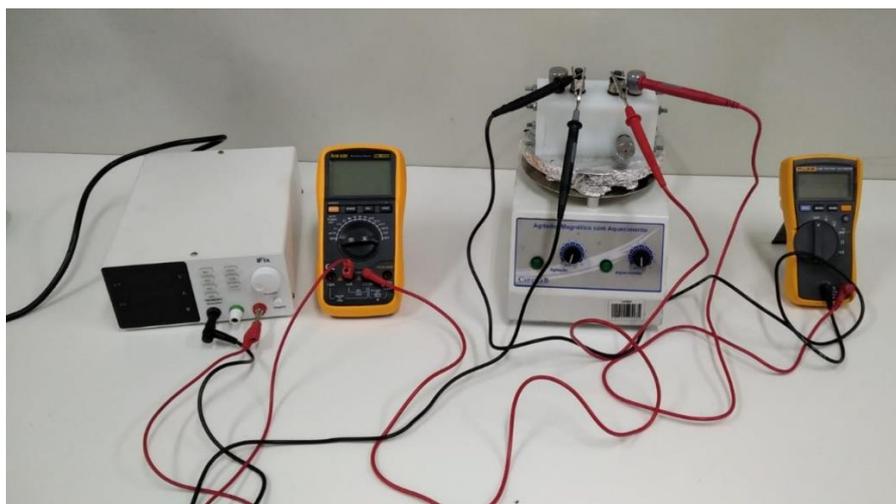
3.4 Curvas de polarização

O eletrólizador ainda foi caracterizado por curvas de polarização com ânodo e cátodo de grafite, utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH como catolito e $0,05$, $0,1$, $0,5$, $1,0$ e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol como anolito em meio básico ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As curvas de polarização foram obtidas utilizando uma fonte de tensão iFix modelo SPSS-S305 para a janela de potencial de 0 a $3,5 \text{ V}$, em variações de $0,1\text{V}$. Registramos a corrente utilizando um multímetro.

3.5 Medidas de cromatografia líquida e gasosa

Realizamos as eletrólises em um sistema configurado como na **Figura 4**. Utilizamos dois multímetros para coleta de dados: um para tensão e outro para a corrente. Ambas as câmaras foram mantidas sob agitação a 50 rpm . Utilizamos a fonte de tensão por 30 min de eletrólise à $1,0$, $1,5$, $2,0$, $2,5$, $3,0$ e $3,5 \text{ V}$ com $0,05$, $0,5$, $1,0$ e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em meio alcalino.

Figura 3. Arranjo experimental das eletrólises realizadas por 30 minutos para a coleta de amostras.



Fonte: A autora.

A identificação e quantificação do produto líquido do GEOR foi realizada a partir da coleta de amostras de 5 mL do anolito, analisadas em um cromatógrafo



líquido de alto desempenho Shimadzu LC-6AD equipado com detectores de UV-vis e índice de refração. Utilizamos $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ como fase móvel em um conjunto de três colunas: Aminex HPX-87H e duas Shodex Sugar SH1011 – todas mantidas a $84 \text{ }^\circ\text{C}$ e todas precedidas por um protetor de cátion Aminex H.

Consideramos as curvas de calibração externa construídas para glicerato, glicolato, formato, gliceraldeído, diidroxiacetona, tartronato, mesoxalato, hidroxipiruvato, glioxilato, oxalato e lactato como referências para possíveis produtos. A **Figura 4** mostra cromatogramas ilustrativos para cada composto carbonílico na presença de glicerol. A Tabela 2 mostra o tempo de retenção dos compostos citados.

Figura 4. Cromatogramas correspondentes aos padrões de possíveis produtos da eletro-oxidação de glicerol.

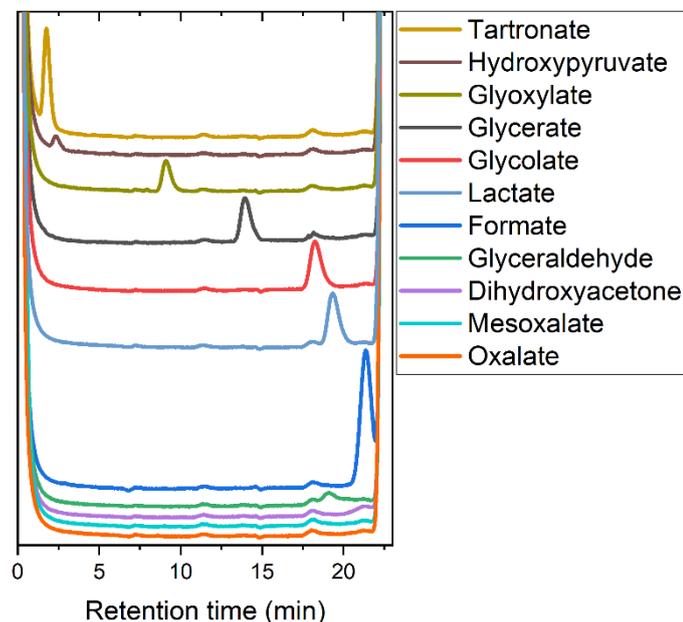




Tabela 2. Tempo de retenção dos padrões ilustrados no cromatograma da Figura 4.

Molécula	Tempo / min.
Tartronate	1,78
Hidroxi-piruvato	2,36
Glioxilato	9,11
Glicerato	13,94
Glicolato	18,26
Lactato	19,32
Gliceraldeído	19,06
Dihidroxiacetona	21,22
Formato	21,36

Concomitantemente, coletamos amostras de gás de 5 mL no cátodo para investigar a produção de hidrogênio. As análises de produto gasos foram realizadas em cromatógrafo gasoso SRI 310C por meio de injeção na coluna.

3.6 Análise das misturas obtidas após o processo de eletro-oxidação

A taxa de conversão de glicerol foi obtida através da **Equação 1**:

$$\eta_{\text{glicerol}} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Onde C_0 e C são, respectivamente, a concentração inicial e final de glicerol. A composição percentual da mistura foi obtida através da Equação 2:

$$MC_{\text{produto}} = \frac{C_{\text{produto}}}{\sum C_{\text{total}}} \times 100\% \quad (2)$$

Onde as concentrações C_{produto} e C_{total} correspondem às concentrações do produto individual e do total de produtos, respectivamente, em mol/L. A carga total (Q) durante a reação da eletrólise foi obtida a partir da área sob a curva nas medidas por cronoamperometria – onde $Q = \int Idt$.

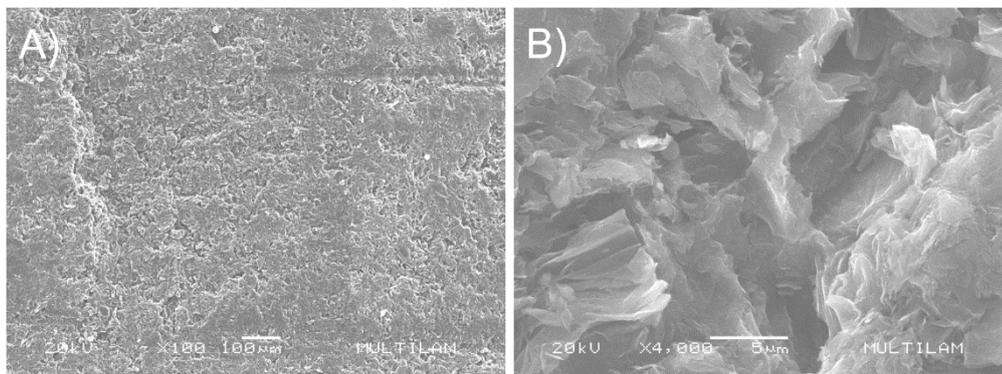


4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do grafite

A fim de confirmarmos a composição do material que foi posteriormente utilizado nas medidas eletroquímicas, realizamos uma caracterização físico-química através de Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia. O grafite utilizado apresenta uma morfologia característica do grafite puro. As micrografias exibem uma morfologia em placas, com topografia heterogênea, característico do grafite, como mostra a **Figura 5**. A grande intensidade atômica de C (99,88%) mostrada pelo EDX (**Figura 6**) corresponde à composição do grafite, confirmando a natureza do eletrodo. Dessa forma, todas as medidas foram realizadas em grafite uniforme.

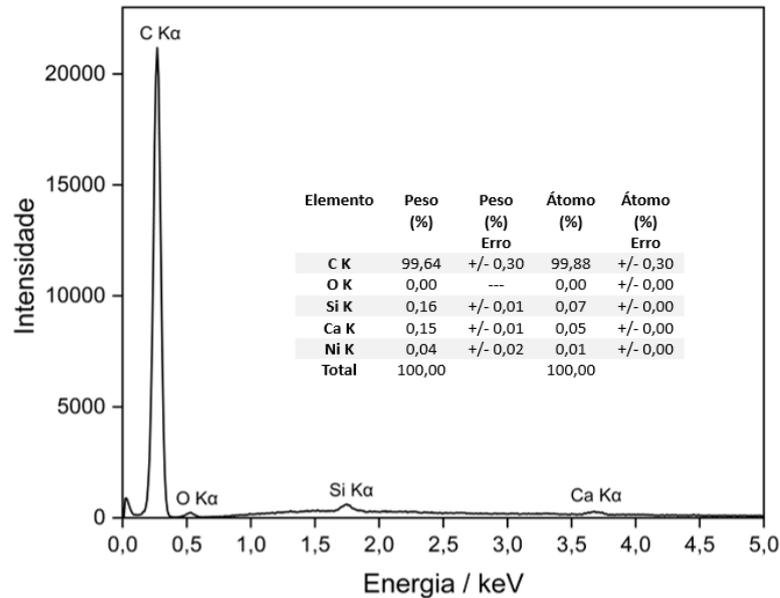
Figura 5. Micrografias do eletrodo de grafite em a) ampliação de x100 e b) ampliação de x4.000.



Fonte: A autora.



Figura 6. Análise da composição química do eletrodo de grafite através da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia.



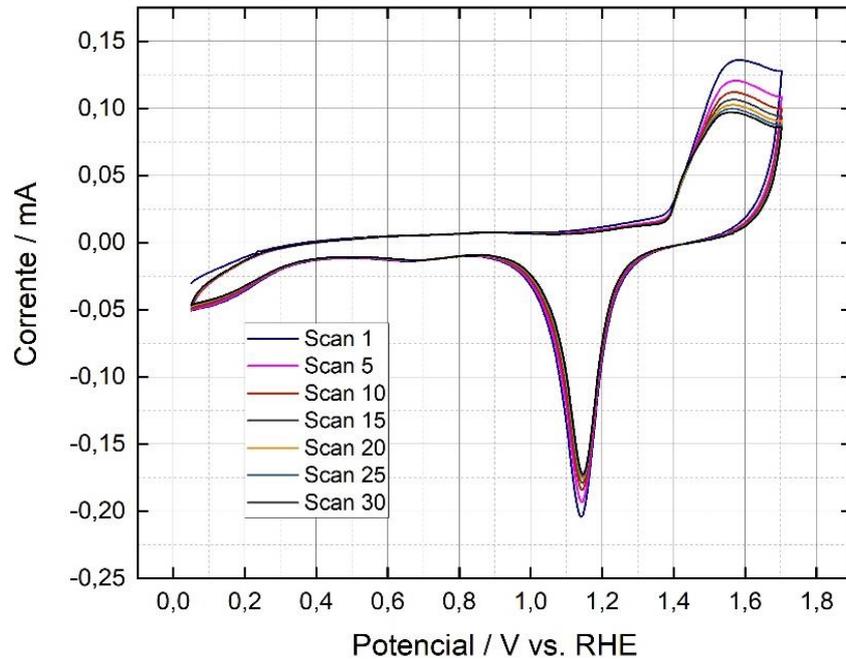
Fonte: A autora.

4.2 Caracterização eletroquímica do eletrolisador impresso

Para garantir a limpeza do sistema, realizamos voltamogramas utilizando um eletrodo de trabalho de Au. O quinto ciclo obtido exibe um perfil típico de Au em meio ácido com uma região de formação/redução de óxido bem definida (**Figura 7**). Este teste garante que a membrana e o plástico não impactam o comportamento eletroquímico da célula. Desse modo, equipamos o sistema com eletrodos de grafite para eletrólise de glicerol em meio alcalino.



Figura 7. Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo de Au em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4).



Fonte: A autora

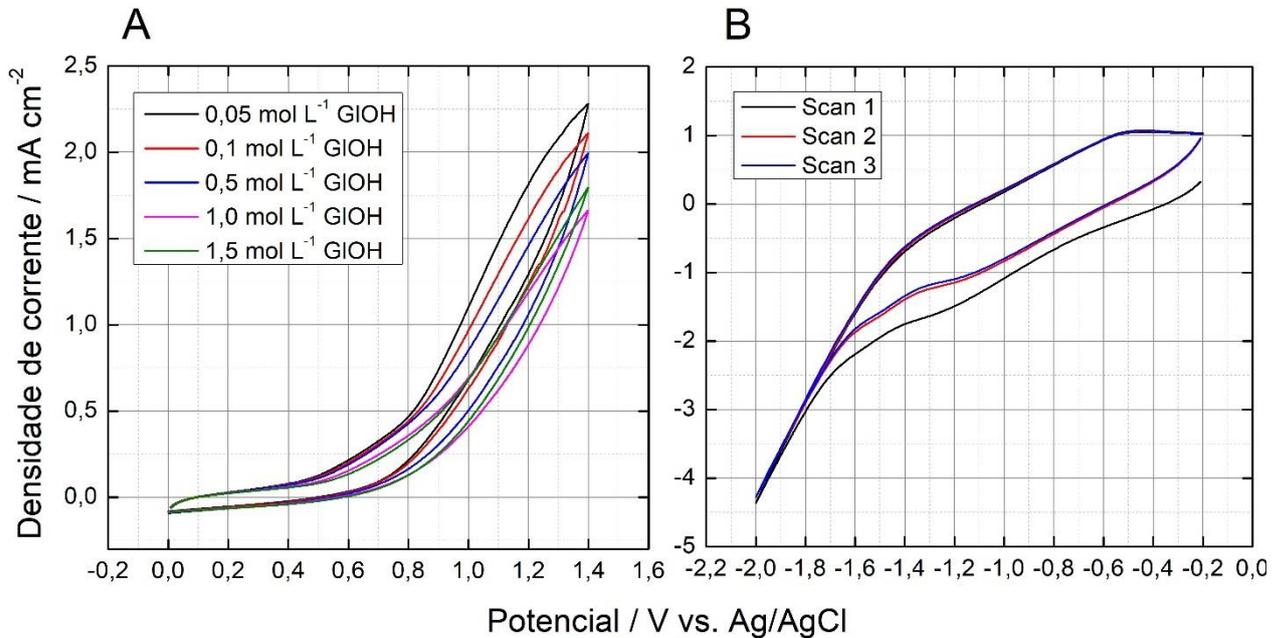
4.3 Medidas em meia célula

Antes de realizarmos as medidas no eletrolisador prototipado, obtivemos os potenciais de início para o par de semirreações através de medidas em meia célula pela técnica de voltametria cíclica. Investigamos a eletro-oxidação de glicerol para diferentes concentrações em meio básico ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 13$) à 50 mV s^{-1} – sendo a janela de potencial de 0 a 1,4 V (vs. Ag/AgCl), conforme mostra a **Figura 8a**. A reação catódica investigada na **Figura 8b**, foi a redução de H^+ à H_2 sobre superfície de grafite. As correntes foram normalizadas pela área geométrica de imersão dos eletrodos de grafite, $4,28 \text{ cm}^2$.

A **Figura 8a** mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de glicerol sobre o eletrodo de grafite. O potencial de início é semelhante para todas as concentrações, em $\sim 0,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Este resultado mostra ser possível eletro-oxidar glicerol sobre superfície de grafite em meio básico.



Figura 8. Voltamogramas cíclicos obtidos no eletrodo de grafite. (A) Reação de eletro-oxidação, em diferentes concentrações de glicerol e (B) Reação de evolução de hidrogênio, ambos em KOH 0,1 mol L⁻¹ a 0,05 V s⁻¹.



Fonte: A autora.

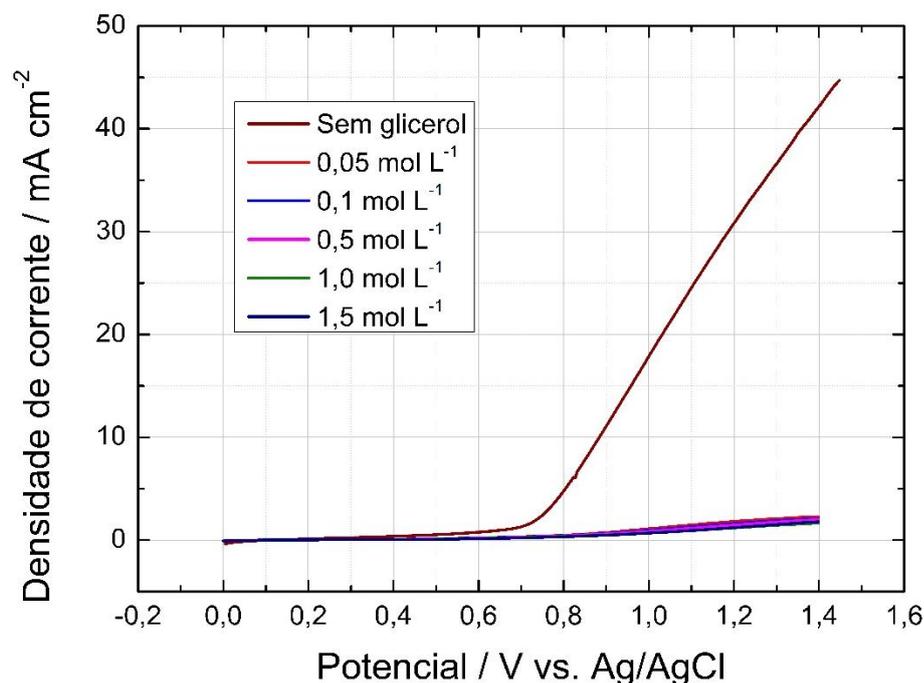
Observa-se que a densidade de corrente diminui com o aumento da concentração de glicerol. Em 1,4 V, os valores são 2,28, 2,11, 1,99, 1,79 e 1,66 mA cm⁻² para 0,05, 0,1, 0,5, 1,5 e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente. Sendo a reação catódica a redução da água a H₂, o HER, a **Figura 8b** mostra que a grafite produz H₂ a partir de ~-1,3 V. Este potencial é elevado se comparado aos resultados obtidos utilizando materiais avançados, mas demonstra que a atividade do grafite deve ser considerada, sendo uma boa opção de eletrodo de baixo custo. Além disso, potenciais mais elevados (mais negativos) aumentam a corrente, acarretando o aumento da produção de hidrogênio no cátodo.

Para a janela de potencial observada na **Figura 8a**, a evolução de oxigênio (OER) é uma reação concorrente à GEOR – sendo a cinética para OER mais favorável que para GEOR –, conforme expõe a **Figura 9**. No entanto, embora o OER tenha uma grande contribuição para a densidade de corrente, a GEOR é uma



reação paralela. Adicionalmente, a GEOR requer a aplicação de potenciais mais baixos em comparação com a evolução do oxigênio [6,19,23].

Figura 9. Varredura de potencial positivo para o eletrodo de grafite à $0,05 \text{ V s}^{-1}$, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura) em meio alcalino (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: A autora.

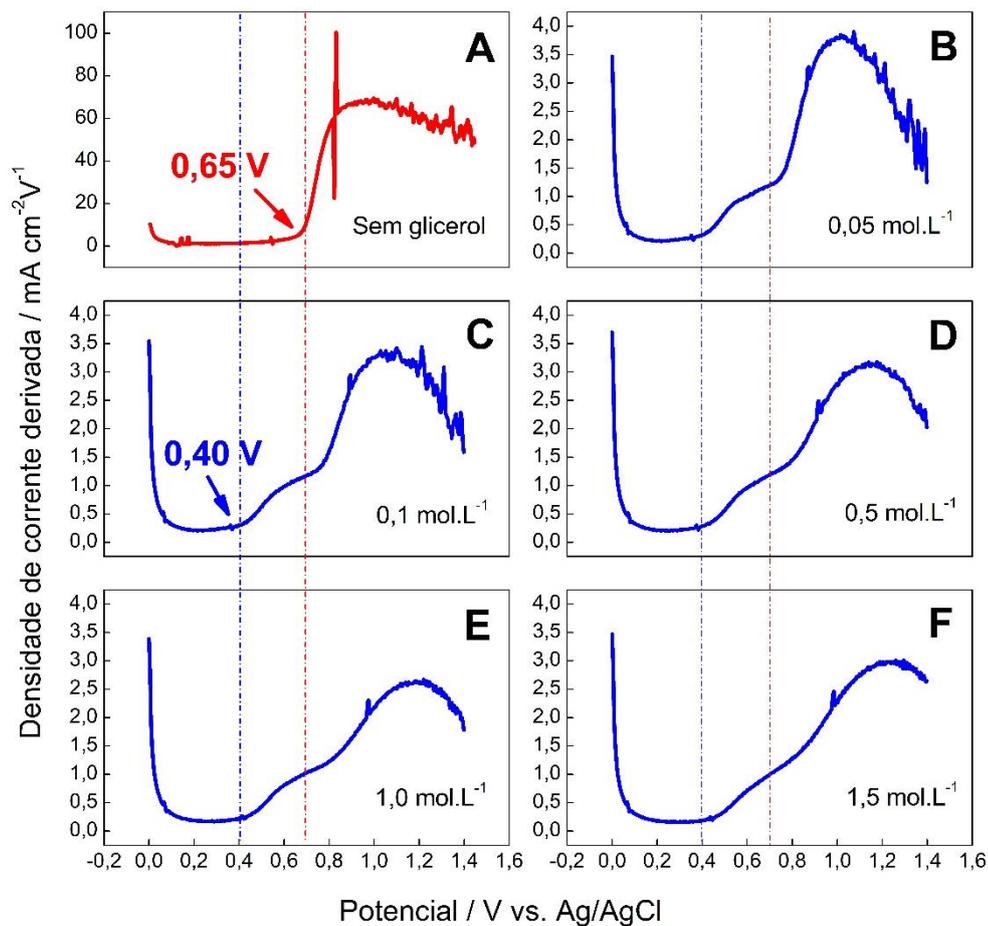
A **Figura 10** mostra os potenciais de início das reações de GEOR e OER através dos voltamogramas derivados na ausência (**Figura 10a**) e presença (**Figuras 10b-10f**) de diferentes concentrações de glicerol. O potencial de início da GEOR é 250 mV menor do que o do OER, reduzindo a tensão total da célula, necessária para a eletrólise e resultando em um menor custo de energia para a produção de hidrogênio. Além disso, a oxidação do glicerol possui o benefício da produção de compostos de valor agregado.

Adicionalmente, o excesso de glicerol pode saturar a superfície do catalisador, limitando a eficiência da reação [3] e compostos parcialmente oxidados podem envenenar os sítios ativos do eletrodo [22]. Desse modo, é razoável supor que o glicerol experimenta maior eletro-oxidação em concentrações menores,



enquanto a reação se torna mais limitada em maiores concentrações, caracterizando menores densidades de corrente, conforme expõem esses resultados.

Figura 10. Comparação dos voltamogramas derivados na ausência (em vermelho) e na presença de diferentes concentrações de glicerol (em azul) – indicadas na figura – em meio alcalino (KOH 0,1 mol L⁻¹) à 0,05 V s⁻¹.



Fonte: A autora.

Considerando um sistema de dois eletrodos com as reações supracitadas acopladas, é possível prever um potencial de circuito aberto de aproximadamente -1,7 V, resultado de $E_{\text{célula}} = E_{\text{catódica}} - E_{\text{anódica}}$ (-1,3 - 0,4 = -1,7 V). O trabalho máximo é proporcional à energia livre de Gibbs (ΔG), calculada como $\Delta G = -nFE$, onde n é o número de mols de elétrons, F é a constante de Faraday e E é a tensão da célula. Como $E < 0$, portanto $\Delta G > 0$. Este sistema não espontâneo é acoplado como eletrólise



e uma polarização externa deve ser aplicada. Considerando essas duas reações de meia célula, o eletrolisador de glicerol foi construído e investigado.

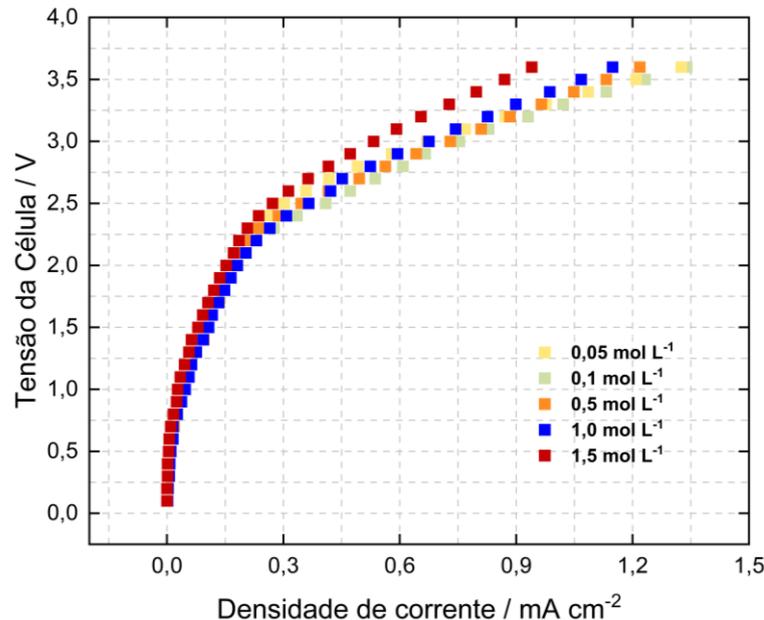
4.4 Curvas de polarização utilizando o eletrolisador tipo H

Após a identificação dos parâmetros eletrocatalíticos, caracterizamos o eletrolisador por curvas de polarização, com objetivo de encontrar condições de trabalho. Dessa forma, realizamos curvas de polarização para as concentrações de 0,05, 0,1, 1,0 e 1,5 mol L⁻¹ de glicerol em meio alcalino (0,1 mol L⁻¹ KOH), utilizando ânodo e cátodo de grafite.

As curvas de polarização podem ser divididas qualitativamente em três regiões: cinética, ôhmica e limitada por transporte de massa. Desse modo, a polarização pode ocorrer por ativação, queda ôhmica ou concentração. Na **Figura 11**, as curvas exibem uma intensa polarização por ativação em baixas densidades de corrente, característica para eletrodos à base de carbono livre de metal. As curvas são dominadas pela polarização por queda ôhmica devido ao uso de eletrodos de grafite. Na região ôhmica, a tensão da célula varia linearmente com a densidade da corrente, de acordo com a lei de Ohm. Desse modo, parte da polarização ôhmica também resulta da resistividade do circuito.



Figura 11. Curvas de polarização para o eletrolisador de glicerol equipado com ânodo e cátodo de grafite, onde os anólitos são diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura) em meio básico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH), e o católito é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.



Fonte: A autora.

Na região limitada pelo transporte de massa, que está ausente na **Figura 11**, a tensão da célula varia rapidamente à medida que a densidade de corrente limite se aproxima. A densidade de corrente limite corresponde a densidade de corrente na qual um ou mais dos reagentes em qualquer eletrodo estão esgotados, que pode ocorrer devido ao *starving* (inanição de oxidantes) no cátodo. Na **Figura 11**, a polarização por concentração está ausente devido à baixa atividade do ânodo para a eletro-oxidação completa do glicerol. Assim, o cátodo pode consumir os elétrons provenientes do ânodo sem sofrer *starving*, sugerindo assim que o glicerol é parcialmente eletro-oxidado – uma informação relevante, uma vez que compostos carbonílicos com um, dois ou três carbonos na cadeia principal possuem preços de mercado mais elevados que o glicerol.

Adicionalmente, observa-se a dependência da concentração de glicerol no desempenho do dispositivo, onde o potencial aplicado em 3,5 V fornece a densidade de corrente de $0,94 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,15 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ao passo que concentrações menores fornecem maior densidade de corrente, $\sim 1,34 \text{ mA cm}^{-2}$.

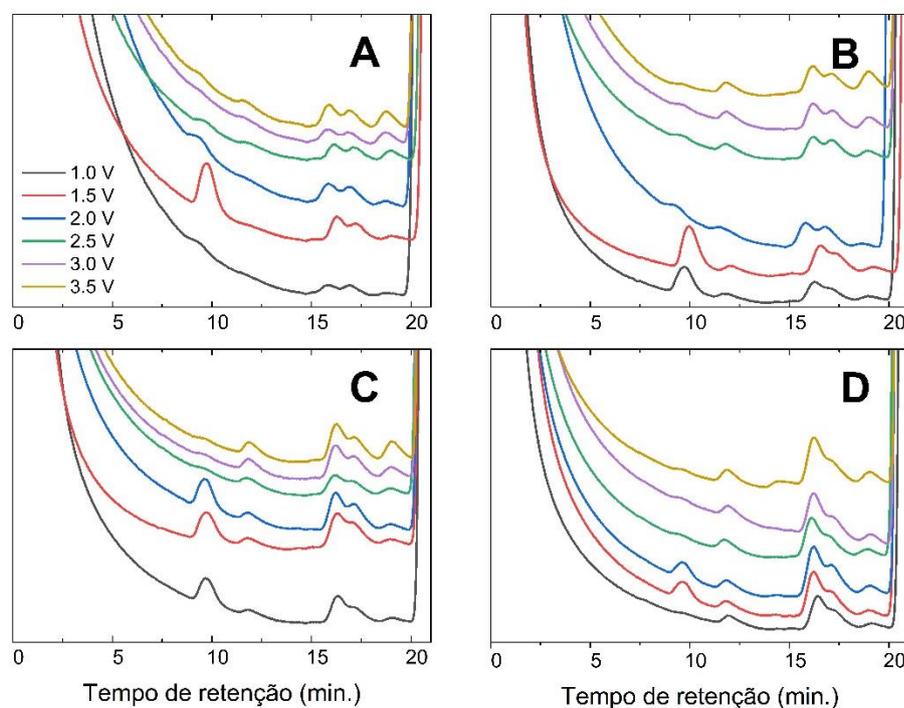


Para potenciais superiores a 2,5 V, todas as concentrações fornecem densidades de corrente de $\sim 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$, que aumenta conforme o aumento da tensão da célula. Esse resultado mostra que um potencial aplicado relativamente baixo é necessário para iniciar a reação de eletro-oxidação de glicerol em um dispositivo equipado com eletrodos de grafite.

4.5 Produtos líquidos no lado do ânodo

Realizamos a análise de produtos oxidados no ânodo do dispositivo por HPLC após 30 minutos de eletrólise. A **Figura 12** mostra detalhes dos cromatogramas das amostras do anólito, onde identificamos os produtos conforme o tempo de retenção correspondente.

Figura 12. Cromatogramas das amostras líquidas coletadas após 30 minutos de eletrólise em diferentes potenciais, onde o católito utilizado foi KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e os anólitos utilizados foram (A) 0,05, (B) 0,5, (C) 1,0 e (D) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em meio alcalino (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

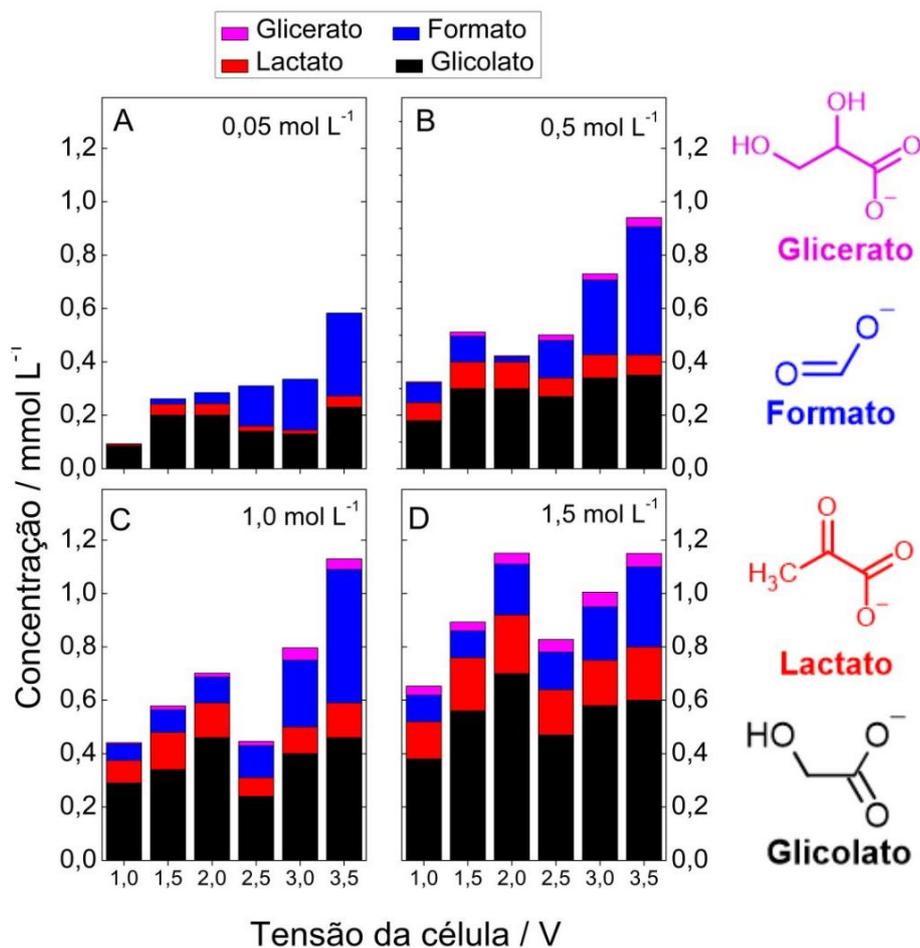


Fonte: A autora.



Após a identificação, determinamos a concentração dos produtos por curvas de calibração. A **Figura 13** mostra a concentração dos quatro produtos obtidos durante o processo de eletrólise para diferentes concentrações de glicerol e potenciais aplicados. Observa-se que (i) o glicerato está ausente em quantidades detectáveis para a eletrólise realizada em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol (**Figura 13a**); (ii) a quantidade de produtos aumenta com o aumento do potencial aplicado; e (iii) as diferentes concentrações de glicerol levam a diferentes misturas de composição (**Figuras 13a-d**).

Figura 13. Produtos identificados por cromatografia líquida para diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura) em meio alcalino ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), após 30 minutos de eletrólise nos potenciais 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5 V.



Fonte: A autora.



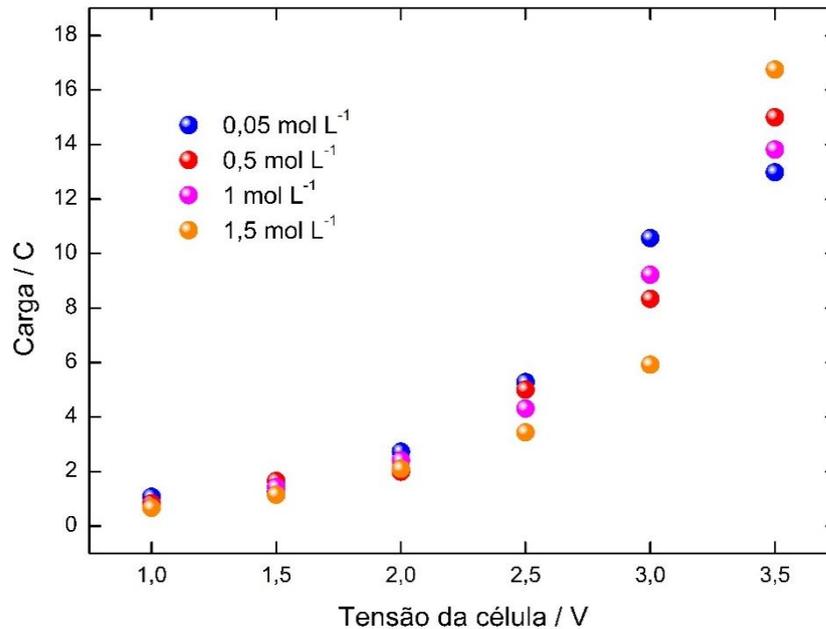
Glicerol pode ser convertido em intermediários de três carbonos, diidroxiacetona (DHA) e gliceraldeído (GALD), que são posteriormente oxidados por meio da clivagem da ligação C-C em outros produtos de três, dois e um carbono. Na maioria das condições, observamos esses três produtos, semelhantes a outros resultados obtidos com eletrodos semicondutores, onde espécies altamente reativas também conduzem a reação [33,34].

A alta voltagem da célula utilizada aqui induz a geração de $\text{OH}\cdot$ através da eletrólise da água [32], que pode participar da oxidação no ânodo. A presença dessas espécies altamente reativas justifica a ausência de seletividade do sistema. Dessa forma, os resultados podem ser compreendidos quanto ao efeito da concentração considerando a disponibilidade relativa de moléculas de água e glicerol. Na menor concentração de glicerol ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), não há formação de glicerato, e há menor quantidade de lactato, que são produtos provenientes de menor oxidação. A quantidade relativamente elevada de água produz $\text{OH}\cdot$ suficiente para oxidar fortemente a molécula orgânica [1].

Sabe-se que existe competição entre GEOR e OER no ânodo, conforme discutido anteriormente. Dessa forma, comparamos a carga passada pelo eletrolisador durante a eletrólise em diferentes tensões (**Figura 15**) e a carga gerada na presença e ausência de glicerol, mostrada na **Figura 16**. De um modo geral, a carga aumenta com o aumento da voltagem e é maior para menores concentrações de glicerol (**Figura 15**). Nessas condições, a cinética GEOR é mais rápida do que em concentrações mais altas, e a carga gerada na presença de glicerol é maior do que na sua ausência (**Figura 16**).



Figura 15. Cargas geradas durante os experimentos de eletrólise em função da voltagem da célula, para diferentes concentrações de glicerol (indicadas na figura). As cargas foram calculadas a partir das correntes registradas em função do tempo.

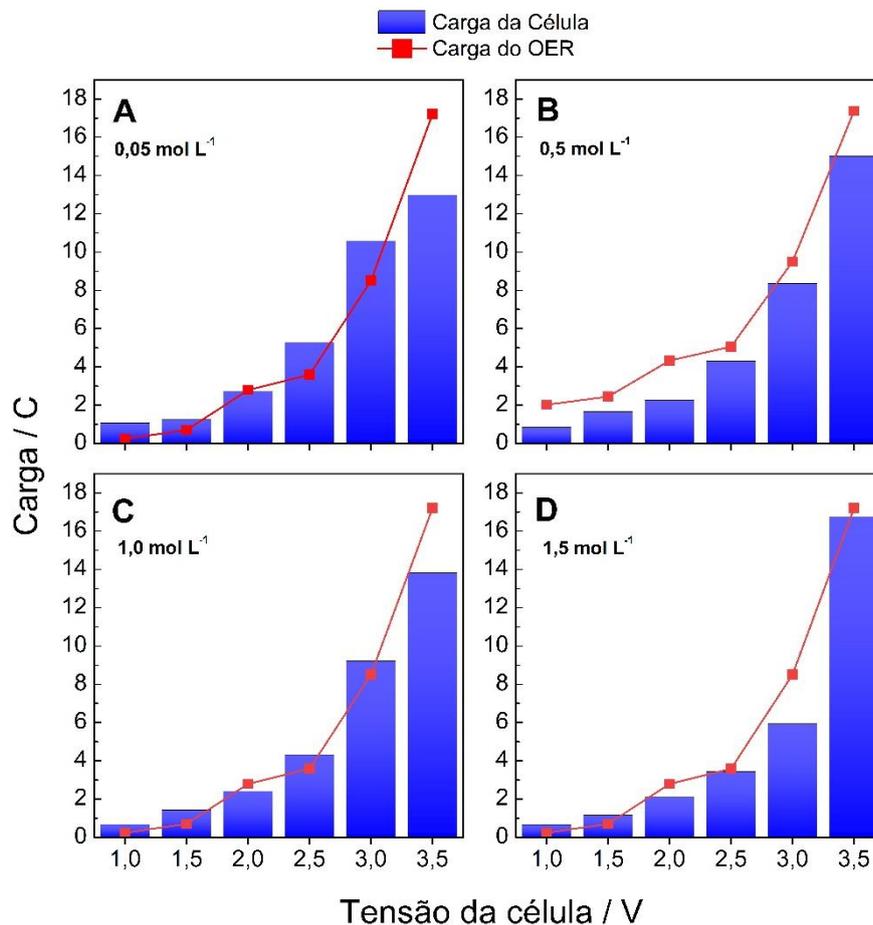


Fonte: A autora.

Em elevada tensão de célula (3,5 V), a maior carga é encontrada quando a concentração de glicerol é maior (**Figura 15**), e há uma maior contribuição do OER para a carga gerada (**Figura 16**), uma vez que altas concentrações de glicerol são deletérias para o GEOR, favorecendo o OER.



Figura 16. Cargas geradas durante experimentos de eletrólise em função da voltagem da célula na presença (em azul) e ausência (em vermelho) de glicerol.



Fonte: A autora.

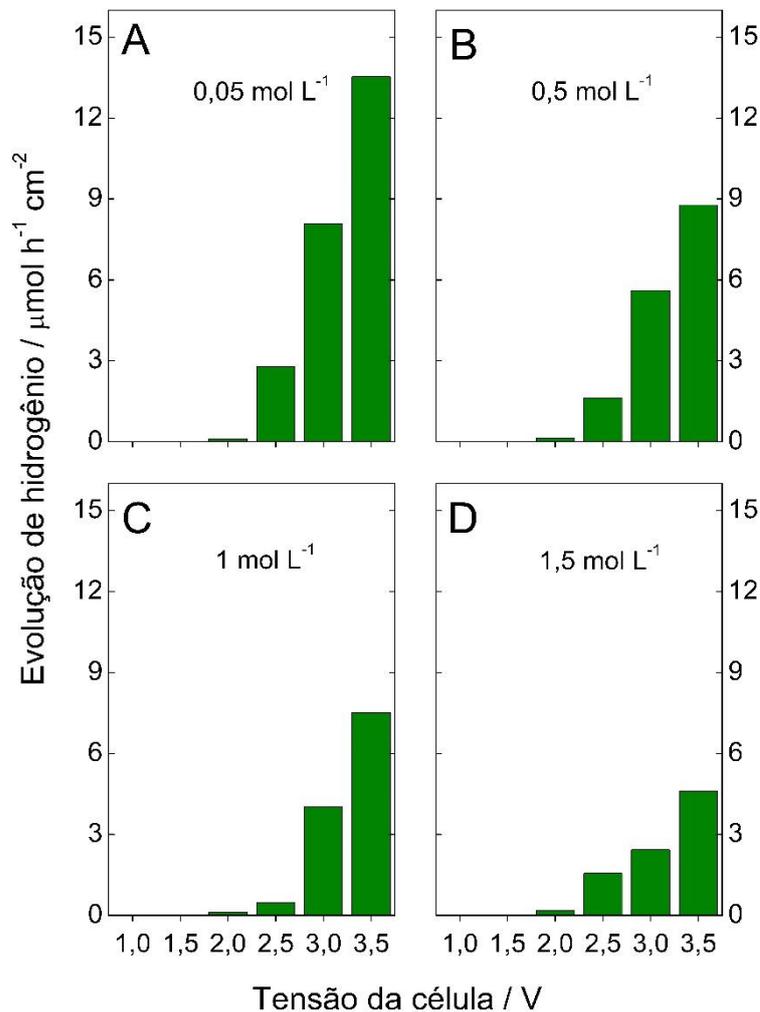
4.6 Produção de hidrogênio no cátodo

Após a análise dos produtos líquidos produzidos no lado do ânodo, analisamos a produção de hidrogênio (HER) no lado do cátodo. A **Figura 17** mostra a quantidade relativa de evolução de H₂ após 30 min de polarização a 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5 V. A quantidade de H₂ detectada varia com o potencial aplicado e concentração do anólito, decrescendo com o aumento da concentração de glicerol e aumentando conforme o aumento do potencial. Dessa forma, observa-se que a



quantidade de H_2 produzida em 30 minutos é insignificante abaixo de 2,0 V. Com o aumento do potencial aplicado, a produção de H_2 aumenta exponencialmente (**Figura 17a-d**).

Figura 17. Quantidade de H_2 produzida no cátodo, identificada por cromatografia gasosa para diferentes concentrações de glicerol em meio alcalino – indicadas na Figura – após 30 minutos de eletrólise nos potenciais 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5V.



Fonte: A autora.

Desse modo, como resultado dos elétrons coletados dos compostos mais oxidados em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, a maior produção de H_2 ocorre em 3,5 V nesta concentração, com máximo de $\sim 13,5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (**Figura 17a**). A produção de H_2 diminui de $0,05$ para $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. O aumento da tensão aplicada na célula acarreta



maior corrente produzida e quantidade de compostos carbonílicos oxidados, conforme mostram os resultados anteriores, gerando uma maior produção de hidrogênio no cátodo.

A diminuição na produção de H_2 com o aumento da concentração está associado à eletro-oxidação de glicerol no lado do ânodo. Para menores concentrações (**Figura 17a-b**), a reação anódica leva a compostos mais oxidados, como formato, aumentando a corrente em todo o circuito e, conseqüentemente, a produção de hidrogênio no cátodo. Por outro lado, concentrações mais altas de glicerol levam a compostos menos oxidados, como o glicerato (**Figura 13**), envolvendo menos elétrons, e menos H_2 produzido correspondentemente (**Figura 17c-d**).

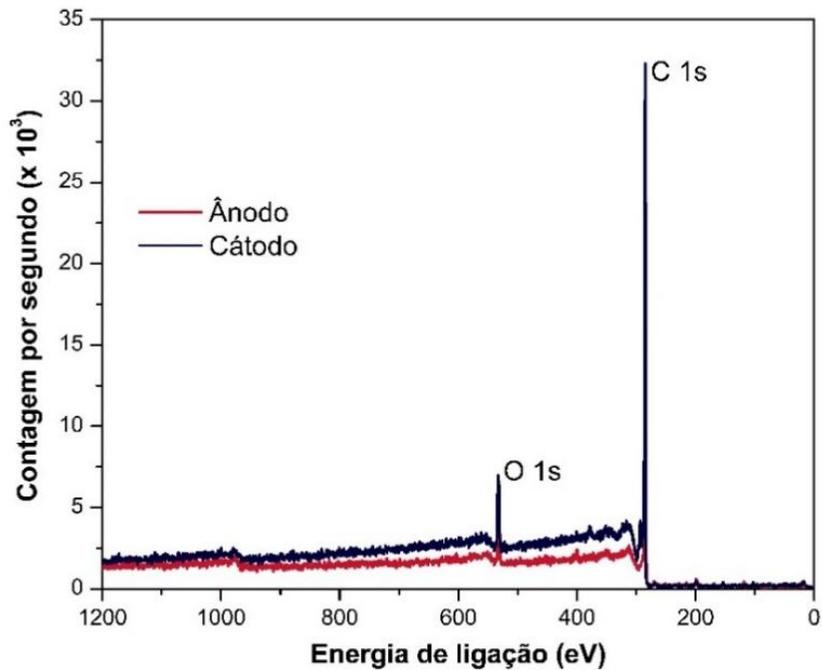
4.7 Impactos nos eletrodos

Após verificarmos que o eletrodo de grafite pode induzir GEOR e HER no dispositivo, investigamos o impacto das reações de superfície sobre a estabilidade do eletrodo. O ânodo de grafite aparenta ser estável para a janela de potencial utilizada, mas ele pode ser oxidado em pequenas quantidades de CO_2 e convertido quimicamente em CO_3^{2-} [2,41]. Desse modo, utilizamos espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para a análise da composição de superfície dos eletrodos após o processo de eletrólise.

Na **Figura 18** nós observamos dois picos principais nos espectros obtidos para as amostras do ânodo e do cátodo. O primeiro e de menor intensidade, próximo a 532 eV, é associado à O 1s. O pico de maior intensidade, próximo a 248 eV, é atribuído à C 1s. Não havendo outros sinais consideráveis, podemos afirmar que não há indícios de contaminantes significativos e detectáveis na análise da composição dos eletrodos utilizados. A concentração de oxigênio observada pode estar associada à oxidação natural da superfície de grafite no ar [39] e a espécies adventícias, como carbonatos, óxidos e água adsorvida [40]. A concentração atômica percentual obtida para o oxigênio representa cerca de 9% da composição da superfície em estudo contra ~91% de carbono (**Tabela 4**).



Figura 18. Espectros de XPS obtidos para a análise de superfície do ânodo e cátodo de grafite após 30 minutos de eletrólise.

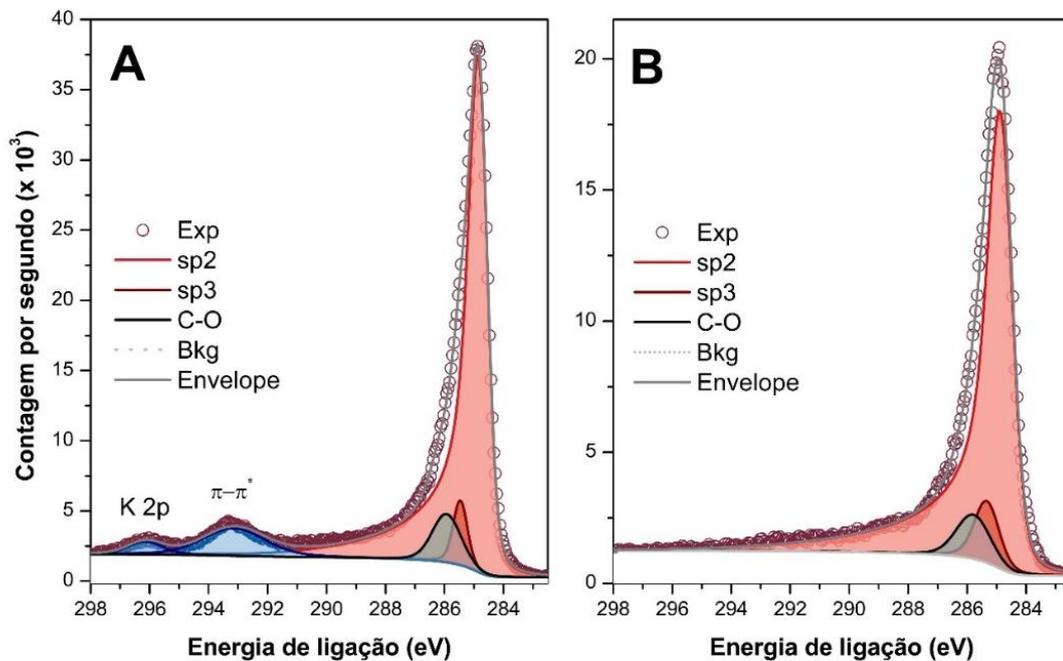


Fonte: A autora.

As **Figuras 19a** e **19b** mostram os espectros C 1s em alta resolução do cátodo e do ânodo de grafite. O pico foi deconvoluído em três funções localizadas em $\sim 284,8$ eV (característico da ligação sp² de amostras gráficas), $\sim 285,4$ eV (característico da ligação sp³), e ~ 286 eV (esperado para C–O, consistente com a presença dos sinais de oxigênio). O grafite catódico apresenta pequenos picos no intervalo de 293-296 eV, conforme mostra a **Figura 19a**. Estes sinais são comumente atribuídos à excitação da transição $\pi-\pi^*$ satélite [38], que, por sua vez, pode ser sobreposto com o pico K 2p_{3/2} do potássio



Figura 19. (A) Espectro C 1s em alta resolução para o cátodo e (B) ânodo de grafite após 30 minutos de eletrólise.



Fonte: A autora.

O sinal satélite $\pi-\pi^*$ é esperado para uma energia de ligação menor, em aproximadamente ~ 6 eV acima do pico principal. Na **Figura 19a**, dois picos bem definidos com separação de energia de $\sim 2,8$ eV são observados – separação esperada para a componente K 2p. Desse modo, assumimos a deposição de íons de potássio do eletrólito KOH na superfície do cátodo. Esses picos de satélite não foram observados para a grafite anódica (**Figura 19b**).

As amostras de grafite para ânodo e cátodo apresentaram contribuições aproximadas de C-O (7,5-8,1%), mas teores de ligações de carbono sp2 e sp3 ligeiramente distintos, evidenciando diferentes composições químicas superficiais entre os eletrodos, conforme expõe a **Tabela 3**. Dessa forma, o ânodo apresenta uma contribuição superficial de oxigênio ligeiramente superior ao cátodo (9,9-8,4%), que pode ser atribuído aos processos anódicos de oxidação. Os resultados expostos demonstram que os eletrodos de grafite podem ser utilizados como catalisadores estáveis, em ambos os lados de um eletrolisador.



Tabela 3. Parâmetros dos componentes de pico XPS.

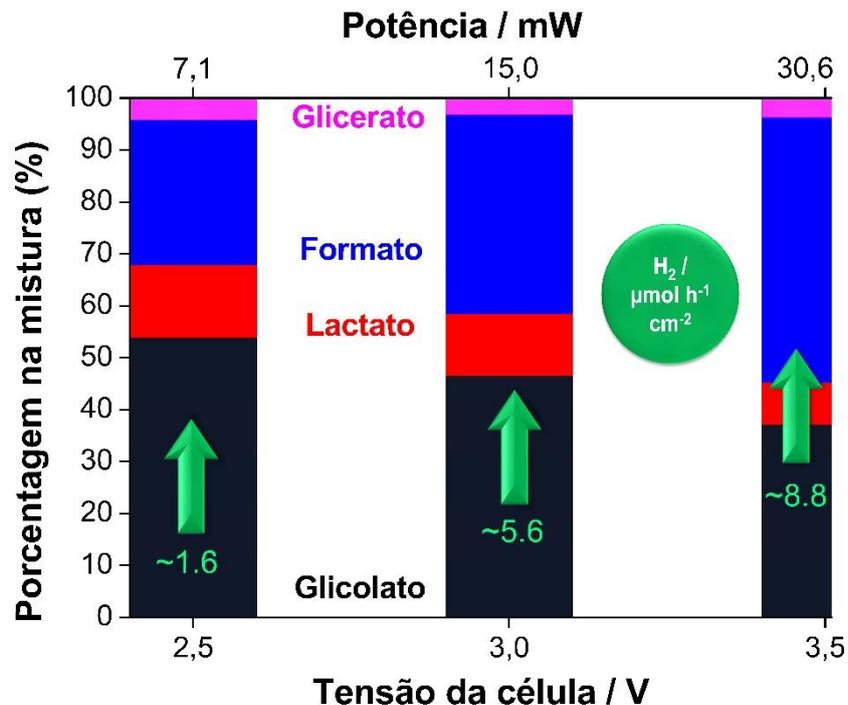
Amostra	Região	Component	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (%)	Total (%)
Grafite (ânodo)	C1s	sp2	284,8	0,99	84,6	91,1
		sp3	285,3	1,00	7,9	
		C-O	285,8	1,36	7,5	
	O1s	#1	531,8	2,54	73,4	9,9
		#2	531,2	1,78	26,6	
Grafite (cátodo)	C1s	sp2	284,8	0,76	86,2	91,6
		sp3	285,5	0,58	5,7	
		C-O	285,9	1,14	8,1	
	O1s	#1	532,3	2,74	82,4	8,4
		#2	531,2	1,76	17,6	

4.8 Correlação potência aplicada com os produtos de eletrólise

Após a compreensão do comportamento dos eletrodos de grafite na reação acoplada, podemos projetar algumas perspectivas de aplicação teórica. Os produtos carbonílicos e o gás H_2 produzidos no ânodo e no cátodo, respectivamente, podem ser ajustados de acordo com a tensão aplicada à célula. A **Figura 20** ilustra a composição da mistura e a produção paralela de H_2 para diferentes tensões aplicadas quando se utiliza $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, conduzindo à diferentes potências. Aqui, a composição percentual considera a soma dos produtos como o total (excluindo-se o glicerol não convertido), e a potência é calculada como a tensão da célula multiplicada pela corrente média durante 30 min. Fornecendo $7,1 \text{ mW}$ ao eletrolisador, a mistura no anólito contém principalmente glicolato ($\sim 54\%$), seguido por formato ($\sim 28\%$), lactato ($\sim 14\%$), glicerato ($\sim 4\%$) e $\sim 1,6 \mu\text{mol. h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ de H_2 no lado do cátodo.



Figura 20. Composição percentual relativa da mistura final no anólito ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) após 30 minutos de eletrólise em diferentes potenciais. A figura apresenta a potência fornecida e a produção concomitante de H_2 (em verde) no lado do cátodo.



Fonte: A autora.

Quando 30,6 mW são fornecidos, a composição é alterada para 51% de formato, 37% de glicolato, 8% de lactato, 4% de glicerato no ânodo e $\sim 8,8 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H_2 no lado do cátodo. Maior quantidade de produção de H_2 pode ser obtida ao trocar a concentração do anólito para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. Os resultados aqui expostos mostram que a produção de compostos carbonílicos – com preços de mercado mais elevados que o glicerol – e a produção de hidrogênio são acessíveis utilizando grafite comercial, produto barato e amplamente disponível. Fontes de energia sustentáveis, como painéis fotovoltaicos, podem fornecer maior energia aplicada ao sistema, tornando esta uma alternativa sustentável para a eletro-oxidação de glicerol. Finalmente, este estudo prova que coletores de corrente a base de grafite podem participar das reações eletroquímicas caso tenham acesso aos eletrólitos.



5. Conclusões

Neste trabalho, foi produzido um eletrolisador tipo-H escalável e de baixo custo, equipado com grafite puro como ânodo e cátodo. Os experimentos de meia célula demonstraram que, utilizando grafite como catalisador, é possível realizar a eletro-oxidação de glicerol no ânodo simultaneamente à produção de H_2 no cátodo, em potenciais superiores a 1,7 V. Aumentar a concentração de glicerol de 0,05 para 1,5 mol L^{-1} diminui a densidade de corrente, sugerindo a competição entre o GEOR e o OER. Mas ainda que a cinética do OER seja mais rápida que a do GEOR, o potencial de início do GEOR é menor; dessa forma, menos energia é gasta para que a reação se inicie.

Comparando os resultados obtidos para diferentes concentrações, obtivemos diferentes misturas de produtos no anólito. O eletrolisador produz formato, glicolato, glicerato e lactato no ânodo e H_2 no cátodo. O aumento na concentração leva a compostos menos oxidados, como o glicolato, enquanto baixas concentrações levam a compostos mais oxidados, como o formato. O aumento na voltagem da célula leva a compostos mais oxidados.

A produção de H_2 no cátodo apresenta maior desempenho para as menores concentrações e maiores potenciais aplicados, uma vez que depende da quantidade de elétrons coletados no ânodo e, por consequência, da corrente que circula no circuito. Desse modo, baixas concentrações de glicerol produzem maiores quantidades de H_2 , com máximo de 3,5 V para 0,05 mol L^{-1} . Estes resultados demonstram que o grafite, um material de baixo custo, simples e amplamente disponível, pode ser utilizado para a eletrólise de glicerol em produtos de valor agregado, com produção paralela de H_2 . Adicionalmente, este trabalho mostra, de forma inédita, que coletores de corrente de grafite utilizados em eletrolisadores, considerados materiais inertes, podem participar das reações em superfície caso seja acessado pelo eletrólito.



6. Referências bibliográficas

- [1] Martins, C. A.; Fernández, P. S.; Camara, G. A. Alternative Uses for Biodiesel Byproduct: Glycerol as Source of Energy and High Valuable Chemicals. In *Increased Biodiesel Efficiency; Green Energy and Technology*; Springer, Cham, **2018**; pp 159–186. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73552-8_7.
- [2] Guima, K.-E.; L. Coelho, P.-H.; G. Trindade, M. A.; Alves Martins, C. 3D-Printed Glycerol Microfluidic Fuel Cell. *Lab on a Chip* **2020**, *20* (12), 2057–2061. <https://doi.org/10.1039/D0LC00351D>.
- [3] Martins, C. A.; Ibrahim, O. A.; Pei, P.; Kjeang, E. Towards a Fuel-Flexible Direct Alcohol Microfluidic Fuel Cell with Flow-through Porous Electrodes: Assessment of Methanol, Ethylene Glycol and Glycerol Fuels. *Electrochimica Acta* **2018**, *271*, 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.197>.
- [4] Martins, C. A.; Ibrahim, O. A.; Pei, P.; Kjeang, E. In Situ Decoration of Metallic Catalysts in Flow-through Electrodes: Application of Fe/Pt/C for Glycerol Oxidation in a Microfluidic Fuel Cell. *Electrochimica Acta* **2019**, *305*, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.018>.
- [5] Thia, L.; Xie, M.; Liu, Z.; Ge, X.; Lu, Y.; Fong, W. E.; Wang, X. Copper-Modified Gold Nanoparticles as Highly Selective Catalysts for Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Solution. *ChemCatChem* **2016**, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600725>.
- [6] Zhang, J.; Shen, Y.; Li, H. Electrolysis of Glycerol by Non-Noble Metal Hydroxides and Oxides. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00590>.
- [7] Houache, M. S. E.; Hughes, K.; Baranova, E. A. Study on Catalyst Selection for Electrochemical Valorization of Glycerol. *Sustainable Energy Fuels* **2019**. <https://doi.org/10.1039/C9SE00108E>.
- [8] Guima, K.-E.; Alencar, L. M.; da Silva, G. C.; Trindade, M. A. G.; Martins, C. A. 3D-Printed Electrolyzer for the Conversion of Glycerol into Tartronate on Pd Nanocubes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03490>.
- [9] Alencar, L. M.; Martins, C. A. Decorating Pt/C Nanoparticles with Ru by Wall-Jet Configuration: The Role of Coverage Degree on the Catalyst Activity for Glycerol Electrooxidation. *Electroanalysis* **2018**, *30* (9), 2167. <https://doi.org/10.1002/elan.201800307>.
- [10] de Souza, M. B. C.; Guima, K.-E.; Fernández, P. S.; Martins, C. A. Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: In Situ and In Operando Bi-Modified Pt Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c04313>.



- [11] Pan, Z. F.; Chen, R.; An, L.; Li, Y. S. Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells for Cogeneration of Electricity and Valuable Chemicals. *Journal of Power Sources* **2017**, *365*, 430–445. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.013>.
- [12] Xin, L.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Li, W. Simultaneous Generation of Mesoxalic Acid and Electricity from Glycerol on a Gold Anode Catalyst in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *ChemCatChem* **2012**, *4* (8), 1105–1114. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200017>.
- [13] Tuleushova, N.; Holade, Y.; Cornu, D.; Tingry, S. Glycerol Electro-Reforming in Alkaline Electrolysis Cells for the Simultaneous Production of Value-Added Chemicals and Pure Hydrogen – Mini-Review. *Electrochemical Science Advances* *n/a* (n/a), e2100174. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100174>.
- [14] Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem* **2012**, *5* (11), 2106–2124. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>.
- [15] Gördesel Yıldız, M.; Yörük, Ö.; Uysal, D.; Doğan, Ö. M.; Uysal, B. Z. Parametric Study on Electrochemical Reforming of Glycerol for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (95), 40196–40203. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.027>.
- [16] Ma, G.; Yang, N.; Zhou, G.; Wang, X. The Electrochemical Reforming of Glycerol at Pd Nanocrystals Modified Ultrathin NiO Nanoplates Hybrids: An Efficient System for Glyceraldehyde and Hydrogen Coproduction. *Nano Res.* **2022**, *15* (3), 1934–1941. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3829-6>.
- [17] Xavier, F. F. S.; Cunha, A. C.; Napporn, T. W.; Olivi, P. Replacing Oxygen Evolution Reaction by Glycerol Electrooxidation on Rh Modified Ni(OH)₂/C for Energy-Efficient Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, S0360319923020979. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.267>.
- [18] Yu, H.; Wang, W.; Mao, Q.; Deng, K.; Wang, Z.; Xu, Y.; Li, X.; Wang, H.; Wang, L. Pt Single Atom Captured by Oxygen Vacancy-Rich NiCo Layered Double Hydroxides for Coupling Hydrogen Evolution with Selective Oxidation of Glycerol to Formate. *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, *330*, 122617. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122617>.
- [19] Morales, D. M.; Jambrec, D.; Kazakova, M. A.; Braun, M.; Sikdar, N.; Koul, A.; Brix, A. C.; Seisel, S.; Andronesco, C.; Schuhmann, W. Electrocatalytic Conversion of Glycerol to Oxalate on Ni Oxide Nanoparticles-Modified Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2022**, *12* (2), 982–992. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04150>.



- [20] Zhou, H.; Ren, Y.; Yao, B.; Li, Z.; Xu, M.; Ma, L.; Kong, X.; Zheng, L.; Shao, M.; Duan, H. Scalable Electrosynthesis of Commodity Chemicals from Biomass by Suppressing Non-Faradaic Transformations. *Nat Commun* **2023**, *14* (1), 5621. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41497-y>.
- [21] Low, F. W.; Lai, C. W.; Abd Hamid, S. B. Easy Preparation of Ultrathin Reduced Graphene Oxide Sheets at a High Stirring Speed. *Ceramics International* **2015**, *41* (4), 5798–5806. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.008>.
- [22] Gomes, J. F.; Martins, C. A.; Giz, M. J.; Tremiliosi-Filho, G.; Camara, G. A. Insights into the Adsorption and Electro-Oxidation of Glycerol: Self-Inhibition and Concentration Effects. *Journal of Catalysis* **2013**, *301*, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.007>.
- [23] Li, Y.; Wei, X.; Chen, L.; Shi, J.; He, M. Nickel-Molybdenum Nitride Nanoplate Electrocatalysts for Concurrent Electrolytic Hydrogen and Formate Productions. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 5335. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13375-z>.
- [24] De Souza, M. B. C.; Vicente, R. A.; Yukuhiro, V. Y.; V. M. T. Pires, C. T. G.; Cheuquepán, W.; Bott-Neto, J. L.; Solla-Gullón, J.; Fernández, P. S. Bi-Modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Solution: Effects on Activity and Selectivity. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>.
- [25] Lima, C. C.; Rodrigues, M. V. F.; Neto, A. F. M.; Zanata, C. R.; Pires, C. T. G. V. M. T.; Costa, L. S.; Solla-Gullón, J.; Fernández, P. S. Highly Active Ag/C Nanoparticles Containing Ultra-Low Quantities of Sub-Surface Pt for the Electrooxidation of Glycerol in Alkaline Media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 119369. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119369>.
- [26] Soffiati, G.; Bott-Neto, J. L.; Yukuhiro, V. Y.; Pires, C. T. G. V. M. T.; Lima, C. C.; Zanata, C. R.; Birdja, Y. Y.; Koper, M. T. M.; San-Miguel, M. A.; Fernández, P. S. Electrooxidation of C4 Polyols on Platinum Single-Crystals: A Computational and Electrochemical Study. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (27), 14745–14751. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05017>.
- [27] Soffiati, G.; Yukuhiro, V. Y.; Raju, S. P.; De Souza, M. B. C.; Marquezini, L.; da Silva, E. Z.; Fernández, P. S.; San-Miguel, M. A. Electro-Oxidation of Polyols on Bi-Modified Pt in Acidic Media (HClO₄). Understanding Activity and Selectivity Trends. *ChemCatChem* **2023**, *15* (9), e202300252. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300252>.
- [28] Yi, Y.; Weinberg, G.; Prenzel, M.; Greiner, M.; Heumann, S.; Becker, S.; Schlögl, R. Electrochemical Corrosion of a Glassy Carbon Electrode. *Catalysis Today* **2017**, *295*, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013>.



- [29] Xie, J.; Zhang, C.; Waite, T. D. Hydroxyl Radicals in Anodic Oxidation Systems: Generation, Identification and Quantification. *Water Research* **2022**, *217*, 118425. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118425>.
- [30] Periyasamy, S.; Muthuchamy, M. Electrochemical Oxidation of Paracetamol in Water by Graphite Anode: Effect of pH, Electrolyte Concentration and Current Density. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6* (6), 7358–7367. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.036>.
- [31] Yang, B.; Tang, J. Electrochemical Oxidation Treatment of Wastewater Using Activated Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science* **2018**, *13* (1), 1096–1104. <https://doi.org/10.20964/2018.01.78>.
- [32] Park, H.; Vecitis, C. D.; Hoffmann, M. R. Electrochemical Water Splitting Coupled with Organic Compound Oxidation: The Role of Active Chlorine Species. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7935–7945. <https://doi.org/10.1021/jp810331w>.
- [33] Perini, N.; Hessel, C.; Bott-Neto, J. L.; Pires, C. T. G. V. M. T.; Fernandez, P. S.; Sitta, E. Photoelectrochemical Oxidation of Glycerol on Hematite: Thermal Effects, in Situ FTIR and Long-Term HPLC Product Analysis. *J Solid State Electrochem* **2021**, *25* (3), 1101–1110. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04878-7>.
- [34] Da Silva, B. L.; Carminati, S. A.; Souza, M. B. C.; Soares, L. C.; Longo, C.; Fernández, P. S.; Nogueira, A. F. Photoelectrochemical Conversion of Glycerol Aqueous Solution to Value-Added Chemicals Using $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ as a Photoanode. *Sustainable Energy Fuels* **2023**, 10.1039.D3SE01045G. <https://doi.org/10.1039/D3SE01045G>.
- [35] Fernández, P. S.; Martins, C. A.; Martins, M. E.; Camara, G. A. Electrooxidation of Glycerol on Platinum Nanoparticles: Deciphering How the Position of Each Carbon Affects the Oxidation Pathways. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 686–691. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.032>.
- [36] Fernández, P. S.; Fernandes Gomes, J.; Angelucci, C. A.; Tereshchuk, P.; Martins, C. A.; Camara, G. A.; Martins, M. E.; Da Silva, J. L. F.; Tremiliosi-Filho, G. Establishing a Link between Well-Ordered Pt(100) Surfaces and Real Systems: How Do Random Superficial Defects Influence the Electro-Oxidation of Glycerol? *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 4227–4236. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00451>.
- [37] Fernández, P. S.; Martins, M. E.; Martins, C. A.; Camara, G. A. The Electro-Oxidation of Isotopically Labeled Glycerol on Platinum: New Information on C–C Bond Cleavage and CO_2 Production. *Electrochemistry Communications* **2012**, *15* (1), 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.013>.



- [38] Amaral, M. M.; Yukuhiro, V. Y.; Vicentini, R.; Peterlevitz, A. C.; Da Silva, L. M.; Fernandez, P.; Zanin, H. Direct Observation of the CO₂ Formation and C–H Consumption of Carbon Electrode in an Aqueous Neutral Electrolyte Supercapacitor by in-Situ FTIR and Raman. *Journal of Energy Chemistry* **2022**, *71*, 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.020>.
- [39] Zou, Y.; Walton, A. S.; Kinloch, I. A.; Dryfe, R. A. W. Investigation of the Differential Capacitance of Highly Ordered Pyrolytic Graphite as a Model Material of Graphene. *Langmuir* **2016**, *32* (44), 11448–11455. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02910>.
- [40] Theodosiou, A.; Spencer, B. F.; Counsell, J.; Jones, A. N. An XPS/UPS Study of the Surface/near-Surface Bonding in Nuclear Grade Graphites: A Comparison of Monatomic and Cluster Depth-Profiling Techniques. *Applied Surface Science* **2020**, *508*, 144764. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144764>.
- [41] WU, Jianxiang; YANG, Xuejing; GONG, Ming. Recent advances in glycerol valorization via electrooxidation: Catalyst, mechanism and device. *Chinese Journal of Catalysis*, [s. l.], v. 43, p. 2966-2986, 2022. DOI [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64121-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64121-4).
- [42] Pasha, M.K., et al. An overview to process design, simulation and sustainability evaluation of biodiesel production. *Biotechnol Biofuels* *14*, p. 129, **2021**.
- [43] CHONG, CHI CHENG et al. A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. *Environmental Technology & Innovation*, *19*, p. 100859, **2020**.
- [44] BRAUN, Michael; SANTANA, Cássia S.; GARCIA, Amanda C.; ANDRONESCU, Corina. From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* *41*, **2023**
- [45] MS, Yazici; KRASSOWSKI, D.; PRAKASHB, J. Flexible graphite as battery anode and current collector. *Journal of Power Sources*, *141*, p. 171-176, 2005.