

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS LAGOA DO SINO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

**SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL VISANDO GERAÇÃO DE ENERGIA LIMPA**

ANTONIO CARLOS MARANGHETTI FILHO
MÔNICA HELENA MARCON TEIXEIRA ASSUMPÇÃO

BURI/SP
2022

ANTONIO CARLOS MARANGHETTI FILHO

**SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL VISANDO GERAÇÃO DE ENERGIA LIMPA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Centro de Ciências da
Natureza da Universidade Federal de
São Carlos para obtenção do Título de
bacharel em Engenharia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Helena
Marcon Teixeira Assumpção

BURI/SP

2022

Maranghetti Filho, Antonio Carlos

Síntese de eletrocatalisadores para células a combustível
visando geração de energia limpa / Antonio Carlos
Maranghetti Filho -- 2022.
43f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos,
campus Lagoa do Sino, Buri

Orientador (a): Mônica Helena Marcon Teixeira
Assumpção

Banca Examinadora: Júlio César Martins da Silva,
Fernando Campanhã Vicentini

Bibliografia

1. Energia limpa. 2. Células a combustível. 3.
Eletrocatalisadores. I. Maranghetti Filho, Antonio
Carlos. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Folha de Aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Antonio Carlos Maranghetti Filho, realizada em 26/09/2022:

Profa. Dra. Mônica Helena Marcon Teixeira Assumpção – Orientadora
Centro de Ciências da Natureza – UFSCar – Campus Lagoa do Sino.

Prof. Dr. Júlio César Martins da Silva
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Fernando Campanhã Vicentini
Centro de Ciências da Natureza – UFSCar – Campus Lagoa do Sino.

AGRADECIMENTO

Agradeço à minha família, que sempre foi base e ninho, onde posso repousar sempre que preciso.

Aos meus colegas de curso e corpo docente que me ajudaram a compreender melhor a pluralidade da universidade pública.

Um agradecimento muito especial à Professora Doutora Mônica Helena Marcon Teixeira Assumpção, pela dedicação e suporte em cada passo que dei para este presente trabalho, desde a minha Iniciação Científica.

Aos Doutores Fernando Campanhã Vicentini, Julio César Martins da Silva, Júlio Nandenha, Almir Oliveira Neto, e a Mestra Sinara Oliveira Dal Farra que me auxiliaram em laboratório e dispuseram de seu tempo para me aconselhar e ajudar em minha pesquisa.

Gostaria de agradecer à Universidade Federal de São Carlos *Campus* Lagoa do Sino, e tudo que ela representa na minha formação.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica que representou os primeiros passos deste trabalho.

Ao Politecnico di Milano, pelo tempo que pude passar estudando fora, e me conhecer melhor.

Ao Centro de Células à Combustível e Hidrogênio (CCCH), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), onde realizei diversos ensaios e tive o contato mais próximo à pesquisa durante toda minha graduação.

“Ambiente limpo não é o que mais se limpa, mas o que menos se suja”.

Chico Xavier

SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL VISANDO GERAÇÃO DE ENERGIA LIMPA

ANTONIO CARLOS MARANGHETTI FILHO

RESUMO

O crescimento populacional ocasiona o aumento na demanda de energia. Cada vez mais, as matrizes energéticas mundiais têm adotado fontes limpas de energia, um exemplo é a energia elétrica produzida a partir de células a combustível. Este estudo traz uma breve discussão sobre a forma como estes dispositivos eletroquímicos operam, e apresenta o estudo da síntese e aplicação de catalisadores baseados em paládio que favorecem as reações anódicas em células a combustível as quais convertem energia química em energia elétrica. Para tanto, foram desenvolvidas nanopartículas baseadas em paládio e ródio em diferentes proporções atômicas, pelo método de redução por borohidreto de sódio. A composição em massa de metal desses materiais foi fixada em 20%, sendo o carbono Vulcan XC72 usado como suporte. Para a caracterização dos materiais preparados foram realizados ensaios físico e químicos, tais como: difratometrias de raios-X (DRX), cronoamperometrias (CA), voltametrias cíclicas (VC), além de ensaios em célula a combustível. Embora os ensaios eletroquímicos (VC e CA) indicaram melhores resultados para os materiais PdRh (50:50), o PdRh/C na proporção atômica 90:10 apresentou melhores valores de densidade máxima de potência (DMP), $20,6 \text{ mW cm}^{-2}$, o que indica boa sinergia entre os materiais pelo caráter oxofílico do Rh e capacidade de dessorver espécies H_{ad} que se acumulam no catalisador e diminuem a eficiência de oxidação do combustível.

Palavras Chave: Energia limpa, célula a combustível, eletrocatalisadores de Pd, formiato.

FUEL CELL ELECTROCATALYSTS SYNTHESIS AIMING CLEAN ENERGY GENERATION

ANTONIO CARLOS MARANGHETTI FILHO

ABSTRACT

Population growth causes an increase in energy demand. Gradually more the world's energy matrices have adopted clean sources of energy, an example is the electrical energy produced from fuel cells. This study brings a brief discussion about how these electrochemical devices operate and aimed the study of the synthesis and application of palladium-based catalysts that favor anodic reactions in fuel cells which convert chemical energy into electrical energy. Therefore, palladium and rhodium-based nanoparticles were developed in different atomic proportions, by the sodium borohydride reduction method. The metal mass composition of these materials was set at 20%, with Vulcan XC72 carbon used as a support. For the characterization of the prepared materials, physical and chemical tests were carried out, such as: X-ray diffraction (XRD), chronoamperometry (CA), cyclic voltammetry (CV), in addition to fuel cell tests. Although the electrochemical tests (CA and CV) indicated better results for the PdRh materials (50:50), the PdRh/C in the 90:10 atomic ratio showed better values of maximum power density (MPD), 20.6 mW cm^{-2} , which indicates good synergy between the materials due to the oxophilic character of Rh and the ability to desorb H_{ad} species that accumulate in the catalyst and decrease the fuel oxidation efficiency.

Keywords: Clean energy, fuel cell, Pd electrocatalysts, formate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética brasileira por fonte.....	19
Figura 2. Funcionamento de uma célula a combustível.....	20
Figura 3. Difratoogramas de raios-X dos diferentes materiais analisados: Pd/C, PdRh/C (90:10), PdRh/C (70:30) PdRh/C (50:50).....	31
Figura 4. Voltametrias cíclicas em meio de KOH 2,0 mol L ⁻¹ para os materiais de Pd/C e PdRh/C. Velocidade de varredura = 10 mV s ⁻¹	32
Figura 5. Voltametrias cíclicas em meio de KOH 2,0 mol L ⁻¹ e formiato de potássio 0,02 mol L ⁻¹ para os materiais de Pd/C e PdRh/C. Velocidade de varredura = 10 mV s ⁻¹	33
Figura 6. Cronoamperometria em meio de KOH 2,0 mol L ⁻¹ e formiato de potássio 0,02 mol L ⁻¹ para os materiais de Pd/C e PdRh/C.....	34
Figura 7. Curvas de polarização e de densidade de potência usando célula unitária de 5 cm ² à 60 °C, NaOH 2,0 mol L ⁻¹ + HCOONa 1,0 mol L ⁻¹ para os diferentes materiais de Pd/C e PdRh/C analisados.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ranking de consumo de energia da América Latina.....	18
Tabela 2. Tamanho médio de cristalito para os diferentes materiais: Pd/C, PdRh/C e Rh/C.....	31
Tabela 3. Resultados obtidos da célula a combustível unitária.....	36

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação I. Oxidação do hidrogênio à prótons num eletrodo de difusão gasosa.....	21
Equação II. Redução de prótons e formação de água em eletrodo de difusão gasosa.....	21
Equação III. Reação global de uma célula a combustível.....	21
Equação IV. Reação em cadeia da oxidação anódica do formiato.....	22
Equação V. Reação do H_{ad} produzido pela oxidação eletrocatalítica de formiato por Pd.....	22
Equação VI. Reação do COO^-_{ad} produzido pela oxidação eletrocatalítica de formiato por Pd.....	22
Equação VII. Lei de Bragg.....	28
Equação VIII. Cálculo da distância interplanar.....	28
Equação IX. Equação de Scherrer.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Cronoamperometria (<i>Chornoamperometry, CA</i>)
DMP	Densidade máxima de potência (<i>Maximum power density, MPD</i>)
DRX	Difração de raios X (<i>X-ray diffraction</i>)
fcc	Estrutura cúbica de face centrada (<i>face-centered-cubic</i>)
FOR	Reação de oxidação do formiato (<i>formate oxidation reation</i>)
GEE	Gás de efeito estufa (<i>Greenhouse gas, GHG</i>)
MEA	Conjunto membrana-eletrodos (<i>Membrane electrodes assemblies</i>)
PCA	Potencial de circuito aberto (<i>Open circuit potential, OCP</i>)
PEMFC	Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (<i>Próton exchange membrane fuel cel</i>)
VC	Voltametria cíclica (<i>Cyclic voltametry, CV</i>)

LISTA DE SIGLAS

CCCH	Centro de Células a Combustível e Hidrogênio
BEM	Balanço Energético Mundial (World's Energy Balance, WEB)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (<i>International Panel on Climate Change</i> ,
MMA	Ministério do Meio Ambiente
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i> ,)

LISTA DE SÍMBOLOS

Au	Ouro
C	Carbono
C ₃ H ₈ O	Álcool isopropílico
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
COO ⁻ _{ad}	Carboxila adsorvido
Cu	Cobre
H _{ad}	Hidrogênio adsorvido
H ₂ O	Água
KOH	Hidróxido de potássio
KHCOO	Formiato de potássio
N ₂	Gás Nitrogênio
NaBH ₄	Borohidreto de Sódio
O ₂	Oxigênio
OH _{ad}	Hidroxila adsorvida
Pd	Paládio
Pd(NO ₃)•H ₂ O	Nitrato de Paládio
PdRh/C	Eletrocatalisador de paládio e ródio suportado em carbono
Pt	Platina
Rh	Ródio
<i>d</i>	Distância interplanar
<i>t</i>	Tamanho médio do cristalito
<i>β</i>	Largura da meia altura em radianos
<i>θ</i>	Ângulo de difração
<i>λ</i>	Comprimento de onda incidente

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.	JUSTIFICATIVA	25
4.	OBJETIVOS	26
4.1.	OBJETIVOS GERAIS	26
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
5.	METODOLOGIA	27
5.1.	PREPARO DOS MATERIAIS	27
5.2.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	27
5.3.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	28
5.4.	ENSAIOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	29
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

A energia, em suas várias formas, é importante para a manutenção da vida. Ao longo dos anos, esta escreveu história com humanidade, sob condições diferentes, conforme as gerações aprenderam a transformá-la e usá-la segundo suas demandas (EPE, s. d.). A energia elétrica, por exemplo, é tida como insumo essencial para a indústria em seus mais diversos campos de atuação, vista como fundamental para a produção industrial e, portanto, para o desenvolvimento econômico (GVes, 2016).

Uma avaliação histórica do consumo de energia mundial mostrou um crescimento muito significativo no século XX. Enquanto a população mundial cresceu aproximadamente 6 vezes, o consumo de energia expandiu 80 vezes. (Züttel, 2010).

As principais discussões internacionais que reconheceram a relação entre o consumo humano e um passivo ambiental que é capaz de influenciar mudanças climáticas têm início datado em 1979, durante a Primeira Conferência Mundial do Clima. Neste evento, ficou evidente a necessidade de colaboração internacional em traçar estratégias para compreender o sistema climático (WMO, 1979).

A evolução neste assunto como herança da Conferência Mundial do Clima permitiu a criação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*International Panel on Climate Change*, IPCC), como principal meio e ferramenta para entendimento e uso racional do sistema climático em escala Mundial (IPCC, 2010).

Cada vez mais empenhados na cooperação internacional, houve então a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (*United Nations Framework Convention on Climate Change*, UNFCCC) em 1992, que convergiu esforços das nações presentes para estabilização das concentrações de gases de efeito estufa (GEE) emitidos na atmosfera, em valores inferiores ao que se considerava perigosos para a alteração do clima através de atividades antropogênicas (UNITED NATIONS, 1992).

Santos et al. (2017) caracterizam o crescimento de serviços provenientes de energia concomitante à diminuição de emissão de gases de efeito estufa (GEE) como um desafio durante a promoção de políticas de energia sustentável. Isto, pois em 2005 foi implementado o Protocolo de Quioto (1997), o qual estabeleceu como meta a redução de emissões de GEE em tentativa de frear as mudanças climáticas (MMA, s. d.).

Seguindo esta lógica, é preciso compreender conceitos de energia a fim de se construir metas tangíveis para frear a interferência no sistema climático, e obter ferramentas de gestão integrada deste recurso. Para tanto, a energia pode ser categorizada em duas formas:

i) Energia Primária

Caracterizada segundo sua origem, providos pela natureza na sua forma direta, como é o caso de produtos energéticos como petróleo, gás natural, carvão mineral, resíduos vegetais e animais, energia solar, eólica, entre outras (BEM, 2021).

ii) Energia Secundária

De maneira análoga, é resultado de processamentos e centros de transformação de produtos energéticos, com a finalidade de servir setores de consumo, e eventualmente, outro centro de transformação (BEM, 2021).

Outra forma de qualificar a energia segundo sua fonte é com base na capacidade desta de estar disponível novamente em um curto prazo.

De modo claro e didático, fontes de energia convencionais, ou não-renováveis, são finitas ou esgotáveis considerando a capacidade natural de reposição e armazenamento. Deste modo, quanto mais utilizadas, menor o estoque disponível a curto e médio prazo. Exemplos claros são o petróleo, o carvão mineral, o gás natural e a energia nuclear, que são produtos energéticos originados sob condições específicas de temperatura e pressão durante milhares de anos. (EPE, s.d.)

Assim, as energias renováveis podem ser compreendidas como fontes disponíveis na natureza com potencial de regeneração contínua, espontaneamente, independente da intervenção humana e em quantidades inesgotáveis. Os exemplos mais comuns são o Sol, a força dos ventos e das águas, e o calor presente na terra. (Enel, s.d.)

Uma vez que estes conceitos foram explorados, tem-se a Tabela 1, construído pelo Balanço Energético Mundial, BEM (*World Energy Balances, WEB*), e que indica os maiores consumidores de energia na América Latina em diversas fontes:

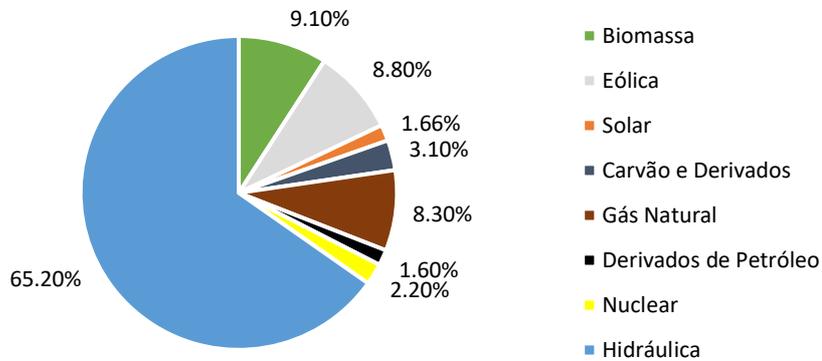
Tabela 1. Ranking de consumo de energia da América Latina.

	Total	Carvão	Gás Natural	Nuclear	Hidroelétrica	Eólica, Solar, etc.	Biocombustíveis e resíduos	Petróleo
	TJ	TJ	TJ	TJ	TJ	TJ	TJ	TJ
Total América Central e do Sul	27.022.412	1.355.678	5.810.163	268.440	2.495.677	557.469	5.907.582	10.626.053
Brasil	12.255.107	648.095	1.333.401	175.951	1.432.357	265.552	3.915.319	4.391.065
Argentina	3.326.085	30.222	1.789.514	92.489	99.034	20.868	165.184	1.090.302
Colombia	1.844.236	200.528	500.934		196.537	721	221.728	722.665
Chile	1.731.560	344.480	220.485		80.917	50.926	342.567	692.184
Venezuela	1.386.298	1.827	630.723		178.692	348	14.052	563.787

WEB, 2021(Adaptado).

O Brasil lidera o ranking geral de consumo, mas a matriz energética do Brasil é diversificada e para matéria de comparação, é importante observar o espaço que cada uma destas fontes ocupa na produção geral do país, como é ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Matriz energética brasileira por fonte.



BEM, 2021 (Adaptado).

Sob esta ótica, a Figura 1 permite observar que o Brasil dispõe de uma matriz elétrica majoritariamente renovável, uma vez que a oferta interna resulta em 84,8% composta de fontes renováveis, seja por produção nacional, ou resultado de exportações. Destas, fica evidente que a fonte mais relevante é a hídrica, a qual representa 65,20% da demanda interna (BEM, 2020).

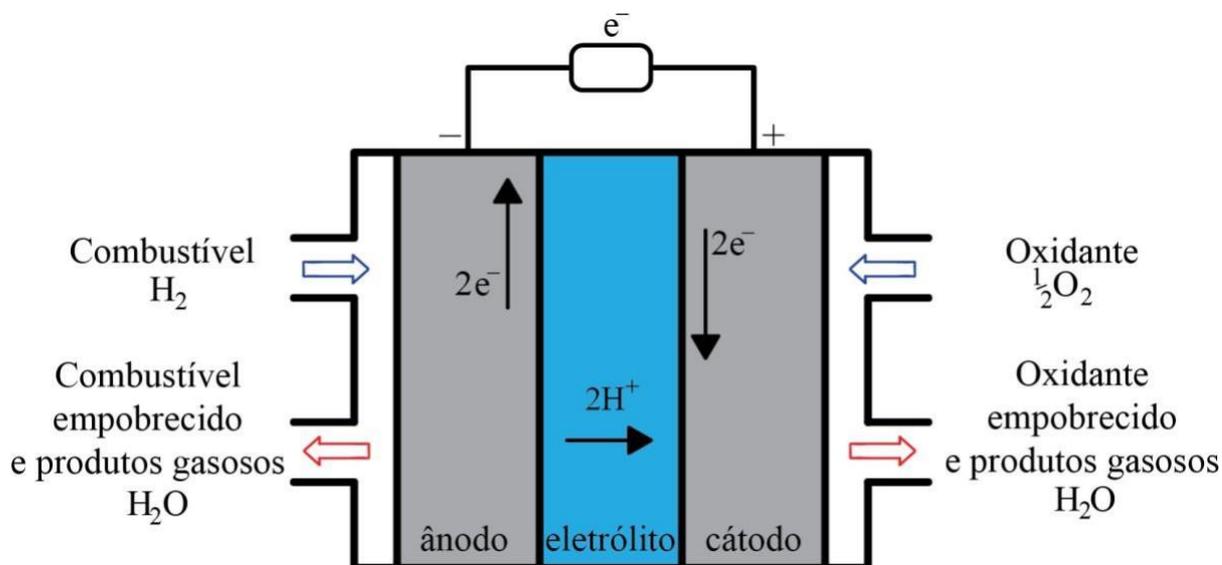
Nesse sentido, na busca de se reduzir o consumo de fontes não renováveis de energia surgem outras propostas, como é o caso das células a combustível: dispositivos dotados de mecanismos capazes de converter energia química em energia elétrica (WENDT et al., 2002).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As células a combustível, como ilustrada pela Figura 2, constituem sistemas eletroquímicos e são executados a partir de ao menos dois condutores eletrônicos, denominados eletrodos, bem como um condutor iônico, conhecido como eletrólito (Copel, 2016).

Os eletrodos compreendem um cátodo, no qual ocorre a reação de redução do oxigênio, e um ânodo, no qual ocorre a reação de oxidação do combustível. Além destas reações, tem-se a importância do eletrólito no processo global em transportar carga elétrica no interior do sistema, que com estes elementos é intitulado célula unitária (WENDT et al., 2000).

Figura 2. Funcionamento de uma célula a combustível.



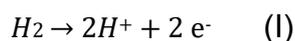
Guimarães, 2018.

Apesar de partirem de um mesmo princípio, a configuração do sistema varia de acordo com o tipo de célula a combustível. Ao utilizar hidrogênio molecular como combustível, o gás penetra através da estrutura porosa do ânodo, dissolve-se no eletrólito, reage em sítios ativos presentes na superfície do eletrodo, e libera prótons. Os elétrons, por sua vez, são liberados na oxidação do hidrogênio e utilizam do circuito externo para chegar ao cátodo, onde

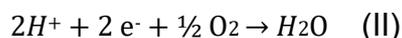
participam da reação de redução do oxigênio. Por fim, os prótons que se formaram no ânodo são transportados até o cátodo, local onde se forma a água, produto da reação global de células a combustível (VILLULLAS et al, 2002).

Wendt et al. (1999) exemplificaram as reações de oxidação e redução que ocorrem em uma célula a combustível alimentada a hidrogênio da seguinte forma:

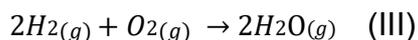
i) Oxidação do hidrogênio a prótons num eletrodo de difusão gasosa, de modo a liberar elétrons:



ii) Ainda neste sistema porém, em outro eletrodo, considerando a existência de uma membrana trocadora de prótons:



iii) Por fim, tem-se a reação global, a qual ocorre junto da liberação de calor.



Existem diversas variações de mecanismos de funcionamento de células a combustível, um deles é através de Membranas Trocadoras de Prótons (Proton Exchange Membrana Fuel Cell – PEMFC), cada vez mais aplicadas em transporte e produtos portáteis, dentre os principais motivos, por sua baixa temperatura de operação e a baixa produção de poluentes no processo de geração de energia elétrica (BRUNETTI et al., 2008).

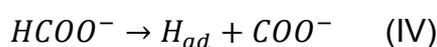
Atualmente, o combustível mais utilizado em PEMFC para estudos sobre geração de energia é o hidrogênio (SHAO, 2011). Apesar disso, cada vez mais surgem novas pesquisas sobre o emprego de outros combustíveis, visto que o hidrogênio é um gás explosivo, o que dificulta seu transporte, armazenamento e manuseio (SØRENSEN, 2004; ANDÚJAR, 2009).

Assim, a utilização de outros tipos de combustíveis líquidos ricos em hidrogênio, tais como metanol (LAMY et al., 2001), etanol (GODOI et al., 2001) e ácido fórmico (MOGHADDAM & PICKUP, 2013), tiveram grande impulso nas

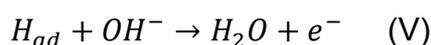
pesquisas, por apresentarem como vantagens o baixo custo de obtenção e facilidades no transporte e armazenamento.

O formiato, por sua vez, é um íon derivado do ácido fórmico, que através de estudos, apresentou vantagens quando utilizado em meio alcalino, com benefícios para a cinética das reações de redução oxigênio e de oxidação do combustível formiato, na medida que também evita o envenenamento do catalisador no ânodo (SILVA et al., 2016). O emprego do formiato para alimentar células a combustível torna-se interessante por apresentar boa estabilidade dos sais formados, toxicidade baixa, custos baixos e fácil manipulação. (WANG et al, 2016). Outro grande atrativo é a possibilidade de utilizar um combustível neutro em carbono, visto que o formiato pode ser obtido a partir da reação de redução do CO₂ (GAO et al., 2019; CHOI et al., 2020).

Um estudo conduzido por Takamura et al. (1969) possibilitou a descrição da oxidação eletrocatalítica de formiato a partir de Pd via varredura de potencial e métodos galvanostáticos. A proposta sugerida considera que o formiato adsorvido na superfície do paládio se decompõe em dois fragmentos, H_{ad} e COO⁻_{ad}, segundo as seguintes reações:



E posteriormente,



A reação em cadeia da oxidação anódica do formiato está descrita na Equação IV. Choun et al. (2018), no entanto, discorreram sobre o efeito do H_{ad} em ocupar sítios catalíticos na superfície do catalisador (Pd/C), sendo responsável por inibir a oxidação de formiato em meio alcalino, o que diminui a eficiência do processo.

A principal estratégia utilizada para favorecer a cinética das reações que ocorrem no interior das células a combustível, é a adoção de catalisadores baseados em metais de alto valor agregado, geralmente a platina (GANPUREV

et al., 2014). Além disso, pode-se ainda utilizar associações desses materiais a fim de se obter características desejadas de mais de um metal, resultando em efeitos sinérgicos (SOUZA et al., 2011). Uma ressalva é quanto a disponibilidade destes materiais nobres, visto que não há reservas capazes de suprir seu uso generalizado, limitando o emprego e criando a necessidade de estratégias para favorecer sua eficiência, mesmo que a partir de frações menores.

Como solução desta problemática, nanopartículas de platina passaram a ser dispersas em carbono de alta área superficial, aumentando o número sítios ativos para as reações, processo o qual também diminui custos de aquisição de matéria prima destes metais (KARDIGAN et al., 2009).

Outra forma para contornar os altos custos de metais nobres requeridos para um bom funcionamento de sistemas eletroquímicos, foi o implemento de outros metais, o que tem atraído a atenção de pesquisadores em processos catalíticos, como é o caso do paládio, e associações deste com metais de transição (SHAO, 2011).

Estudos mostram melhor estabilidade eletroquímica do paládio em comparação a outros metais, como cobre, ferro, níquel e cobalto, metais usados reações eletrocatalíticas com H_2 ou O_2 , e que apresentam instabilidade termodinâmica ou eletroquímica ao operarem sob pH baixo e/ou potenciais altos (SEO et al., 2011). Pesquisas constataram valores superiores de corrente na reação de oxidação do formiato para catalisadores de Pd quando comparado à catalisadores de Pt, sob as mesmas condições (YU et al, 2015).

Outro metal catalisador pouco estudado, mas capaz de contornar questões onerosas, é o ródio. Isto pois o ródio associado à platina é empregado em catalisadores de três vias para sistemas automotivos de exaustão. Observou-se a capacidade de materiais binários baseados em PtRh de oxidar monóxido de carbono e reduzir gases nitrosos (JURZINSKY et al., 2015).

Ademais, investigações científicas demonstraram que a introdução de Rh tem a capacidade de introduzir espécies OH_{ad} para a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas, bem como aumentar a estabilidade eletroquímica devido ao caráter oxofílico do ródio (BAI et al, 2019).

Assim, o presente trabalho buscou estudar a aplicação de células a combustível catalisadas por nanopartículas de materiais binários compostos de paládio e ródio, suportados em carbono de alta área superficial, variando a proporção de metais, na oxidação de formiato em meio alcalino visando a produção de energia limpa.

3. JUSTIFICATIVA

A justificativa da escolha do tema de monografia se dá em vista da atual tendência da ciência em buscar alternativas tecnológicas e sustentáveis para problemas de origem antrópica (PEARCE et al., 2018). Assim, por meio da ciência, cada vez mais encontram-se tecnologias sustentáveis capazes de contornar problemas causados pelo homem, como é o caso do aumento de emissões de gases de efeito estufa, potencializando o aquecimento natural da Terra e implicando uma série de problemas para ambientes naturais (GIANETTI, 2007).

A possibilidade de geração de energia limpa implica a diminuição desses gases na atmosfera, favorecendo o equilíbrio nos mais variados ecossistemas. Nesse contexto, as células a combustível se tornam alternativas interessantes (VILLULLAS et al., 2002).

Para viabilizar a utilização destes dispositivos sofisticados, ainda é necessário contornar problemas relacionados aos seus custos, segurança, transporte e manuseio de combustíveis e estratégias que favoreçam a cinética das reações que ocorrem para produção da energia em sua forma elétrica (WENDT et al., 2002).

Para isso, é preciso a implementação de novas tecnologias, as quais necessitam de metodologia científica bem elaborada e estabelecida, somada a resultados empíricos avaliados criticamente, sendo estes transparentes, como pauta a ciência (GIORDAN, 1999). Somente a partir da produção de um volume de dados robustos em quantidade e qualidade suficientes, pode-se ter segurança para utilização em larga escala.

4. OBJETIVOS

4.1 GERAIS

O presente projeto teve como objetivos gerais:

- i) apresentar fontes alternativas e limpas para geração de energia;
- ii) contribuir com estudos sobre células alimentadas diretamente com formiato; e
- iii) favorecer a cinética da reação bem como reduzir custos dos eletrocatalisadores por meio da utilização de eletrocatalisadores binários baseados em paládio e ródio, em substituição à platina.

4.2 ESPECÍFICOS

Já como objetivos específicos, este projeto visou:

- i) preparar eletrocatalisadores binários suportados em carbono de alta área superficial, compostos de Pd e Rh aproveitando propriedades de ambos materiais, bem como possíveis efeitos sinérgicos da interação entre esses metais;
- ii) caracterizar os eletrocatalisadores desenvolvidos por difração de raios-X, voltametrias cíclicas, cronoamperometrias, visto que tais técnicas viabilizam a identificação de eletrocatalisadores promissores para a eletro-oxidação do formiato no que tange composição e atividade eletrocatalítica, bem como realizar ensaios em célula a combustível, ou seja em condições reais de operação.

5. METODOLOGIA

5.1. PREPARO DOS MATERIAIS

Os eletrocatalisadores baseados em paládio, ródio ou ambos (materiais binários), suportados em carbono Vulcan XC 72, foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio e mantiveram uma relação de 20% de precursores metálicos e 80% de suporte (SANTOS et al., 2018). Neste processo, o suporte foi primeiramente disperso em uma solução contendo 50 mL de mistura de álcool isopropílico e água (50/50 v/v), e a mistura foi homogeneizada sob agitação. Em seguida, foram adicionados os precursores metálicos, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) e $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma Aldrich), sob agitação magnética, e a solução resultante colocada em banho de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se, de forma rápida e, em porção única, uma solução de borohidreto sódio em KOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a qual foi mantida em agitação magnética por 30 minutos. Por fim, a mistura resultante foi filtrada, os sólidos lavados com água destilada, e secos por 2h em estufa a 70°C . Para a obtenção dos materiais binários, diferentes quantidades dos precursores metálicos foram utilizadas tendo como base as razões atômicas Pd:Rh: 90:10, 70:30 e 50:50, sendo estes materiais chamados PdRh/C (90:10), PdRh/C (70:30) e PdRh/C (50:50), respectivamente. Os materiais Pd/C e Rh/C foram também preparados pelo método de redução por borohidreto com 20% (m/m) de carga metálica e usados para comparação.

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), indicando os picos característicos dos elementos presentes, bem como avaliando o tamanho médio do cristalito formado. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com $\text{Cu K}\alpha$ como fonte de radiação

(0.15406 nm), o intervalo angular de varredura utilizado foi de 2θ de 20° a 90° , com velocidade de varredura de $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$. A estimativa de tamanho médio de cristalito foi realizada a partir da Lei de Bragg que define a relação entre os parâmetros das análises (CULLITY, 1978).

$$\lambda = 2 \times d \times \text{sen}(\theta)$$

$$2\theta_{Cu} = 2 \times \arcsen\left(\frac{\lambda_{Cu}}{2 \times d}\right) \quad (\text{VII})$$

Sendo λ o comprimento de onda incidente, θ o ângulo de difração. A distância interplanar, d é definida por:

$$d = \frac{\lambda_{Co}}{2 \times \text{sen}\left(\frac{2 \times \theta_{Co}}{2}\right)} \quad (\text{VIII})$$

Considerando os picos nos perfis de difração, calculou-se o tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer, em que t é o tamanho médio do cristalito e β é a largura da meia altura em radianos, relativa ao alargamento do pico causado pelo efeito de tamanho finito do grão cristalino (WANG & XIA, 2009).

$$t = \frac{0,89 \times \lambda_{Co}}{\beta \times \cos(\theta_{Co})} \quad (\text{IX})$$

5.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A atividade dos eletrocatalisadores foi avaliada por técnicas voltamétricas e cronoamperométricas. Para tanto, foram utilizadas células eletrolíticas confeccionadas em vidro borossilicato dotadas de compartimentos para o encaixe dos eletrodos de trabalho (com área de $\sim 7 \text{ mm}^2$), eletrodo de referência (Ag/AgCl com KCl 3 mol L^{-1}) e contra eletrodo de Pt (com área superficial de $\sim 0,7 \text{ cm}^2$). Os materiais preparados foram adicionados ao eletrodo de trabalho e então avaliados individualmente. Para tal, foi preparada uma dispersão de cada material a partir da adição de 6,0 mg de catalisador, 900 μL de água destilada, 100 μL de álcool isopropílico e 20 μL de solução de Náfion® (5% m/m Sigma-Aldrich). A mistura foi mantida em banho de ultrassom por 30 minutos e 5,0 μL desta dispersão foi gotejada no eletrodo de carbono vítreo e seco à temperatura ambiente. As caracterizações eletroquímicas foram feitas

com o auxílio de um potenciostato/galvanostato μ Stat 200 DropSens, sendo os dados tratados com uso do software DropView 1.3. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados na ausência e na presença do combustível, formiato de potássio (KHCOO $0,02 \text{ mol L}^{-1}$) no intervalo de $-0,85 \text{ V}$ a $0,05 \text{ V}$, e com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Já as cronoamperometrias (CA) foram conduzidas aplicando-se um potencial de $-0,55 \text{ V}$ por 1800 s . Para os materiais binários de PdRh/C, dividiu-se a corrente pela quantidade de Pd, em mg, a fim de compará-los com maior precisão. Para o material Rh/C, a corrente foi dividida pela massa de metal, de maneira análoga.

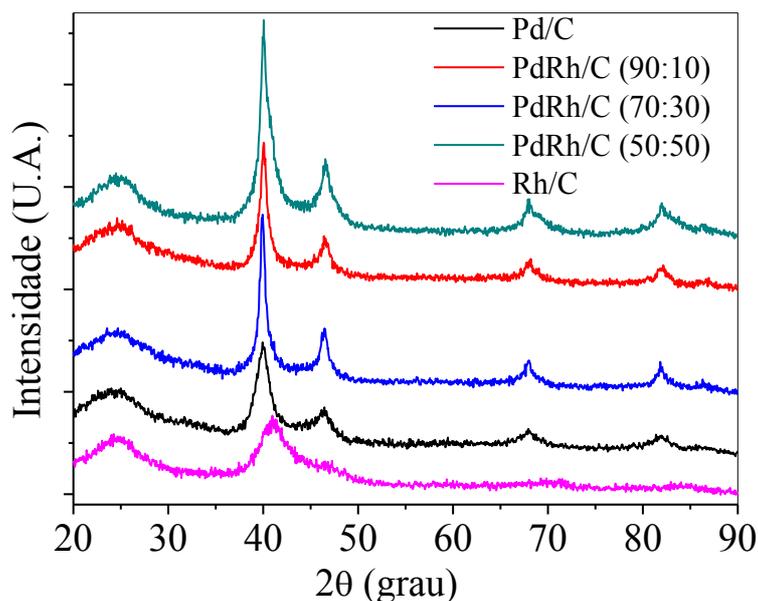
5.4. ENSAIOS EM CÉLULA

Por fim, os materiais foram avaliados em células a combustível para simulação em dispositivos que consideram condições reais de operação. Para tanto, fora empregada uma célula com área de aproximadamente 5 cm^2 . O conjunto eletrodos – membrana (Membrane Electrode Assemblies - MEA) – foi preparado a partir da prensa do ânodo e do cátodo à membrana de Náfion® 117 a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos sob a pressão de 247 kgf cm^{-2} . As membranas foram mantidas por 24 horas em solução de KOH 6 mol L^{-1} , como proposto por estudos prévios (SILVA et al. 2015). A tinta catalítica, utilizada como ânodo e cátodo foi formulada de modo que o Náfion 117 compôs 35% em massa do total sólido da tinta, que foi aplicada ao tecido de carbono. Todos os cátodos e ânodos foram preparados utilizando 1 mg de metal por cm^2 . As performances em célula foram determinadas a partir de curvas de polarização com o auxílio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N Autolab. A célula a combustível foi mantida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e o humidificador de oxigênio a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de 150 mL min^{-1} para todos os testes. O combustível, composto de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de formiato de sódio e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH entrou no sistema a um fluxo de 1 mL min^{-1} , tal como proposto por Bartrom et al (2012). As condições experimentais, tais como fluxo de oxigênio e temperatura foram mantidas em todos os ensaios.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X dos diferentes materiais analisados: PdRh/C (90:10), PdRh/C (70:30) e PdRh/C (50:50). Pd/C e Rh/C foram inseridos para comparação. Em todos os materiais sintetizados, observa-se um pico próximo a $2\theta = 25^\circ$, que é atribuído a estrutura hexagonal (002) do carbono Vulcan XC-72 (Assumpção et. al, 2014 [a]). Outros picos indicam a estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Pd, observados em $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ e 82° os quais referentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente (Assumpção et. al, 2014 [b]). À medida que a proporção de ródio presente nos materiais aumenta, estes picos tornam-se menos evidentes. No entanto, nota-se para Rh/C um pico largo em $2\theta \sim 42^\circ$, resultado que sugere um estado amorfo ou na presença de cristalitos muito pequenos, como sugerido por Jurzinsky et al (2015). Na Figura 3 não é possível notar deslocamentos de picos para eletrocatalisadores de PdRh/C quando comparado ao Pd/C o que indica a não formação de liga entre os metais Pd e Rh. Para estes materiais, verificaram-se também tamanhos nanométricos variando de 2,1 à 4,2 nm. Estes valores foram obtidos a partir da Lei de Bragg considerando-se o plano (220), e os valores estão expressos na Tabela 2.

Figura 3. Difratomogramas de raios-X dos diferentes materiais analisados: Pd/C, PdRh/C (90:10), PdRh/C (70:30), PdRh/C (50:50) e Rh/C



Fonte: Autoral.

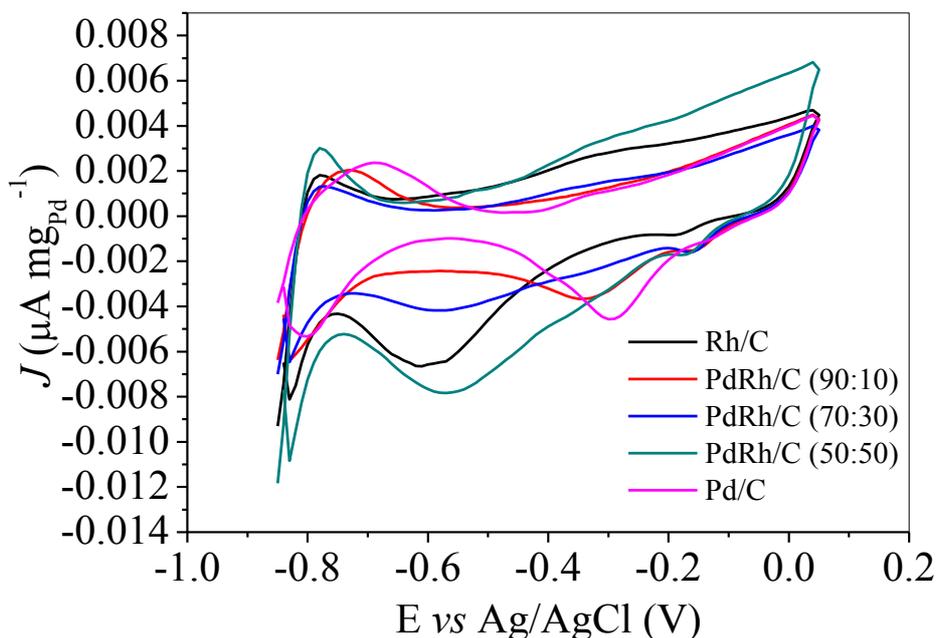
Tabela 2. Tamanho médio de cristalito para os diferentes materiais de PdRh/C analisados.

Material	Tamanho médio do cristalito (nm)
Pd/C	2,1
PdRh/C (90:10)	4,2
PdRh/C (70:30)	3,2
PdRh/C (50:50)	2,7

Na Figura 4, encontram-se os resultados de voltametria cíclica para os materiais binários baseados em PdRh/C com diferentes proporções em razões atômicas. Os materiais Pd/C e Rh/C foram inseridos para comparação. Para Rh/C, pode-se observar um pico amplo com início em $-0,6$ V, referente a formação do óxido de ródio, a partir de onde também se observa um deslocamento negativo do pico de redução do óxido de ródio durante a varredura anódica. Fato que levou Jurzinsky et al (2015) a sugerir que os óxidos são formados em potenciais mais baixos e mais estáveis para tais materiais se comparados ao Pd/C. O fato de o Rh fornecer espécies oxigenadas a baixos

potenciais pode ser entendido como benéfico na oxidação do formiato, isto devido a seu potencial oxofílico (Jin et al, 2020). Nos ciclovoltamogramas, as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio estão pouco definidas. Além disso, observou-se aumento de corrente na região de dupla camada elétrica. Tais fatos devem-se à presença de Rh e à presença de espécies oxigenadas advindas dos materiais binários contendo Rh (NETO et al, 2014).

Figura 4. Voltametrias cíclicas em meio de KOH 2,0 mol L⁻¹ para os materiais de Pd/C, PdRh/C e Rh/C. Velocidade de varredura = 10 mV s⁻¹.

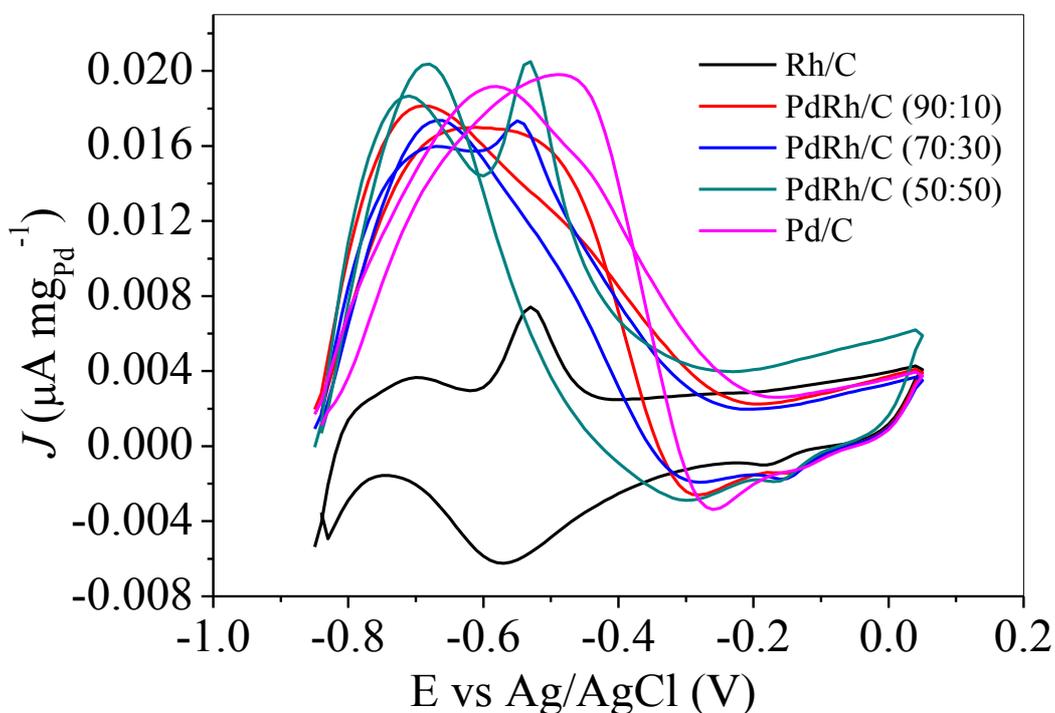


Fonte: Autoral.

A Figura 5 apresenta os voltamogramas dos materiais binários assim como Pd/C e Rh/C na presença de formiato de potássio 0,02 mol L⁻¹. Nesta figura o pico com maior intensidade em $\sim -0,55$ V foi obtido com o material PdRh/C (50:50) indicando-o como promissor para oxidação do formiato em meio alcalino. Possivelmente, a maior densidade de corrente com este material pode ser associada à presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo advindas pela presença de Rh no catalisador, que nesta proporção entre os metais para este ensaio, apresentou ganhos sinérgicos.

Jurzinsky et al. (2016), também observaram a formação de dois picos, o que indica, segundo os autores, duas reações separadas envolvidas na superfície do eletrocatalisador para a oxidação do combustível, ou mesmas reações ocorrendo em locais diferentes. O material contendo apenas ródio, Rh/C não apresentou variação significativa na presença e na ausência do combustível, o que indica a baixa atividade do material para oxidação do formiato.

Figura 5. Voltametrias cíclicas em meio de KOH 2,0 mol L⁻¹ e formiato de potássio 0,02 mol L⁻¹ para os materiais de Pd/C, PdRh/C e Rh/C. Velocidade de varredura a 10 mV s⁻¹.



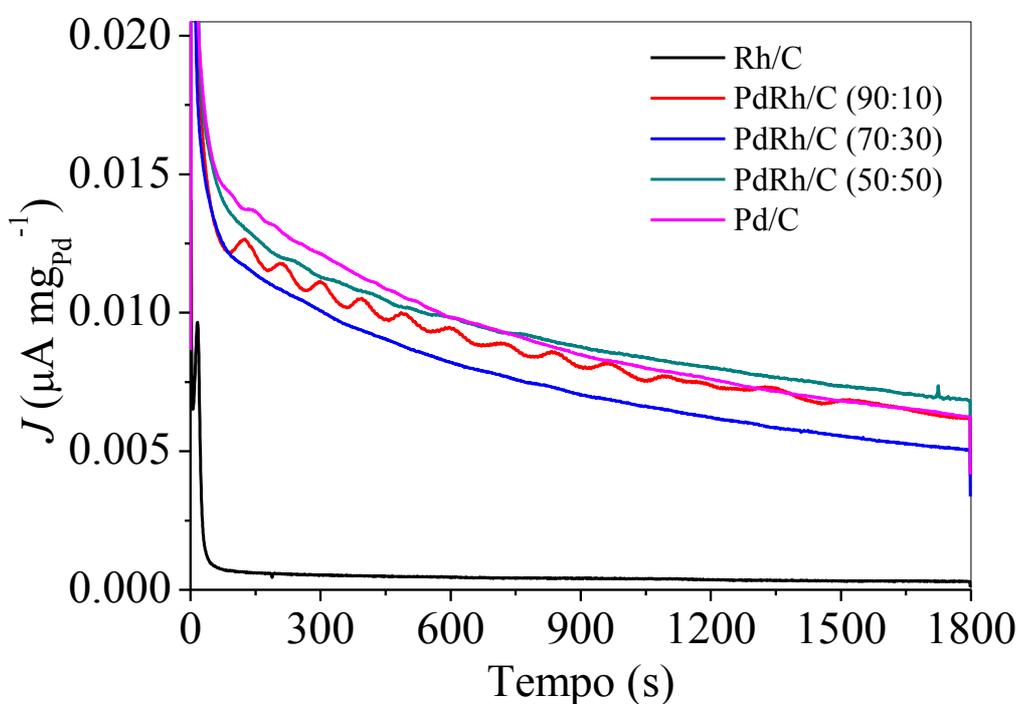
Fonte: Autoral.

A Figura 6 apresenta as cronoamperometrias para os materiais binários PdRh/C, bem como para Pd/C e Rh/C na presença de formiato 0,02 mol L⁻¹. Nesta Figura o material PdRh/C (50:50) apresentou a maior corrente bem como maior estabilidade quando comparado aos demais materiais em estudo. Este resultado está em concordância com o obtido na voltametria cíclica na presença

do formiato e possivelmente associado à presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo advindas pela presença de Rh no catalisador (JURZINSKY et al, 2015).

Outros estudos conduzidos para a reação de oxidação do formiato – ROF (formate oxidation reaction – FOR) com materiais contendo PdRh/C permitiram visualizar melhor resposta em CA em relação a Pd/C, tendo como conclusão a atribuição de maior durabilidade dos materiais pela presença de Rh (Jin et al, 2020).

Figura 6. Cronoamperometria em meio de KOH 2,0 mol L⁻¹ e formiato de potássio 0,02 mol L⁻¹ para os materiais de Pd/C, PdRh/C e Rh/C.



Fonte: Autoral.

Por fim, o estudo considerou ensaios realizados aplicando os materiais sintetizados em células a combustível para analisar o comportamento dos catalisadores em condições reais, e os resultados estão ilustrados na Figura 7.

A descrição dos valores obtidos, que compreende o potencial de circuito aberto – PCA (open circuit potencial – OPV) e a densidade máxima de potência - DMP (maximum power density – MPD), pode ser encontrada na Tabela 3.

Dentre os materiais avaliados, o PdRh/C (90:10) apresentou um resultado de DMP muito superior aos outros, $20,6 \text{ mW cm}^{-2}$. Este valor é 45% superior ao produzido pelo material Pd/C, usado como referência. Resultados similares foram obtidos por Bai et al (2019) para materiais baseados em Pd e Rh, suportados em carbono, para a oxidação de formiato em meio alcalino. Os autores associaram o resultado à alta capacidade de dispersão, ao efeito eletrônico e às espécies de OH_{ad} . Deste modo, a presença do ródio pode também reduzir a inibição da oxidação do combustível causada pela presença de H_{ad} durante a reação de oxidação do formiato e ao mesmo tempo aumentar a estabilidade eletroquímica do catalisador.

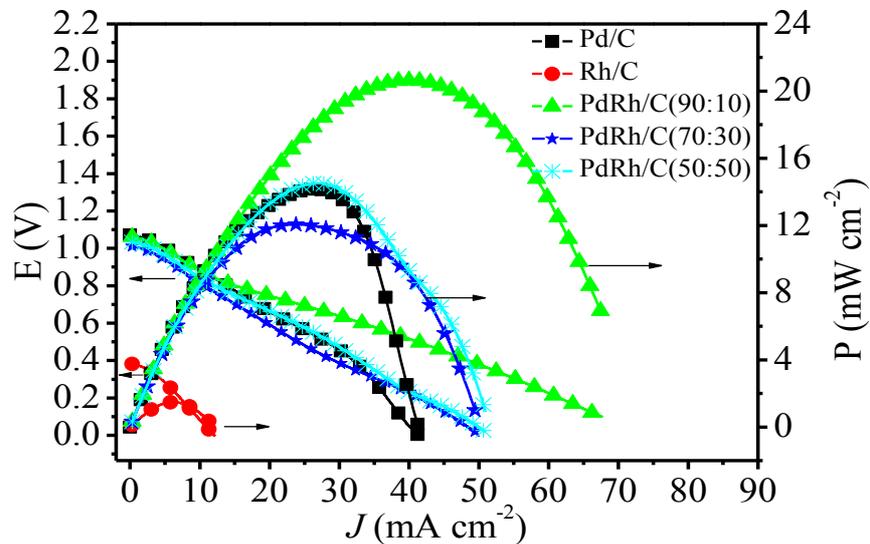
O material Rh/C não apresentou DMP considerável, confirmando o resultado obtido em experimentos eletroquímicos, indicando assim a baixa eficiência deste material quando usado sem associação ao paládio.

Os demais materiais, com exceção do PdRh/C (70:30), também apresentaram de DMP superiores ao Pd/C, indicando assim a melhoria de desempenho quando da associação do Rh ao Pd.

Vale destacar ainda que o valor obtido com PdRh/C (90:10) supera o dobro do obtido por Silva et al (2016) utilizando eletrocatalisadores de PtAu/C, ou seja, metais nobres.

Outro fato que chama atenção é a diferença observada para os ensaios eletroquímicos, cujo material de melhor resultado foi o PdRh/C (50:50). O mesmo não foi observado nos ensaios em célula a combustível, na qual o melhor resultado foi atribuído ao material PdRh/C (90:10), e que representa condições reais de operação. Isto pode ser efeito tanto da diferença na deposição de tinta catalítica, quanto do meio aplicado, como o controle de temperatura e fluxo de combustível realizados para a célula a combustível, mas não em VC e CA. Apesar disso, a presença de ródio, em pequena quantidade, em associação ao paládio, resultou em ótimos resultados, sobretudo, em células a combustível.

Figura 7. Curvas de polarização e de densidade de potência usando célula unitária de 5 cm² à 60 °C, NaOH 2,0 mol L⁻¹ + HCOONa 1,0 mol L⁻¹ para os diferentes materiais de Pd/C, PdRh/C e Rh/C analisados.



Fonte: Autoral.

Tabela 3. Resultados obtidos da célula a combustível unitária.

Electrocatalisador	DMP	Densidade de Corrente	PCA
	mW cm ⁻²	mA cm ⁻²	V
PdRh/C (50:50)	14,5	51,0	1,03
PdRh/C (70:30)	12,1	49,4	1,01
PdRh/C (90:10)	20,6	67,7	1,06
Pd/C	14,2	41,5	1,07

Diante dos resultados, o melhor desempenho dos catalisadores de PdRh/C pode ser atribuído à presença de espécies oxigenadas as quais contribuem para a remoção do H_{ads}, assim como à modificação da estrutura eletrônica do paládio ocasionada pela adição do segundo metal, à qual pode enfraquecer a ligação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A matriz energética nacional já apresenta uma fração superior de fontes renováveis de energia, apesar de carecer de discussões no âmbito de aplicar novas tecnologias, como as células a combustível para produção de energia limpa.

Existem diversas estratégias para tornar o implemento destes dispositivos viável, tal como a utilização de combustíveis mais fáceis de manusear e em meio alcalino, a utilização de um ou mais metais menos onerosos em nanopartículas suportadas em carbono, que foram objetos de pesquisa do presente trabalho.

A oxidação do formiato em meio alcalino possibilitou a obtenção de resultados mais que satisfatórios, o método de redução por borohidreto foi eficiente na síntese de nanopartículas com tamanhos médios de cristalito variando de 2,1 a 4,2 nm, e a aplicação de ródio associado ao paládio foi responsável por elevar a densidade máxima de potência em células a combustível em cerca de 45%.

Apesar de o material PdRh/C (50:50) ter sido o mais promissor em ensaios eletroquímicos, como na voltametria cíclica na presença do combustível e na cronoamperometria, o material PdRh/C (90:10) foi o que atingiu a maior DMP em condições reais de operação, com o valor de 20,6 mW cm⁻², o que indica boa sinergia entre o paládio e pequenas quantidades de ródio.

A presença de Rh pode contribuir para a reação de oxidação do formiato por diminuir o acúmulo de H_{ads}, e ao mesmo tempo aumentar a estabilidade eletroquímica do catalisador.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309-2322, 2009.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. Direct ammonia fuel cell performance using PtIr/C as anode electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 5148–5152, 2014. (a)

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. Investigation of PdIr/C electrocatalysts as anode on the performance of direct ammonia fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 129–136, 2014 (b)

BAI, J.; XUE, Q.; ZHAO, Y.; JIANG, J.; ZENG, J.; YIN, S.; CHEN, Y. Component-Dependent Electrocatalytic Activity of Ultrathin PdRh Alloy Nanocrystals for the Formate Oxidation Reaction. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 7, p. 2830-2836, 2019.

BARTROM, A. M.; HAAN, J. L. The direct formate fuel cell with an alkaline anion exchange membrane, **Journal of Power Sources** 214 68:74, 2012.

BRUNETTI, A.; BARBIERI G.; DRIOLI E. A PEMFC and H₂ membrane purification integrated plant, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, p. 1081-1089, 2008.

CHOI, W. et al. Electrocatalytic arsenite oxidation in bicarbonate solutions combined with CO₂ reduction to formate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 265, n. 118607, 2020.

CHOUN, M.; HONG, S.; LEE, J. Adsorbed Hydrogen as a Site-Occupying Species in the Electrocatalytic Oxidation of Formate on Pd/C in Alkaline Medium, **Journal of The Electrochemical Society**, v.165, p J3266-J3270, 2018.

Copel. **Célula a combustível.** Disponível em: <<https://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Froot%2Fpagcopel2.nsf%2Fdocs%2FC209342D23253E53032573FD0063D7A2>>. Publicado em: 18 jan. 2016. Acesso em: 15 nov. 2020.

Enel. **Energias renováveis.** Disponível em <<https://www.enelgreenpower.com/pt/learning-hub/energias-renoveveis>>. Acesso em: 9 ago 2022.

EPE. **O que é energia?** Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/o-que-e-energia>>. Publicado em: [s. d.]. Acesso em: 15 nov. 2020.

CULLITY, B. D. Elements of diffraction. 2. ed. **Addison-Wesley Publishing Company**, Inc, p. 555, 1978.

GANPUREV, A.; JUN-WOO, L.; YONG-SEOK, J.; HONG-GI, L.; YEON-TAE, Y. Preparation of Pt/C electrode with double catalyst layers by electrophoresis deposition method for PEMFC, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 3381-3386, 2014.

GAO, T. et al. Promoting electrochemical conversion of CO₂ to formate with rich oxygen vacancies in nanoporous tin oxides. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, p. 2274-2278, 2019.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BONIOLLA, H. A ecologia industrial dentro do contexto empresarial, **Banas Qualidade**, v. 184, p. 76-83, 2007.

GIORDAN, M. O papel da experimentação no ensino de ciências.

Experimentação em Ensino de Ciências, n. 10, 1999.

GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3394-3401, 2010.

GUIMARÃES, V. P. **Desenvolvimento de nanomateriais para oxidação eletroquímica de formiato visando à geração de energia sustentável. 2018.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, Buri, 2018.

GVces. **Panorama de Energias Renováveis: Setor Industrial e América Latina.** Centro de Estudos em Sustentabilidade da Escola de Administração de Empresas da Fundação Getulio Vargas. São Paulo: 2016.

JIN, Y.; CHEN, F.; GUO, L.; WANG, J.; KOU, B.; JIN, T.; LIU, H. Engineering Two-Dimensional PdAgRh Nanoalloys by Surface Reconstruction for Highly Active and Stable Formate Oxidation Electrocatalysis. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 12, p. 26694-26703, 2020.

JURZINSKY, T. et al. Highly active carbon supported palladium-rhodium PdXRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs), **Electrochimica Acta**, v. 176, p.1191:1201, 2015.

JURZINSKY, T. et al. Methanol oxidation on PdRh/C electrocatalyst in alkaline media: Temperature and methanol concentration dependencies, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 776, p. 49-52, 2016.

KARDIGAN, F.; BEYHAN, S.; ATILAN, T. Preparation and characterization of nano-sized Pt–Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4312-4320, 2009.

LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LEGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.

MIRANDA, M, M, **Fator de emissão de gases de efeito estufa da geração de energia elétrica no Brasil: implicações da aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida**. 2012. Tese (mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MMA. **Protocolo de Quioto**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto.html>>. Publicado em: [s. d.]. Acesso em: 15 nov. 2020.

MOGHADDAM, R. B.; PICKUP, P.G. Mechanistic studies of formic acid oxidation at polycarbazole supported Pt nanoparticles, **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 823-829, 2013.

NETO, A. O.; NANDENHA, J.; SOUZA, R. F. B.; BUZZO G. S.; SILVA, J. C. M.; SPINACÉ, E. V.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T., Anodic oxidation of formic acid on PdAuIr/C-Sb₂O₅□SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction, **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 42, p. 851:857, 2014.

PEARCE, W.; MAHONY, M.; RAMAN, S. Science advice for global challenges: Learning from the trade-offs in the IPCC. **Environmental Science and Policy**, v. 80, p. 125-131, 2018.

SANTOS, M. A. et al. Estimates of GHG emissions by hydroelectric reserves: The Brazilian case. **Energy**, v. 133, p. 99-107, 2017.

SANTOS, M. C. L. et al. Methanol oxidation in acidic and alkaline electrolytes using PtRuIn/C electrocatalysts prepared by borohydride reduction process. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 46, p. 1462-1471, 2018.

SEO, M. H. et al. Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of a polypyrrole- compositated Pd/C catalyst, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11545-11553, 2011.

SHAO, M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2433-2444, 2011.

SILVA, S. G. et al. Enhanced Electrooxidation of Ethanol Using Pd/C + TiO₂ Electrocatalysts in Alkaline Media, **Electrocatalysis**, v. 6, p. 86-91, 2015.

SILVA, S. G. et al. PdAu/C electrocatalysts as anodes for direct formate fuel cell, **Electrocatalysis**, p. 1-5, 2015.

SILVA, S. G. et al. Use of PtAu/C electrocatalysts toward formate oxidation: electrochemical and fuel cell considerations, **Mater Renew Sustain Energy**, p. 5-15, 2016.

SOUZA, R. F. B. et al. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR "in-situ" studies, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11519-11527, 2011.

SØRENSEN, B. Renewable Energy: Its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects, 3. ed. Denmark: **Elsevier Academic Press**, 2004. 928 p.

TAKAMURA, T.; MOCHIMARU, F., Adsorption and oxidation of formate on palladium in alkaline solution, **Electrochimica Acta**, v. 14, p. 111:119, 1969.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis, **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.

WANG, L. Q. et al. Energy efficiency of platinum-free alkaline direct formate fuel cells, **Applied Energy**, n. 175, p. 479-487, 2016.

WANG, X. M.; XIA, Y. Y. Synthesis, characterization and catalytic activity of an ultrafine Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7525–7530, 2009

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.

YU, X.; MANTHIRAM, A. Catalyst-Selective, Scalable Membrane- less Alkaline Direct Formate Fuel Cells. **Appl. Catal. B**, v. 165, p. 63–67, 2015.