

Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química

"Preparação e caracterização de nanopartículas PtFe/C para eletrogeração de produtos de alto valor agregado a partir da oxidação do glicerol"

Vanderlei Silva Lima

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: **Química**.

# RIBEIRÃO PRETO - SP

2018

"Preparação e caracterização de nanopartículas PtFe/C para eletrogeração de produtos de alto valor agregado a partir da oxidação do glicerol"

Vanderlei Silva Lima

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências. Área: **Química**.

Área de Concentração: Físico-química

Orientadora: Profa Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade.

## **RIBEIRÃO PRETO - SP**

2018

### Lima, Vanderlei Silva

Preparação e caracterização de nanopartículas PtFe/C para eletrogeração de produtos de alto valor agregado a partir da oxidação do glicerol

104 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia

Ciências e Letras Ribeirão Preto/USP - Área de concentração: Físico-

Química.

Orientadora: Andrade, Adalgisa Rodrigues.

1. Glicerol. 2. Ferro. 3. Platina. 4. Eletrocatálise.

Este trabalho é dedicado aos meus pais,

Jesuel e Lourdes.

#### AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser onipresente, oniciente e onipotente ao longo de todo o caminho da minha vida.

À meus pais, Lourdes e Jesuel, por tudo o que fazem por mim... Não há palavras que expressem minha gratidão. Agradeço também a meu irmão, Vagner, por todo o apoio que me concede.

À professora Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade pela paciência e pelo conhecimento compartilhado durante todo o mestrado e iniciação científica realizados no LEEARP.

À minha nova família. Em especial, a minha namorada Patrícia, por ter dado novo sentido a minha vida. Agradeço por terem me dado um ambiente familiar durante todo o mestrado.

À USP e em especial ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, pela disponibilização de recursos. Principalmente aos professores: Paulo Olivi, Marcia e Zéfer; e aos técnicos: Mércia, Rodrigo, Lourivaldo e Cynthia. De uma forma geral, à todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para realização desse trabalho.

A todos os participantes do LEEA, todos os que estão atualmente e a todos que conheci, agradeço pela amizade, aprendizado, discussões e momentos de descontrações. Em especial agradeço ao Rodrigo/Xyz e aos Eletrodos de Trabalho.

Aos meus amigos Claudia, Matheus e Tácila por terem me acompanhado, terem perseverança e dedicação durante esse tempo de passagem pela USP-RP.

À CAPES pela bolsa de mestrado que me foi concedida e, também, à FAPESP e ao CNPq por todo apoio aos projetos de pesquisa do LEEA e na USP-RP.

iii

"Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade." (Marie Curie,1)

#### RESUMO

LIMA, Vanderlei Silva. Preparação e caracterização de nanopartículas PtFe/C para eletrogeração de produtos de alto valor agregado a partir da oxidação do glicerol. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

Neste trabalho investigou-se a atividade eletrocatalítica de nanocatalisadores contendo platina com inserção de ferro (PtFe) na eletro-oxidação do glicerol. Os eletrocatalisadores foram sintetizados pelo método poliol e suportados em carbono. A caracterização física foi realizada por: Análise Termogravimétrica, Energia Dispersiva de Raios-X, Difração de Raios-X e Microscopias. A caracterização eletroquímica foi realizada em meio ácido e básico, cronoamperometria, por voltametria cíclica, CO-Stripping, eletrólises em potenciais controlado (em meio básico) e análises dos produtos formados por HPLC. Os dados de caracterização físico-química apresentaram boa distribuição e reduzido tamanho de partícula (< 2 nm). A proporção entre os metais (Pt:Fe) não foi obtida conforme o proposto nominalmente (1:1), sendo o melhor resultado (3:1), indicando que a redução e/ou adsorção entre os metais e o carbono Vulcan não foi efetiva. As análises de estabilidade, 1000 ciclos voltamétricos em eletrólito de suporte, indicaram que o PtFe possui maior estabilidade que a platina pura, sendo os melhores resultado em meio ácido. Na caracterização com glicerol, os PtFe diminuíram o sobrepotencial do início de oxidação do glicerol entre 50 - 200 mV, sendo o melhor valor para o Pt<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>/C em meio ácido. No entanto, somente em meio básico foi obtido ganho na cinética de oxidação do glicerol. Os dados de CO-Stripping indicaram que o aproximadamente 100 %  $Pt_{0.75}Fe_{0.25}/C$ possui de aumento de área eletroquimicamente ativa. Nas eletrólises, obteve o ácido glicérico como produto majoritário para todos os eletrocatalisadores. Os PtFe tiveram aumentou de conversão do glicerol e melhorou a seletividade de formação do ácido glicérico frente aos outros produtos obtidos. Assim, os PtFe apresentaram benefícios ao processo de oxidação do glicerol abrindo espaço para investigações em célula a combustível com glicerol associadas à produção de produtos de alto valor agregado.

Palavras Chaves: Glicerol, Ferro, Platina, Eletrocatálise

### ABSTRACT

LIMA, Vanderlei Silva. Preparation and Characterization of PtFe/C nanoparticles to electrogenerate added-value product during glycerol electrooxidation 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

We investigated the electrocatalytic activity of platinum-containing nanocatalysts inserted with iron (PtFe) for glycerol electrooxidation. The electrocatalysts were synthesized by the polyol method, supported on carbon Vulcan, and characterized by X-Ray Diffraction, Thermogravimetric Analysis, X-ray Dispersive Energy, and Transmission Electron Microscopy. Electrochemical characterization was performed in acidic and basic media; the following techniques were employed: cyclic voltammetry, chronoamperometry, CO-stripping, and controlled potential electrolysis in basic medium; the products were attributed on the basis of HPLC-data. The physicochemical characterization data showed good distribution and reduced particle size (< 2 nm). The obtained metal (Pt:Fe) ratio differed from the nominal composition (1: 1), indicating that reduction and/or adsorption between metals and Vulcan carbon was not as effective as expected. Stability analyses indicated that PtFe-containing electrocatalysts were more stable than pure platinum. In the characterization with glycerol, the PtFe/C electrocatalysts decreased the overpotential of the onset of glycerol oxidation. However, a gain in the glycerol oxidation rate was only obtained in basic medium. The CO-Stripping data indicated that the electrocatalysts containing PtFe presented larger electrochemically active area. As for electrolysis, glyceric acid was obtained as the major product with all the electrocatalysts. Electrocatalysts containing PtFe provided higher glycerol conversion and increased selectivity for glyceric acid formation as compared to pure platinum. Thus, electrocatalysts containing PtFe improved the glycerol oxidation process, opening space for investigations into prototypes of fuel cells with glycerol consortium, to generate added-value products. In addition, the present work demonstrated the need for new syntheses to increase the amount of iron in platinum, in order to optimize the stability and electroactivity results.

**Keyword:** Glycerol, Iron, Platinum, Electrocatalysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processo de transesterificação para produção de biodiesel Figura 2- Tipos de células a combustível, suas respectivas reações envolvidas e temperaturas de operação Figura 3- Densidade de corrente em função da janela de potencial durante o funcionamento de PEMFC/DAFC Figura 4- Esquema geral para oxidação de glicerol com eletrocatalisadores clássicos	 3 5 5 7
<b>Figura 5-</b> Diagrama de Pourbaix para o ferro em água a 25°C. Área hachurada demarcando a região de interesse de estudo anódico em uma DAFC	2534 5 9 5 79
<b>Figura 15-</b> Imagem de TEM e histograma para o eletrocatalisador Pt/C42 <b>Figura 16-</b> Imagem de TEM e histograma para o eletroctalisador Pt <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> /C42 <b>Figura 17-</b> Imagem de TEM e histograma para o eletroctalisador	22
Pt <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> /C_Hidrazina	3
eletroquímico. Eletrocatalisador Pt/C, 25 ciclos, velocidade de varredura: 50 mVs <sup>-1</sup> A) $H_2SO_4 0,5 \text{ molL}^{-1}$ B) NaOH 0,1 molL <sup>-1</sup> 47 <b>Figura 19-</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores após o condicionamento eletroquímico. Velocidade de varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) $H_2SO_4 0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ e B}$ NaOH	7
0,1 molL <sup>-1</sup>	3
Meio básico (NaOH 0,1 molL <sup>-1</sup> ). Massa de Fe/C: 0,1 mg	2
	2

Figura 24- Caracterização da estabilidade eletroquímica do Pt/C através de
voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5
molL <sup>-</sup> ) e B) meio básico (NaOH 0,1 molL <sup>-</sup> )54
Figura 25- Caracterização da estabilidade eletroquímica do eletrodo Pt <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> /C
através de voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido
$(H_2SO_4 0,5 \text{ molL}^-) e^-B)$ meio básico (NaOH 0,1 molL $^-$ )
Figura 26- Caracterização da estabilidade eletroquímica do Pt <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> /C_Hidrazina
através de voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido
$(H_2SO_4 0,5 \text{ molL}^-)$ e B) meio básico (NaOH 0,1 molL $^-$ )
Figura 27- Voltamograma cíclico para os eletrodos Pt/C e PtFe/C após a ciclagem
de 1025 ciclos. Velocidade de varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-</sup>
<sup>1</sup> ). B) Meio básico (NaOH 0,1 molL)56
Figura 28- Porcentagem de estabilidade da carga voltamétrica após o teste de
estabilidade eletroquímica (1000 ciclos, 50 mV/s) para diferentes eletrodos
investigados. Meio ácido ( $H_2SO_40,5$ mol L <sup>-1</sup> ); meio básico (NaOH 0,1 mol L <sup>-1)</sup> 57
Figura 29- CO-Stripping voltamogramas representativos para o Pt/C E-Tek,
velocidade de varredura:10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ) e B) Meio
básico (NaOH 0,1 molL <sup>-1</sup> )59
Figura 30- CO-Stripping voltamogramas representativos para o Pt/C, velocidade de
varredura:10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ) e B) Meio básico (NaOH 0,1
molL <sup>-1</sup> )60
<b>Figura 31-</b> CO- <i>Stripping</i> voltamogramas para o Pt <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> /C, velocidade de
varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ) e B) Meio básico (NaOH 0,1
$molL^{-1}$ )
Figura 32- CO-Stripping voltamogramas representativos para o Pt <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub>
/C_Hidrazina, velocidade de varredura:10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ) e
B) Meio básico (NaOH 0,1 molL <sup>-1</sup> )60
<b>Figura 33-</b> CO- <i>Stripping</i> voltamogramas representativos, Pt <sub>0.95</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>zy</sub> ) <sub>0.05/y</sub> /C,
velocidade de varredura: 10 mVs <sup>-1</sup> . A) Meio ácido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 molL <sup>-1</sup> ) e B) Meio
básico (NaOH 0,1 molL <sup>-1</sup> )61
Figura 34- Estimativa dos valores de ECSA para os eletrocatalisadores estudados.
<b>Figura 35-</b> Voltamogramas em glicerol (0,50 molL <sup>-1</sup> ), Velocidade de varredura: 10
$mVs^{-1}$ . A) $H_2SO_4 0,50 molL^{-1} e B) NaOH 0,10 molL^{-1}$
<b>Figura 36-</b> Métodos para obter os valores de E <sub>onset-Gly</sub> através dos voltamogramas.
Voltamograma representativo. Pt <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> /C, meio ácido66
<b>Figura 37-</b> Valores de I <sub>p</sub> em função do E <sub>onset-Gly</sub> para cada eletrocatalisador67
Figura 38- Curvas cronoamperométricas representativa em Glicerol com 2 VC entre
cada CA. A) Glicerol 0,50 molL <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,50 molL <sup>-1</sup> e B) NaOH 0,10 molL <sup>-1</sup>
Potencial aplicado igual a 0,70 V vs. ERH. Inset- Porcentagem de variação da
densidade de corrente entre o ponto de 30 min e o ponto final da última CA70
Figura 39- Tempo de Retenção para os padrões injetados no HPLC. Detector RID72
Figura 40- Cromatograma representativo para as análises em HPLC.
Eletrocatalisador Pt/C, $E_{ap} = 0.9$ V vs ERH, tempo = 4 h, NaOH 0.1mol L <sup>-1</sup> com Gly
0,5 molL <sup>-</sup> ', detector RID73
<b>Figura 41-</b> Eletrólise representativa. $Pt_{0,95}(Fe_yO_{zy})_{0,05/y}/C$ . $E_{Ap} = 0,7 V vs ERH$ .
Detector RID. Glicerol 0,50 molL <sup>-1</sup> NaOH 0,10 molL <sup>-1</sup> .A) Formação de produtos
durante o tempo de eletrólise. B) Variações das concentrações do glicerol e do ácido
glicérico74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros teóricos de operação de célula a combustível de hidrogênio e dicerol	e 5
<b>Tabela 2-</b> Eletrocatalisadores estudados recentemente na oxidação do glicerol	.9
<b>Tabela 3-</b> Potenciais Padrões de Redução para os reagentes da síntese	16
Tabela 4- Composições e reagentes das sínteses	17
Tabela 5- Dados de aquecimento durante as sínteses	18
Tabela 6- Exemplos dos dados para preparo das tintas eletrocatalíticas	22
Tabela 7- Resumo dos procedimentos eletroquímicos realizados	28
Tabela 8- Parâmetros das Eletrólises Realizadas	30
Tabela 9- Produtos esperado na eletro-oxidação do Glicerol (Gly)	31
Tabela 10- Rendimentos das sínteses	33
Tabela 11- Dados de DRX	36
Tabela 12- Dados de ATG	38
Tabela 13- Dados de EDX para os eletrocatalisadores Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C4	41
Tabela 14- Tamanho médio das nanopartículas sintetizadas (TEM)	43
Tabela 15- Resumo das caracterizações físico-químicas	44
Tabela 16- Dados de DRX e TEM para eletrocatalisadores por diferentes métodos	
de sínteses	46
Tabela 17- Dados da Literatura referente à ESCA.	53
Tabela 18- Dados voltamétricos da oxidação do glicerol para Pt/C e PtFe/C de	
diferentes métodos de sínteses	58
Tabela 19- Produtos gerados através da eletrólise do glicerol em meio básico por	
diferentes eletrocatalisadores sintetizados no LEEA	79

# LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG Análise Termogravimétrica

B10 Mistura de 10 por cento de biodiesel com 90 por cento de diesel de petróleo

- **CA** Cronoamperometria
- CFC Cúbica de Face Centrada
- DAFC Direct Alcohol Fuel Cells/Célula Combustível de Álcool Direto

DHA 1,3-Di-hidroxiacetona

DRX Difração de Raios X

EA Eletrodo Auxiliar

E<sub>ap</sub> Potencial Aplicado

ECSA ElectroChemical Surface Area/Área Eletroquimicamente Ativa

EDX Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

EG Ethylene Glycol / Etilenoglicol

ENH Eletrodo Normal de Hidrogênio

Eonset Potencial de início de oxidação

ER Eletrodo de Referência

ERH Eletrodo Reversível de Hidrogênio

ES Eletrólito Suporte

EW Eletrodo de trabalho

FCC Face-Centered Cubic/ Cúbica de Face centrada

**Gly** Glicerol

HPLC High Performance Liquid Chromatography/Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IP Pico Máximo de Densidade de Corrente

LEEA Laboratório de Eletrocatálise e Eletroquímica Ambiental

 $m_{cat}$  Massa de Eletrocatalisador

MET Transmission Electronic Microscopy/Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MM Massa Molar

 $m_{Pt}$  Massa de Platina

PEM Proton Exchange Membrane/ Membrana Trocadora de Proton

**PEMFC** Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Proton

PtFe Platina com inserção de ferro

TR Tempo de Retenção

TT Tratamento Térmico

 $\sigma$  Desvio Padrão

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO1	ł
<ol> <li>CONSIDERAÇÕES INICIAIS</li> <li>CÉLULA A COMBUSTÍVEL</li> <li>CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO</li> <li>ELETROCATALISADORES</li> </ol>	1 2 5 8
<ol> <li>1.5. ESTABILIDADE DOS ÂNODOS CONTENDO PLATINA COM INSERÇÃO DE FERRO</li> <li>1.6. NANOPARTÍCULAS DE PTFE PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL</li> </ol>	. 11 . 12
2. OBJETIVOS	3
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL14	ł
<ul> <li>3.1. TRATAMENTO TÉRMICO DO CARBONO VULCAN XC-72R</li></ul>	. 14 . 15 . 20 . 20 . 21 . 21 . 21 . 21
3.10. CROAMPEROMETRIA	. 25
<ul> <li>3.11. OXIDAÇÃO DO CO ADSORVIDO</li></ul>	. 26 . 27 . 29 . 30 . 31
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	3
<ul> <li>4.1. SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULA</li></ul>	. 33 . 33 . 34 . 34 . 34 . 40 . 42 . 43 . 47 . 49 . 59 . 64 . 72 . 73
5. CONCLUSOES	
6. TRABALHOS FUTUROS	2
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS83	3

## 1. INTRODUÇÃO

### **1.1.CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

O Brasil foi um dos pioneiros no panorama mundial do biodiesel, devido sua grande diversidade em grãos (de onde é extraído o óleo vegetal) e sua extensa criação de animais bovinos (que fornecem gordura animal ou sebo). (2) Tendo grande potencial de produção, desde o final do século XX, investimentos governamentais têm intensificado o mercado produtivo e linhas de pesquisas, viabilizando vários estudos para traçar estratégias para produção e consumo dessa fonte de energia. Dentre as parcerias, foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), que visa substituição gradual do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel. (3,4) Referente a isso, recentemente, em março de 2018, foi aprovado (no Brasil) o B10, que corresponde a mistura obrigatória de 10 % de biodiesel ao diesel de petróleo. Assim, o biodiesel vem sendo produzido em larga escala, com previsões de grande mercado de aplicação e expansão.

A maior parte da produção de biodiesel no Brasil ocorre pelo processo de transesterificação, que consiste na reação química entre gordura animal ou óleo vegetal e um álcool, na presença de um catalisador (Figura 2). (2)



Figura 1- Processo de transesterificação para produção de biodiesel

Fonte: MOTA, C (2009).

De acordo com a

Figura 1 após a transesterificação há a formação do biodiesel e de glicerol (10 %, m:m). Assim, o aumento da produção de biodiesel consequentemente leva ao aumento da produção de glicerol como coproduto da síntese.

O glicerol possui três funções álcool (OH), apresenta elevada densidade de energia (6.260 kWhL<sup>-1</sup>), valor superior aos etanol (5.442 kWhL<sup>-1</sup>) e metanol (4.047 kWhL<sup>-1</sup>). Além disso, o glicerol não é inflamável e não é volátil, sendo assim, energeticamente um combustível muito atrativo. (5,6) Assim, a busca de aplicações lucrativas desse coproduto para geração de energia é de grande interesse. (7)

Diversos ramos da indústria utilizam o glicerol como matéria prima, sendo os de maiores destaques na indústria de cosméticos, fabricação de resinas e aditivos, alimentos, fármacos e detergentes. (8) Além disso, o glicerol pode ser excelente precursor de moléculas de maior valor agregado. (9)

No entanto, o volume produzido é muito superior ao volume requerido pelos ramos das indústrias. Assim, para não se tornar um problema ambiental esse excesso de glicerol deve ser convertido em matérias úteis e consumíveis. (10)

## **1.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

A tecnologia célula a combustível (FC, *fuel cell*) é reconhecida como uma forma limpa de produzir eletricidade com alta eficiência energética em diversas aplicações (portáteis, veiculares e estacionárias). (11,12,13) Atualmente, muitas das grandes marcas de automóveis mundiais (Hyundai, Nissan, Toyota, entre outras) estão implicadas no desenvolvimento de projetos de carros utilizando esta tecnologia. (14)

Embora este assunto apresente ser atual, o princípio de funcionamento da pilha a combustível foi descoberto em 1833, pelo cientista alemão Christin Friedrich Shonbein. O primeiro modelo publicado foi em 1839, por Sir Willian Grove. Grove demonstrou que os gases hidrogênio e oxigênio, em meio de ácido sulfúrico, na presença de platina como ânodo e cátodo eram capazes de gerar eletricidade. Com exceção destes trabalhos iniciais passou um século até que Ludwing Mond e Charles Langer adaptassem a pilha de Grove, para uso industrial. (15,16,17) Na década de 1950, um relativo progresso foi obtido culminando com a construção pela *Union Carbide* de uma pilha de 6 kW que impulsionava um motor de 20 cavalos

desenvolvida por Francis T. Bacon, esta célula tinha KOH como eletrólito. (18) No entanto, a consagração da célula alcalina a combustível somente ocorreu com o projeto NASA entre 1962-1966, onde foi fabricado, pela General Eletric, a pilha de  $H_2/O_2$  utilizando eletrólito polimérico sólido, a qual foi empregada para impulsionar os foguetes do projeto Gemini. Além de impulsionar o foguete, a  $H_2O$  gerada era utilizada pelos astronautas. Após isso, o ressurgimento do interesse em células combustíveis aumentou com a crise energética de 1970. (22)

A célula a combustível, similarmente a uma pilha, realiza a transformação direta da energia química em energia elétrica sendo que a grande diferença entre esses dois sistemas é o possibilidade de reabastecimento de combustível nas FC por um tanque externo. A energia química é proveniente da reação de oxidação de um combustível e redução de um oxidante (oxigênio, na maioria das vezes). (19)

As células modernas podem ser enquadradas em cinco grandes categorias (de acordo com o tipo de eletrólito), conforme mostrado na Figura 1. (20, 21)





Fonte: BARBIR, F 2005 (Adapitado).

Sendo célula alcalina (AFC), célula combustível de eletrólito polimérico (PEMFC, do inglês: *Próton Exchange Membrane Fuel CellI*), célula combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula combustível de carbonato fundido (MCFC) e célula combustível óxido sólido (SOFC). (22,23)

AS PEMFC têm várias vantagens entre as demais: (i) alta potência; (ii) funciona em temperaturas moderadamente baixas e até mesmo em temperatura ambiente, uma grande vantagem frente aos modelos de ácido fosfórico (220 °C) e óxido sólido (1000 °C); (iii) é insensível a CO<sub>2</sub> do ar, portanto permite utilizar ar ao invés de oxidantes puros e (vi) possibilita uma arrancada rápida da pilha.

O eletrocatalisador que tem se mostrado mais eficiente nas PEMFC é a platina, tanto para o ânodo (oxidação do hidrogênio) bem como para o cátodo (redução do oxigênio). Porém, um dos maiores desafios consiste na reação lenta de redução do oxigênio que diminui a eficiência da PEEMFC. (24) Além disso, outros problemas a serem solucionados (ou minimizado) são: o elevado custo por consequência dos eletrocatalisadores e demais co-eletrocatalisadores empregados, custos da membrana e contaminação do eletrocatalisador com CO. (22)

Referente ao combustível, o gás hidrogênio é o combustível com maior destaque nas aplicações em FC. Isso se deve ao seu grande valor de densidade energética e rápida cinética de oxidação. No entanto, a utilização de hidrogênio como combustível apresenta alguns problemas: falta de infraestrutura para produção, distribuição e armazenamento, além de possuir altos riscos de inflamabilidade e explosão. (25) Entre essas dificuldades, atualmente a produção de hidrogênio em larga escala de forma economicamente viável é o que limita a aplicação das FC em larga escala. Processos de reforma de combustíveis fósseis é, atualmente, a forma mais econômica de produção de hidrogênio. No entanto, essa forma de produção gera hidrogênio de pureza inferior à necessária para aplicações em FC, pois diminui a eficiência das FC. (26)

Por consequência dessas dificuldades, a busca por novos combustíveis que possam substituir o hidrogênio tem sido a fonte de numerosas pesquisas nas últimas décadas. Entre elas temos destaque em alguns alcoóis primários como o metanol (27), etanol (28) e glicerol (29,30). Entre esses alcoóis, pesquisas utilizando o glicerol têm se tornado cada vez mais atrativa nos últimos anos, por ser um álcool que está sendo produzido em grande quantidade e ainda não ter aplicação em larga escala.

4

# **1.3. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO**

Os princípios de funcionamento de uma célula a combustível de álcool direto (DAFC) são similares ao de uma PEMFC, diferindo apenas no combustível utilizado. Assim, o cátodo é alimentado por oxigênio, umidificado com pressão, e a solução do álcool é introduzida no ânodo. No eletrocatalisador aniônico ocorre reação de oxidação do álcool que libera elétrons que alimentam o circuito externo, os prótons liberados pela oxidação do álcool atravessam a membrana e reagem com os elétrons do circuito externo e com o oxigênio presente no cátodo, formando água e gás carbônico como produto. Assim, o desempenho das DAFCs é significativamente influenciado pelo álcool utilizado como combustível. (31,27)

A aplicação de glicerol como combustível em DAFC apresenta destaque em ser obtido utilizando biomassa, tem alta segurança, baixa volatilidade, baixa toxidade e alto potencial energético teórico. (7) A Tabela 1 apresenta as reações de oxido-redução e seus respectivos valores de potenciais padrões, ao utilizar o glicerol como combustível e ao utilizar o hidrogênio. (22,32) Embora a oxidação do glicerol seja uma reação promissora, por produzir 14 elétrons para cada molécula de glicerol, a oxidação de glicerol é bem menos investigada que a oxidação dos alcoóis de menor cadeia carbônica (etanol e metanol), em DAFCs.

	Reação Anódica	E°a / V	Reação Catódica	E°c / V	ΔE° / V
<b>Glicerol</b> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	$C_{3}H_{8}O_{3(l)} + 3 H_{2}O_{(l)} \rightarrow 3 CO_{2(g)} + 14 H^{+}_{(aq)} + 14 e^{-1}$	0,049	$7/2 O_{2(g)} + 14 H^{+}_{(aq)} + 14 e^{-} \rightarrow 7 H_2O_{(l)}$	1,229	1,180
Hidrogênio H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	$H_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ H}^{+}_{(aq)} + 2 \text{ e}^{-}$	0,000		1,229	1,229

Tabela 1- Parâmetros teóricos de operação de célula a combustível de hidrogênio e glicerol

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 3 temos um esquema das variáveis de densidade de corrente em função da janela de potencial durante o funcionamento de uma célula a combustível, tendo o glicerol e hidrogênio como combustíveis.





Fonte: Autoria própria.

Conforme mostrado na Figura 3, em uma PEMFC quando se utiliza H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> o valor teórico da reação é  $\Delta E_{H_2/O_2}^{0} = 1,23 \text{ V}$ . No entanto, no processo real, tendo platina como eletrocatalisador do cátodo e no ânodo, o valor obtido para o  $\Delta E_{H_2/O_2}$ é entre 0,5 e 0,7 V. (22) A diminuição do valor de potencial se deve principalmente ao grande sobrepotencial do cátodo ( $\eta_c$ ) por consequência da cinética lenta da redução do oxigênio no eletrodo de platina (24,33, 34).

Ao utilizar glicerol como combustível, o valor teórico é de  $\Delta E_{C_3H_8O_3/O_2}^{o} =$  1,180 V. No entanto, em uma DAFC real, sendo platina o eletrocatalisador do cátodo e do ânodo, além do sobrepotencial  $\eta_c$ , tem-se o sobrepotencial do ânodo ( $\eta_a$ ) que também é elevado (> 0,3 V) e se torna maior quando aumenta-se o fluxo de elétrons requerido, reduzindo, assim, o valor do  $\Delta E_{C_3H_8O_3/O_2} < 0,5 V$ . Para ter densidade de corrente apreciável (1,0 mAcm<sup>-2</sup>) o valor pode diminuir para  $\Delta E_{C_3H_8O_3/O_2} < 0,1 V$ , inviabilizando a aplicação das DAFC com Glicerol. (35) Uma das formas de reduzir o valor do  $\eta_a$  é mudar a composição do eletrocatalisador com inserção de cocatalisadores na platina (PtM), conforme mostrado na Figura 3. A respeito disso, os PtM serão discutidos no próximo tópico (ELETROCATALISADORES).

Além disso, há um complexo mecanismo de reação de oxidação do glicerol que possui diversas possibilidades de rotas reacionais e uma variedade de intermediários. Muitas das vezes os intermediários são inibidores dos sítios ativos dos eletrocatalisadores anódico, reduzindo assim a atividade das DAFCs com o tempo de funcionamento. (36) Assim, um dos maiores desafios das DAFCs consiste em encontrar eletrocatalisadores com elevada eletroatividade para oxidar os alcoóis completamente á dióxido de carbono. No caso do glicerol (bem como outros alcoóis com pequenas cadeias carbônicas), a clivagem das ligações C-C é a etapa limitante para as reações de eletro-oxidação.

Tendo em vista que o processo de oxidação da molécula de glicerol ocorre parcialmente em uma DAFC, o emprego de processos associados que produzam energia e paralelamente gerem produtos com alto valor agregado é muito interessante do ponto de vista tecnológico e pode superar as dificuldades de baixo rendimento energético das DAFC. Tendo esse foco, o controle da seletividade da reação de oxidação do glicerol para formação dos compostos químicos desejados é um grande desafio a ser superado. (37, 38)

Na literatura há artigos referentes à oxidação de glicerol formando produtos úteis ao mercado consumidor: di-hidroxiacetona (39), ácido lático (40), ácido mexolático (41), ácido glicérico (42,43) ácido glicólico (44) e ácido tartrônico. (39) Um esquema geral sobre a oxidação de glicerol é mostrado na Figura 4.





Fonte: MEKHILEF, S (2012).

A Figura 4 apresenta que o processo de eletro-oxidação do glicerol depende principalmente da composição do eletrodo, do pH do eletrólito de suporte e do potencial aplicado. Ao alterar uma ou mais dessas variáveis, diferentes produtos podem ser obtidos.

Tendo o foco na eletrogeração de produtos de alto valor agregado, estudos recentes em nosso laboratório (LEEA- Laboratório de Eletrocatálise e Eletroquímica Ambiental) mostraram que a seletividade está intimamente ligada à composição do eletrocatalisador, concentração do substrato e pH do meio. Assim, em meio alcalino (0,1 molL<sup>-1</sup>) e com concentrações de glicerol (0,1 molL<sup>-1</sup>) glicerato (ácido glicérico) foi o produto principal para ligas de paládio. (45,51) Em outro estudo recente verificouse que ao aumentar a concentração de hidróxido e glicerol (1,0 molL<sup>-1</sup>) à mesma composição de eletrodo apresentava di-hidroxiacetona como produto majoritário (45). Esta dependência com o meio reacional e a co-geração de energia foi objeto de investigação desta dissertação.

### **1.4. ELETROCATALISADORES**

Eletrocatalisadores são substâncias que fornecem aumento na cinética das reações eletroquímicas, sem alterar o equilíbrio químico da reação. Metais que possuem a capacidade de adsorver espécies em sua superfície podem facilitar a transferência de carga das reações eletroquímicas. A platina possui essa qualidade e, por isso, muitas das vezes é o eletrocatalisador ideal para várias reações eletroquímicas. (46,25) Tratando-se de uma FC, na reações de oxidação do hidrogênio, a platina adsorver as moléculas de hidrogênio, podendo, assim, favorecer a ruptura da molécula. Também por adsorção química, no cátodo, a adsorção das moléculas de oxigênio facilita o enfraquecimento da ligação O-O. (47) No entanto, tratando-se de reações de oxidação de moléculas carbônicas, intermediários como o CO e -COH podem ser formados e se adsorvem fortemente aos sítios ativos da platina fazendo com que a atividade eletrocatalítica da platina seja diminuída (envenenamento) durante o processo de oxidação. (48) Assim, uma das soluções para diminuir o envenenamento consiste em modificar a composição da platina, adicionando outros elementos (principalmente metais, PtM, Figura 3) para

melhorar a atividade eletrocatalítica da platina para oxidação de moléculas orgânicas.

Diversos eletrocatalisadores empregando metais nobres em suas composições vêm sendo empregados para aplicações em DAFCs (Tabela 2). No entanto, o custo desses materiais, aliado com os fatores de baixa potência obtida da célula, dificuldade em quebrar as ligações C-C e problemas de envenenamento do eletrocatalisador, são problemas a serem solucionados.

Outros metais como rutênio (Ru), estanho (Sn), níquel (Ni), ródio (Rd), entre outro, vem sendo estudados como co-catalisadores para melhorar as propriedades dos metais nobres (Tabela 2).

Eletrocatalisador	Meio Investigado	REF
	Básico	57
Pt/C	Ácido	49, 50
Pd/C	Básico	51, 52, 53
Au/C	Básico	51,54, 55
PtAu/C	Básico	56
PtPd/C	Básico	57, 58
PdAu/C	Básico	51
PtRu/C	Básico	57, 59, 60
PtSn/C	Ácido	61, 62
PtNi/C	Ácido	62
PdFe/C	Básico	51, 31, 63

Tabela 2- Eletrocatalisadores estudados recentemente na oxidação do glicerol

Fonte: Autoria própria.

Recentemente, eletrocatalisadores a base de metais nobres com inserção de ferro e/ou óxidos de ferro estão ganhando atenção. Poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura empregando o ferro juntamente com metais nobres em processos de oxidação de pequenas moléculas orgânicas: metanol (64) etanol (65,66) e glicerol (Tabela 2). A reduzida quantidade de artigos se deve principalmente pela instabilidade das partículas de ferro em meio aquoso.

No início, nas DAFC tinha-se somente o propósito de geração de energia, no entanto, por consequência da dificuldade de converter os alcoóis em CO<sub>2</sub> o foco atual com o glicerol é, na maioria das vezes, a geração de produtos de alto valor agregado, juntamente com a geração de energia.

O ferro e/ou óxido de ferro tem diferentes aplicações catalíticas reconhecidas. Eles podem ser usados em células fotovoltaicas,(67,68,69) fotofenton e processo de eletrofenton em processos de tratamento de águas residuais (70,71), eles podem ser isolados ou combinados com outros metais catalíticos para reações de desprendimento de oxigênio (72) e redução de oxigênio.(73,74,75) Outro fato que deve ser resaltado é que o ferro é um metal de baixo custo e de fácil obtenção.

Assim, ao realizar a inserção do ferro na platina espera-se que a atividade eletrocatalítica da platina seja melhorada além de reduzir o custo dos eletrodos. Normalmente, a melhora da atividade eletrocatalítica do metal nobre pode ser atribuída a três importantes efeitos, de forma isolada ou combinados entre si: efeito bifuncional, efeito eletrônico e efeito geométrico.

O efeito bifuncional pode ocorrer quando a platina tem inserção de elementos que fornecem espécies oxigenadas quando em baixos potencias (E<0,6 V *vs* ERH). Dessa forma, a oxidação dos contaminantes pode ocorrer mais facilmente. (76,77, 78)

O efeito eletrônico pode ocorrer quando o elemento inserido na platina alterar as propriedades eletrônicas da platina, mudando a força de adsorção entre a platina e as espécies carbônicas adsorvidas. (79) Ou seja, quanto maior for densidade de elétrons na banda *5 d* da platina, por consequência de transferência de elétrons do ferro, mais fraca será a ligação entre a platina e a espécie carbônica. Dessa forma, pode-se ocorrer maior velocidade de oxidação. (80)

O efeito geométrico pode ocorrer quando o elemento inserido na rede cristalina da platina fornece modificações nos parâmetros de rede, aumentando ou diminuindo a distância entre os planos geométricos, facilitando, assim, o arranjo para que ocorram benefícios no processo de adsorção e, por consequência, maior eletroatividade. (81)

Assim, o efeito bifuncional facilita a disponibilização de espécies oxigenadas para o processo de oxidação e os efeitos eletrônico e geométrico influenciam, principalmente, na propriedade de adsorção entre a platina e a espécie carbônica. Além disso, ao sintetizar eletrocatalisadores para serem aplicados como eletrodos em DAFCs, algumas propriedades físico-químicas são de grande interesse: o tamanho das partículas devem ter grandeza nanométrica e boa dispersão e homogeneidade de tamanho e composição química das nanopartículas sintetizadas. Eletrocatalisadores com essas qualidades possuem grande área eletroquimicamente ativa que é uma das variáveis que pode fornecer aumento de eletroatividade no processo de oxidação das moléculas orgânicas.

# 1.5. ESTABILIDADE DOS ÂNODOS CONTENDO PLATINA COM INSERÇÃO DE FERRO

Ao iniciar estudos envolvendo eletrodos com inserção de ferro, um dos fatores de grande interesse é a estabilidade do material formado em funções do pH e potencial ao qual o material é submetido. O Diagrama de Pourbaix permite avaliar em uma representação gráfica as fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico, sendo comumente representado pelas variáveis de potencial (V *vs* REF) *vc* pH. Os pontos de equilíbrio iônicos são representados por linhas contínuas. Os equilíbrios iônicos são deduzidos, na maioria dos casos, a partir da equação de Nernst. Sendo um diagrama de fases, o Diagrama de Pourbaix não fornece informações sobre a cinética dos equilíbrios (82). Na Figura 5 é apresentado o diagrama de Pourbaix do Ferro em água à 25°C. As linhas pontilhadas representam o processo de oxidação e redução da água e a região hachurada apresenta a região de interesse de estudo anódico, em uma DAFC.

Tratando-se de aplicações anódicas, a janela de potencial do processo de oxidação do glicerol deve varia entre 0 e +0,7 V (conforme foi descrito com a Figura 3), assim, observa-se que em meio fortemente ácido (pH< 1) o equilíbrio está deslocado para processos de corrosões, onde o ferro metálico é oxidado para Fe<sup>2+</sup> em potenciais não muito positivo e para Fe<sup>3+</sup> quando o potencial é mais positivo. Por outro lado em meio básico, a maior parte da região é de passivação, onde o ferro é oxidado para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é estável em meio aquoso.

Figura 5- Diagrama de Pourbaix para o ferro em água a 25°C. Área hachurada demarcando a região de interesse de estudo anódico em uma DAFC



Fonte: Pourbaix, 1956. (Adapitado)

Assim, para realizar a caracterização efetiva dos eletrodos contendo platina e ferro se faz necessário realizar a caracterização da estabilidade ao variar o pH e ao variar o potencial aplicado no eletrodo. Embora o Diagrama de Pourbaix forneça os equilíbrios que o ferro está submetido, eletrocatalisadores contendo platina e ferro (formando liga e/ou soluções sólidas) podem apresentar características distintas dos metais puros.

### 1.6. NANOPARTÍCULAS DE PtFe PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Tendo em vista todos os tópicos apresentados, para fornecer aplicações rendáveis para a excedente quantidade de glicerol produzida nos dias atuais, se torna necessário o desenvolvimento de pesquisas que tenham o propósito de investigar eletrocatalisadores com alta atividade catalítica, grande seletividade, boas estabilidades química e eletroquímica bem como reduzido preço de fabricação. Assim, estudos envolvendo a eletro-oxidação do glicerol utilizando anodos com nanopartículas de platina com inserção de ferro se tornam interessantes no ponto de vista eletrocatalítico e econômico. Nanopartículas PtFe fornecem grandes expectativas de serem ânodos promissores para aplicações em células a combustíveis de glicerol que sejam associadas a geração de produtos de alto valor agregado.

### 2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação foi investigar a atividade eletrocatalítica de nanocatalisadores contendo platina com inserção de ferro e/ou óxido de ferro na eletro-oxidação do glicerol, visando obter produtos de alto valor agregado.

Para isso, as seguintes etapas foram realizadas:

a) Preparação dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C, Pt<sub>x</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>w</sub>/C, Fe/C e Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C utilizando o método Poliol e suportados em carbono Vulcan.

b) Caracterização física das eletrocatalisadores empregando técnicas de ATG, DRX, EDX, MEV e MET, para obter informações sobre a estrutura do material, composição, tamanho e distribuição das partículas na superfície do carbono Vulcan.

c) Caracterização eletroquímica da oxidação do glicerol por técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, realizadas em meio ácido e meio básico. Além disso, estimativa da área eletroquimicamente ativa por técnica de integração da área da carga da oxidação de CO a CO<sub>2</sub> e dessorção de H<sub>2</sub>.

d) Realização de eletrólises em potencial controlado e análise dos produtos formados no processo empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, tendo o propósito de quantificar os produtos de maior valor agregado.

#### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A limpeza das vidrarias foi realizada empregando-se duas soluções: primeiramente, imersão em uma solução de KMnO<sub>4</sub> (Synth) em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Synth) durante 24 h e, posteriormente, após lavar com água em abundância para completa remoção dos resíduos, foi feita a imersão em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth) em pH ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Synth). A solução de KMnO<sub>4</sub> tem o propósito de oxidar contaminantes (principalmente resíduos orgânicos) e a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é utilizada para remover vestígios dos produtos da oxidação, bem com reduzir outras impurezas. Esse procedimento foi adotado para remover contaminações de qualquer espécie de matéria orgânica residual e traços de metais.

### 3.1. TRATAMENTO TÉRMICO DO CARBONO VULCAN XC-72R

O carbono Vulcan XC-72R possui baixo custo, boa estabilidade e grande área superficial, assim, a partículas metálicas podem ficam mais dispersas, proporcionando eletrocatalisadores com maior área eletroquimicamente ativa e maior estabilidade eletroquímica.

O tratamento térmico tem o propósito de aumentar a área superficial do carbono e remover algumas impurezas orgânicas O carbono Vulcan XC-72R foi tratado termicamente com do fluxo de gás nitrogênio ( $N_2$ ) em alta temperatura, em mufla tubular. (83) Aproximadamente 10 g de carbono foi disperso dentro do tubo de quartzo da mufla tubalar e aqueceu-se a 400 °C, por quatro horas, mantendo o fluxo de  $N_2$  dentro do tubo durante todo o aquecimento. Após isso, o carbono foi armazenado em um frasco com tampa.

O carbono tratado termicamente foi utilizado como suporte das partículas metálicas sintetizadas.

### 3.2. SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS

A escolha do método de síntese buscou satisfazer os requisitos: ser um método relativamente limpo, simples e rápido, esperando-se pequenos tamanhos de nanopartículas (<5nm), boa dispersão de nanopatículas e boa homogeneidade de composição química. Assim, o método poliol foi adotado para atingir esses quesitos e, além disso, é um método de síntese significativamente simples, com boa reprodutibilidade, além de ser bem descrito pela literatura. (84,85,86)

O método poliol foi descrito por Fièvet e col. (87) e consiste na redução de íons metálicos em meio alcoólico, normalmente por um poliálcool como o etilenoglicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento das partículas. (88) O modelo de reação geral apresenta as seguintes etapas: (i) dissolução do precursor metálico no poliálcool; (ii) redução do metal em solução e (iii) etapas de nucleação e crescimento.

Utilizou-se o método de síntese poliol, com aquecimento clássico (chapa de aquecimento e sistema de refluxo), através de etilenoglicol (EG) em meio básico (pH 13) e temperatura suficiente para reduzir os metais, conforme descrito na literatura (94). A Figura 6 descreve o mecanismo proposto para o método Poliol. (89,90)



Figura 6- Mecanismo do método de síntese Poliol

Fonte: Yaovi Holade, 2015.

De acordo com o mecanismo, a formação do intermediário acetaldeído na presença de íons hidroxila promove a redução dos íons metálicos. A Tabela 3 descreve os valores de potenciais padrões de redução para o processo de síntese.

Composição	Semi Reação de Redução	E° <sub>Redução</sub> / V vs ENH (25 <sup>°</sup> C)	REF
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	$Fe^{2+}+2e^{-}=Fe_{(s)}$	-0,440	91
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6	$PtCl_6^{2^-} + 2e^- = PtCl_4^{2^-} + 2Cl^-$	+0,726	92
H <sub>2</sub> O	$PtCl_4^{2^-} + 2e^- = Pt_{(s)} + 4Cl^-$	+0,758	92
Hidrazina	$N_{2(g)}$ + 4H <sub>2</sub> O <sub>(I)</sub> + 4e <sup>-</sup> = N <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub> + 4OH <sup>-</sup>	-1,160	93

 Tabela 3- Potenciais Padrões de Redução para os reagentes da síntese

Fonte: Autoria própria.

Dentre os precursores metálicos utilizados na síntese dos eletrocatalisadores Pt:Fe, o precursor da Pt (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6 H<sub>2</sub>O) apresenta E<sup>o</sup> de redução positivos e leva à formação de partículas de Pt metálica. Ao contrário disso, a redução do precursor do Fe<sup>2+</sup> (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) não é espontânea, precisando, assim, de um agente redutor com  $E^{o}_{Redução} > 0,44$  V para que seja possível ocorrer a redução de Fe<sup>2+</sup> para Fe metálico. Termodinamicamente, o acetaldeído, formado durante a síntese, é capaz de reduzir o Fe<sup>2+</sup> para Fe metálico, bem como a Pt<sup>4+</sup>. A hidrazina foi empregada para verificar o efeito de um agente redutor externo.

Todos os eletrocatalisadores foram sintetizados com massa total de aproximadamente 200 mg, sendo, nominalmente, 20 % de metais e 80 % de carbono. A proporção atômica nominal entre Pt:Fe ou óxido do ferro, foi de 1:1.

Primeiramente, adicionou-se 100,0 mL de etilenoglicol (J. T. Baker) em um balão de fundo redondo de três bocas (250 mL) e acertou-se o pH para 13, com 400 mg NaOH deixando em ultrassom por 30 min . Após dissolver o NaOH, pesou-se, primeiramente, a massa apropriada do sal precursor do ferro II (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) e transferiu-se, quantitativamente, para o balão contendo o etilenoglicol em pH 13. Após a transferência, deixou-se o balão em ultrassom por 30 min. Após dissolver o sal de ferro adicionou-se o sal precursor de platina (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) seguindo o mesmo procedimento realizado com o sal do ferro.

É interessante ressaltar que a síntese Poliol utilizada contém somente o etilenoglicol como substância líquida (não há adição de água ou outro álcool) o que dificulta a formação de óxidos durante o processo de síntese. (94) Assim, nos casos das sínteses dos óxidos de ferro (e platina com óxido de ferro) saturou-se e manteve-se o borbulhamento de gás oxigênio na solução de síntese durante toda a síntese para formar o óxido do ferro.

Os valores de massa dos sais precursores utilizados nas sínteses estão apresentados na Tabela 4.

Composição Nominal	Precursor de Pt	Massa de Pt (mg)	Precursor de Fe	Massa de Fe (mg)	Massa de C (mg)	Massa total nominal (mg)		
Fe/C			FeCl <sub>2</sub> .	40,7	158,5	100.2		
			4 ⊓₂∪ FeCl₂			199,2		
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C		4 H <sub>2</sub> O	29,5	159,8	189,3			
Pt/C	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .	40.0			160 1			
100	6 H <sub>2</sub> O	40,0			100,1	200,1		
Pta - Fea - /C	$h_{2}Fe_{0,5}/C \qquad \begin{array}{c} H_{2}PtCI_{6}. \\ 6 H_{2}O \end{array} \qquad \begin{array}{c} 30,1 \\ 4 H_{2}O \end{array}$	30.1	30.1	30.1	FeCl <sub>2</sub> .	89	160.2	
		0,9	100,2	199,2				
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C Hidraz.	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .	33,6	22.6	22.6	FeCl <sub>2</sub> .	0.1	160.0	
	6 H <sub>2</sub> O		4 H <sub>2</sub> O	3,1	100,0	202,7		
Pt <sub>0,5</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) <sub>0,5/y</sub> /C	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .	<b>33 3</b>	FeCl <sub>2</sub> .	14.0	160 5			
	6 H <sub>2</sub> O	23,2	4 H <sub>2</sub> O	14,0	160,5	197,7		

Tabela 4- Composições e reagentes das sínteses

Fonte: Autoria própria.

Após completa dissolução dos sais dos precursores metálicos foi montado o sistema de refluxo em um balão de três bocas onde conectou-se o condensador de bolas, o termômetro e uma pipeta de Paster (para entrada de gás) conforme a necessidade da síntese realizada. Na parte de cima do condensador plugou-se um *trap* (contendo etileno glicol) para evitar a entrada de ar no sistema de refluxo. Em uma vasilha de vidro foi adicionado silicone líquido e mergulhou-se o balão na vasilha até o nível da solução interna. O sistema utilizado é apresentado na Figura 7.

Tendo todo o sistema montado, ligou-se a agitação magnética (em velocidade alta) e borbulhou-se nitrogênio (ou oxigênio nos casos das sínteses com óxidos de ferro) na solução do balão por 10 minutos. O fluxo de gás e a agitação foram mantidos durante todo o aquecimento. A chapa de aquecimento contém um termopar que foi utilizado para limitar o valor máximo de temperatura do silicone, durante o aquecimento. Após o término do aquecimento, deixou-se o balão esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se a massa de carbono tratado termicamente ao balão (Tabela 4). Em seguida, colocou-se o balão em ultrassom por 30 minutos, para completa dispersão do carbono. Após o ultrassom, colocou-se o balão em agitação magnética por 24 horas, para que as partículas metálicas fossem adsorvidas ao carbono ativado.



Figura 7- Sistema de refluxo utilizado na síntese das nanopartículas

Fonte: Autoria própria.

Os dados referentes ao aquecimento/temperatura durante as sínteses estão contidos na Tabela 5.

Síntese	Temperatura do Refluxo (± 5 °C)	Tempo total de aquecimento (± 0,1 h)	Rampa de aquecimento (°C/min)	Gás borbulhado	
Fe/C	130	5,5	2,5	$N_2$	
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C	180	5,5	5,0	O <sub>2</sub>	
Pt/C	130	5,5	2,2	$N_2$	
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C	130	5,5	2,5	$N_2$	
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C_Hidrazina	130	4,0	2,5	$N_2$	
Pt <sub>0,5</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>zy</sub> ) <sub>0,5/y</sub> /C	180	7,0	4,0	O <sub>2</sub>	

Tabela 5- Dados de aquecimento durante as sínteses
--

Após a agitação, iniciou-se o processo de filtragem a vácuo, utilizando membrana hidrofóbica de 0,2 µm de poro (Millipole). Lavou-se o filtrado com aproximadamente um litro de água Milli-Q e, por fim, duas alíquotas de 10 mL de etanol, sem deixar a membrana secar no momento da filtragem. A membrana contendo o eletrocatalisador lavado foi colocada em um vidro de relógio e foi mantida na estufa a 80 °C por 4 horas, para completa secagem. Após o tempo de aquecimento, a massa do eletrocatalisador foi retirada da membrana e foi macerada. Por fim, armazenou-se o pó eletrocatalítico em um pequeno frasco de vidro com tampa.

Nos casos das sínteses dos eletrocatalisadores com óxidos de ferro,  $(Fe_yO_z)_w/C$  e  $Pt_x(Fe_yO_z)_w/C$ , a temperatura de refluxo foi superior às demais para ocorrer a formação dos óxidos de ferro.  $Pt_xFe_y/C$  sintetizada com hidrazina (86)  $(Pt_xFe_y/C_Hidrazina)$ , adicionou-se hidrazina na quantidade estequiométrica de metais antes de iniciar o aquecimento, conforme a reação química (Tabela 3). Além disso, a síntese com hidrazina foi realizadas "*on pot*". Ou seja, o carbono foi adicionado à mistura contendo os dos precursores metálicos antes do início do aquecimento.

### 3.3. ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O espectrofotômetro de absorção atômica utilizado foi da marca Analytikjena e modelo contrAA 700. A atomização foi realizada no modo chama. A fonte de radiação foi uma lâmpada de arco curto de xenônio (que emite em uma ampla faixa de comprimento de onda), da qual foram selecionados os dois comprimentos de onda mais sensíveis do ferro (248 e 327 nm). Referente à chama, utilizaram-se os gases acetileno-ar comprimido em 60 Lh<sup>-1</sup> e a altura do queimado foi de 6 mm.

As análises de espectrofotometria de absorção atômica (100,95) foram realizadas com os filtrados obtidos durante os processos de lavagem das sínteses dos catalisadores.

### 3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O padrão de difração de raios X (DRX) (96) dos eletrocatalisadores foi obtido a partir de um difratômetro de raios X (D5005 Siemens) operado com radiação Cu-K ( $\lambda$  = 1.5406 Å) gerada a 40 kV a 40 mA, escala 2 $\theta$  = 20° - 90°, etapa = 0.03°, tempo da etapa = 3 s, e tempo total da análise = 7000 s. A composição da fase do nanocatalisador e a posição relativa à radiação monocromática K $\alpha$  foram obtidos por meio de ajuste da faixa angular experimental de interesse à função de *Pseudo-Voigt* pelo pico do cristalito usando o software *Profile Plus Executable Refinement Program* (Siemens AG). O tamanho do cristalito foi obtido através do pico em 2 $\theta$  = 40°, correspondente ao plano (1 1 1) da platina, usando a equação de *Debye-Scherrer*,

$$D = \frac{K (\lambda \times \frac{180^{\circ}}{\pi})}{\sqrt{\beta^2 \cdot S^2 \cos\theta_{\beta}}} \quad Equação 1$$

onde, **D** é o tamanho aparente do cristalito, **K** é o fator geométrico (0,9 para cristalito esférico), **λ** é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), **S** é a linha de precisão do aparelho (0,001°), **β** é a largura meio pico e  $\theta_{\beta}$  é o ângulo correspondente a máxima intensidade do pico. (97).

Os parâmetros de rede e volume da célula unitária foram determinados usando o método de mínimos quadrados empregando o software computacional *U*-*Fit* v1.3. Os valores experimentais de 2θ e os planos de reflexão (*hkl*) foram utilizados para obtenção de parâmetros da célula unitária.

### 3.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises de termogravimetria (ATG) foram realizadas utilizando aparelho SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments. Aproximadamente 5 mg de cada eletrocatalisador, com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e ambiente de ar comprimido foram empregados nas análises. A janela de temperatura foi da temperatura ambiente até 900 °C em um cadinho de platina com volume de 110 μL.

A termogravimetria derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) também foram analisadas para alguns eletrocatalisadores.

### 3.6. ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

As análises de energia dispersiva de raios X (EDX) (98,99) foram utilizadas com os propósitos de fornecer a proporção de metais em cada eletrocatalisador e verificar a homogeneidade das composições químicas. As análises de EDX foram realizadas acopladas a análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nas análises como MEV, utilizou-se um microscópio Leica Zeiss LEO modelo 440 acoplado a um analisador modelo Oxford 7060.

### 3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar, usando um microscópio FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM (200 kV), equipado com um filamento LaB6, resolução de 0,24 nm.

O preparo das amostras foi realizado dispersando um dos eletrocatalisadores em isopropanol em um tubo *Falcon*, de forma a obter uma solução bem diluída. O tubo foi colocado em ultrassom por 10 min. Esssa dispersão foi gotejada em uma malha de cobre especial para análises em TEM.

O tamanho, morfologia e distribuição de tamanho de partícula média foram determinados. As medição do diâmetro de partículas isoladas foram realizadas utilizando o software ImageJ e estimado a partir da medição de aproximadamente 400 nanopartículas isoladas.

### 3.8. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Em todas as etapas de caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores utilizaram-se eletrodos de carbono vítreo de diâmetro igual a 0,3 cm (área 7,07.10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>) como suporte dos eletrodos de trabalho. Os eletrodos de carbono vítreo foram previamente limpos em alumina (primeiramente em alumina de 0,3, seguida por 0,05 e, por fim, 0,03 microns), antes de gotejar a tinta contendo o eletrocatalisador. Os

eletrodos foram preparado gotejando 5,0 uL de uma tinta eletrocatalítica (suspensão contendo um dos eletrocatalisadores) ao eletrodo de carbono vítreo.

O procedimento de preparo da tinta foi: em um eppendorf, adicionou-se o valor de massa do eletrocataliador ( $m_{cat}$ ) e 100 µL de uma solução contendo 95,0 µL de isopropanol (Merck) e 5,0 µL de solução de Nafion 5 % (Sigma-Aldrich). O Nafion é um polímero condutor e tem o propósito de melhorar a aderência da tinta ao eletrodo. Subsequentemente, submeteu-se o eppendorf em ultrassom por 30 minutos, tempo suficiente para completa dispersão, formando uma suspensão homogênea. Dessa suspensão homogênea, 5,0 µL foi depositado sobre o centro de cada eletrodo de carbono vítreo e após secar a temperatura ambiente esses eletrodos foram usados como eletrodo de trabalho (EW). Os EW foram preparados em triplicada de cada tinta preparada. A Tabela 6 apresenta alguns dos valores de massas usados para preparo das tintas eletrocatalíticas.

Composição da Síntese	mcat (mg)	Isoprop. / Nafion (%)	Volume de solução (uL)	EW	Volume depositado (uL)	Massa de Pt (μg)
Pt/C E-Tek	2,15	95/05	100,0		5,0	43,0
Pt/C	2,35	95/05	100,0	-	5,0	21,6
Pt <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> /C	2,40	95/05	100,0	C Vítreo	5,0	13,0
Pt <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> /C_Hidraz.	2,15	95/05	100,0	The ob	5,0	3,11
Pt <sub>0.95</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>zy</sub> ) <sub>0.05/y</sub> /C	2,45	95/05	100,0		5,0	14,2
Pt <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> /C_Hidraz.	3,55	95/05	350,0	Folha de C	100	45,6

Tabela 6- Exemplos dos dados para preparo das tintas eletrocatalíticas

Fonte: Autoria própria.

Para saber a quantidade da massa (mg) de platina gotejada ao eletrodo de trabalho de carbono vítreo empregou-se os resultados dos dados de EDX e ATG. Os valores da massa de platina (m<sub>Pt</sub>) foram utilizados para normalizar dos dados eletroquímicos.

Os valores de m<sub>Pt</sub> contida em cada tinta preparada foram obtidos empregando a equação:

$$m_{Pt} = \frac{m_{cat}}{(f_{M:C}) x (f_{M1:M2})}$$
 Equação 2

Onde,  $m_{Pt}$  = massa de Pt. Esse valor é usado para normalizar os valores de corrente, visto que os eletrocatalisadores sintetizados possuem diferentes valores de platina.

 $m_{cat}$  = massa de eletrocatalisador a ser aferida e adicionada no eppendorff para fazer a tinta eletrocatalítica;

 $f_{M1:M2}$  = fração da massa entre o metal nobre e o ferro metálico (ou óxido de ferro) da composição do eletrocatalisador, dado retirado das análises de EDX;

 $f_{M:C}$  = fração da massa entre a quantidade total de metal e o carbono, dado retirado das análises de ATG;

Nos casos em que o não se teve platina na composição (Fe/C e Carbono), fixou-se  $m_{cat} = 2,00$  mg. Assim, ao gotejar 5  $\mu$ L no eletrodo de carbono vítreo, a massa depositada foi de 0,1 mg (de Fe/C ou de Carbono).

# 3.9. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Toda a caracterização eletroquímica foi realizada empregando potenciostatogalvanostato Solartron modelo 1480 Multistat. E as análises foram realizadas a temperatura ambiente (23 $\pm$ 2 °C). Dois eletrólitos de suporte (ES) foram utilizados para realizar as análises eletroquímicas: 0,50 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) e 0,10 molL<sup>-1</sup> de NaOH (Merck). A concentração de glicerol (99 %, Sigma-Aldrich) foi mantida constante em 0,50 molL<sup>-1</sup>.

As medidas de voltametria cíclica (100,101) (VC) foram realizadas em uma célula convencional sem divisão entre cátodo e ânodo, com cinco entradas: três para os eletrodos e duas para entrada e saída de gás inerte (Figura 8). O volume de solução utilizado na célula eletroquímica foi de 50,0 mL. Os eletrodos utilizados foram: eletrodos de trabalho (EW), que consistiu no carbono vítreo com a deposição da tinta de um dos eletrocatalisadores sintetizados ou Pt/C E-Tek, comercial; eletrodo auxiliar (EA), um fio de platina platinizado; e eletrodo de referência (ER). O eletrodo de referência foi escolhido de acordo com o pH do ES, sendo que foi utilizado o Eletrodo Reversível de Hidrogênio, ERH (0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) quando em ES ácido e eletrodo de mercúrio/óxido de mercúrio, Hg/HgO (0,1 mol L<sup>-1</sup> de 23
NaOH) em meio básico. O eletrodo Hg/HgO estava deslocado em +0,95 vs. ERH (ERH preparado em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH). Além dos eletrodos, um tubo de vidro foi usado para desoxigenar as soluções, borbulhando  $N_2$  (úmido em um fraco contendo o ES) na solução contida na célula eletroquímica durante 10 min, antes de cada análise eletroquímica.



Figura 8- Esquema da célula utilizada nos experimentos eletroquímicos

Fonte: Autoria própria.

#### 3.9.1. Condicionamento Eletroquímico

Antes de cada análise com os EW foi necessário realizar um processo de condicionamento eletroquímico para ativação dos sítios catalíticos dos eletrocatalisadores. O procedimento de condicionamento eletroquímico foi padronizado como: 2 ciclos voltamétricos a 10 mVs<sup>-1</sup>, seguido por 25 ciclos voltamétricos a 50 mVs<sup>-1</sup> e, por fim, 2 ciclos voltamétricos a 10 mVs<sup>-1</sup>. A janela de potencial empregada foi de 0,05 a 1,05 V *vs.* ERH em meio ácido e -0,90 a 0,1 V *vs.* Hg/HgO em meio básico.

#### 3.9.2. Oxidação com Glicerol

Nas análises voltamétrica com glicerol, repetiu-se o processo de montagem da célula eletroquímica, mas, neste caso, adicionando 50,0 mL da solução de glicerol 0,50 molL<sup>-1</sup> em ES, mantendo as mesmas janela de potencial do condicionamento eletroquímico (0,05 a 1,05 V *vs.* ERH em meio ácido e -0,90 a 0,1 V *vs.* Hg/HgO em meio básico). A quantidade de número de ciclos foi de 2 voltamogramas sequenciais.

#### 3.9.3. Teste de Estabilidade

Utilizou-se da voltametria cíclica para verificar a estabilidade dos eletrocatalisadores. O procedimento adotado foi realizar 1000 ciclos voltamétricos simultâneos com a velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>, com a mesma janela de varredura que o condicionamento eletroquímico. Após a ciclagem foi verificado os voltamogramas (10 mVs<sup>-1</sup>) antes e após o teste de estabilidade.

## 3.10. CROAMPEROMETRIA

As análises de cronoamperometria (CA) foram realizadas na mesma célula descrita para as análises de VC. O valor do E<sub>ap</sub> foi escolhido de forma que todos os eletrocatalisares possuíssem atividade para oxidar o glicerol. Esse procedimento foi realizado com o propósito de verificar a atividade e a estabilidade dos eletrocatalisadores perante a eletro-oxidação do glicerol, analisando a resposta da corrente durante o tempo de aplicação do potencial fixo (sistema estacionário).

O procedimento das CA (100) foi aplicar um valor de potencial fixo ( $E_{ap}$ ) por 30 minutos em três experimentos consecutivos (1,5 horas). Entre cada CA foi realizado o procedimento de registrar dois ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup> e janela de potencial de 0,05 a 1,05 V *vs* ERH.

# 3.11. OXIDAÇÃO DO CO ADSORVIDO

A análise de oxidação do CO adsorvido (CO-Stripping) (102) permite obter estimativas da área eletrocataliticamente ativa (*Electrochemical Surface Area*, ECSA) de cada eletrocatalisador.

O monóxido de carbono tem a propriedade química de adsorve fortemente nos sítios ativos da platina. Aplicando um potencial levemente positivo, valor contido na região de desorção do hidrogênio (0,05-0,35 V vs ERH), ocorre quimissorção das moléculas de CO na platina. Com isso, a análise dos VCs, antes e depois da adsorção de CO, é possível encontrar a densidade de carga correspondente à oxidação do CO a  $CO_2$  e, assim, estimar a ECSA de cada eletrocatalisador depositado no eletrodo de carbono vítreo.

A Figura 9 descreve o procedimento voltamétrico adotado para estimativa do valor de carga de oxidação do CO adsorvido bem como da carga de dessorção de H<sub>2</sub>. Tendo os valores de carga ( $Q_{CO}$  e/ou  $Q_{H2}$ ), a estimativa da ECSA foi realizada (103) assumindo-se que a cobertura saturada por uma monocamada de CO é de 420 µC.cm<sup>-2</sup> e uma monocamada de H<sub>2</sub> é de 210 µC.cm<sup>-2</sup>.





Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, após condicionar o eletrodo, registrou-se dois voltamogramas cíclicos com velocidade de 10 mVs<sup>-1</sup>. Em sequência, aplicou-se o potencial de 0,3 V vs. ERH durante 40 min, sendo que durante os primeiros 15 minutos borbulhou-se CO na solução de ES (tempo suficiente para saturar a solução de ES com CO) e nos 25 minutos restantes borbulhou-se N<sub>2</sub> para retirar o CO da solução de ES, ficando somente o CO adsorvido na superfície eletrocatalítica do eletrodo de trabalho. Por fim, registrou-se dois voltamogramas cíclicos consecutivos (10 mVs<sup>-1</sup>). A variação da densidade de carga dos voltamogramas (na presença e ausência de CO) fornece o valor da carga de oxidação do CO à CO<sub>2</sub>. A janela de varredura de potencial foi a mesma do procedimento de voltametria cíclica (0,05 a 1,05 V vs. ERH).

# 3.12. RESUMO DOS PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS REALIZADOS

Um dos principais propósitos da caracterização eletroquímica foi encontrar o potencial de inicio de oxidação (E<sub>onset</sub>) do glicerol para todos os eletrocatalisadores analisados. O valor de pico máximo de densidade de corrente de oxidação (Ip) também é de grande interesse. Além disso, os dados foram analisados com o propósito de obter valores de potenciais (E<sub>Ap</sub>) onde todos os eletrocatalisadores oxidam o glicerol. A janela dos possíveis E<sub>ap</sub> para oxidar o glicerol foi utilizada nas eletrólises. Outros resultados de interesses foram: estimativas da área eletroquimicamente ativa, estabilidade dos eletrocatalisadores sintetizados, potencial de início de formação do óxido de ferro, formação da dupla camada e potencial de início de oxidação do CO. Ao obter todos esses resultados tem-se o propósito de caracterizar os eletrocalisadores e investigar os motivos de suas atividades eletrocatalíticas. A Tabela 7 descreve os procedimentos eletroquímicos realizados.

	N° da Etapa	Des	crição das Análises	ES	Gly em ES
			Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	
	1 <sup>a</sup>	VC	Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	10	
			Número de Ciclos	2	
Condicionamonto			Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	
Eletroquímico	2 <sup>a</sup>	VC	Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	50	
			Número de Ciclos	50	
			Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	
	3 <sup>a</sup>	VC	Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	10	
			Número de Ciclos	2	
			Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	
	1 <sup>a</sup>	VC	Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	10	
			Número de Ciclos	2	
Caracterização da	2 <sup>a</sup>	VC	Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	
Estabilidade			Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	50	
Eletroquímica			Número de Ciclos	1000	
	3ª	VC	Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	
			Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	10	
			Número de Ciclos	2	
			Janela de E/V vs ERH	0,05 - 1,05	0,05 - 1,05
	Única	VC	Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	10	10
			Número de Ciclos	2	2
			Eap/V vs ERH		0,7
Caracterização da Atividade	Única	CA	Tempo/ min		90 (3X30)
Eletrocatalítica			VC entre cada CA		Sim
			$E_{ap}$ /V vs ERH	0,3	
	1 <sup>a</sup>		Tempo $N_2$ / min	15	
		CO- Strippina	Tempo O <sub>2</sub> / min	25	
	<b>C</b> <sup>3</sup>	, r: <u>5</u>	Velocidade/ mVs <sup>-1</sup>	10	
	2 <sup>a</sup>		Número de Ciclos	3	

## Tabela 7- Resumo dos procedimentos eletroquímicos realizados

Fonte: Autoria própria.

## 3.13. ELETRÓLISES

Todas as eletrólises foram realizadas no mesmo potenciostato da caracterização eletroquímica e temperatura ambiente (23±2 °C).

Os experimentos de eletrólise a potencial controlado foram realizados durante 4 horas ininterruptas. Utilizou-se uma célula de vidro composta por dois compartimentos e volume total de 10,0 mL para cada lado. No ânodo, o ES contendo glicerol foi desoxigenado com N<sub>2</sub> por cerca de 30 min, antes da eletrólise. No cátodo, utilizou-se somente ES. Os compartimentos foram separados empregando uma membrana trocadora de ânions (35 µm de espessura, Fumatech) nas eletrólises em meio básico. Uma espiral de platina platinizada atuou como eletrodo auxiliar. Como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado com a própria solução do eletrólito de suporte. Durante o processo de eletrólise manteve-se agitação magnética com velocidade média e célula vedada. A Figura 10 é apresentado um esquema da célula eletroquímica para a realização dos experimentos de eletrólises.



Figura 10- Esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de eletrólises

Fonte: Autoria própria.

A tinta foi preparada da mesma forma que a dos eletrodos de carbono vítreo (Tabela 6), no entanto, o volume de 50,0  $\mu$ L da tinta catalítica foi depositado em cada um dos lados de uma folha de Papel de Carbono Toray (dois lados de 1,0 x 1,0

cm = 1,0 cm<sup>2</sup> de área geométrica superficial, sendo 2,0 cm<sup>2</sup> a área total do eletrodo). O contato elétrico com a folha de Papel de Carbono Toray foi realizado com um fio de ouro moldado em formato de clipe de papel (Figura 10). Os eletrodos ficaram de molho por 12 h antes de realizar as análises de eletrólises. Esse procedimento foi necessário para ocorrer completa molhabilidade dos eletrodos preparados. A Tabela 8 descreve os parâmetros das eletrólises que foram realizados.

E <sub>ap</sub> /V vs ERH	0,7	0,55	0,9
рН	13	13	13
(Gly) / mol.L <sup>-1</sup>	0,50	0,50	0,50
Pt/C E-Tek	Х		
Pt/C	Х		Х
Pt 0.95 Fe 0.05 /C	Х		
Pt <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> /C_hidrazina	Х	Х	Х
Pt <sub>0.95</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>zy</sub> ) <sub>0.05/y</sub> /C	Х		

Tabela 8- Parâmetros das Eletrólises Realizadas

Fonte: Autoria própria.

# 3.14. ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

As análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, em método isocrático. Utilizou-se coluna de exclusão iônica semi-preparativa Aminex – HPX-87H com fase móvel de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  – 98 % - Sigma-Aldrich) 3,33 mmol L<sup>-1</sup>, fluxo de 0,6 mL min<sup>-1</sup>, detector de índice de refração (RID-10A) e temperatura de 45 °C. (51)

As alíquotas (aproximadamente 50 uL das soluções das eletrólises) foram retiradas da célula de eletrólise e analisadas no HPLC a cada hora de eletrólise (t=0h, 1h, 2h, 3h e 4h). A Tabela 9 representa resumo dos produtos mais prováveis para a oxidação do glicerol em platina. (44, 104, 105)

Composição	MM (gmol <sup>-1</sup> )	Ânion
Ácido Fórmico	46,03	Formato
Ácido Glicérico	106,03	Glicerato
Ácido Glicólico	76,05	Glicolato
Ácido Glioxílico	74,0	Glioxalato
Ácido Hidroxipirúvico	104,0	Hidroxipiruvato
Ácido Mesoxilático	117,99	Mesoxalato
Ácido Oxálico	90,03	Oxalato
Ácido Tratrônico	120,01	Tartronato
Di-hidroxiacetona (DHA)	90,03	
Gliceraldeído	90,08	

Tabela 9- Produtos esperado na eletro-oxidação do Glicerol (Gly)

Fonte: Autoria própria.

Quando em meio básico, espera-se os ânions de cada ácido, no entanto, para facilitar a discussão, a nomenclatura utilizada foi a molécula na forma ácida. Os principais produtos padrões foram quantificados através de curvas de calibração analíticas. Primeiramente, injetaram-se concentrações exatamente conhecidas de todos os reagentes padrões disponíveis (Tabela 9) para mapear o tempo de retensão (TR) de cada padrão. O segundo passo foi realizar as eletrólises e verificar quais os produtos estavam sendo formados majoritariamente, tabelando os respectivos valores de TR. Após saber os produtos formados através da eletrólise, as curvas padrões foram preparadas para determinar a concentração e porcentagem de cada produto obtido.

## 3.15. METODOLOGIA DE TRATAMENTO DOS DADOS

Sempre que possível, os dados obtidos foram comparados com os dados do eletrocatalisador Pt/C E-Tek (eletrocatalisador comercial), de proporção 40:60 (Pt:C), em massa. O Pt/C E-Tek possui caracterização bem descrita na literatura.

Nas análises de voltametria e cronoamperometria, os valores de corrente foram normalizados em relação à massa de platina contida em cada eletrodo de trabalho. Os valores de potencial das análises em meio básico foram convertidos aos valores de potencial em referência ao ERH. Nos voltamogramas, quando não especificado, foi apresentado o segundo ciclo voltamétrico.

As análises dos dados eletroquímicos foram realizadas utilizando o próprio software do potenciostato utilizado. Todas as figuras contendo gráficos foram obtidas através do programa Origin 8.0. Quando necessário, também utilizou-se do Origin para realizar analises de integração de carga voltamétrica e obtenção da primeira derivada da curva de resposta de corrente dos voltamogramas.

### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

## 4.1. SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULA

#### 4.1.1. RENDIMENTO DAS SÍNTESES

A Tabela 10 mostra um resumo dos resultados referente ao processo das sínteses empregadas, isto é, o valor de massa nominal, o valor da massa experimental após a síntese e a respectiva variação de massa (ΔMassa) obtida para cada composição investigada.

Composição Nominal	Massa Nominal (mg)	Massa experimental (mg)	∆Massa da síntese (%)
Fe/C	199,2	238,8	+19,9
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C	189,3	226,8	+19,8
Pt/C	200,1	200,0	-0,05
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C	199,2	189,5	-4,90
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C_Hidrazina	202,7		
Pt <sub>0,5</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) <sub>0,5/y</sub> /C	205,2	196,2	-4,4

Fabela 10- Rendimentos das sí	nteses
-------------------------------	--------

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 10 verifica-se que somente o eletrocatalisador Pt/C apresentou valor de massa final igual ao valor nominal ( $\Delta$ massa ~ 0). Observa-se para os demais eletrocatalisadores variações da massa experimental. No caso dos eletrocatalisadores Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C e Pt<sub>0,5</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>0,5/y</sub>/C, verifica-se que o Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C apresentou valor de massa 19,9 % maior após a síntese e o Pt<sub>0,5</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>0,5/y</sub>/C possui 4,4 % menor. Esperava-se que os dois valores fossem positivos, pois a incorporação de átomos de oxigênio para formação do óxido de ferro aumentaria o valor da massa final. O desvio negativo (Pt<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>/C e Pt<sub>0,5</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>0,5/y</sub>/C) pode ser devido à perdas durante o processo de filtragem ou não redução completa dos precursores metálicos ou ainda pela não adsorção das partículas metálicas ao suporte de carbono. O desvio positivo (Fe/C e Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C) pode ser devido a alteração da composição química dos metais (formação de óxidos de ferro, por exemplo), no entanto, não podemos descartar contaminação devido ao precursor, isto é, lavagem

incompleta do etilenoglicol (ou algum contaminante) e/ou consequência da secagem incompleta do eletrocatalisador. Os dados de ATG e EDS, que serão apresentados a seguir, ajudam a esclarecer os resultados de rendimentos das sínteses.

O valor da massa final do eletroctalisador  $Pt_xFe_y/C_Hidrazina$  não foi medido após a síntese. Por isso, não foi possível obter a  $\Delta$ Massa para esse eletrocatalisador.

## 4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Para o catalisador Pt<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>/C\_Hidrazina foi realizada a análise do filtrado da síntese para verificar se os íons ferro (Fe<sup>+2</sup>) estavam sendo reduzidos e adsorvido ao carbono Vulcan ou sendo eliminado na solução de lavagem. Os dados das análises apresentam que foi encontrado 6,3 mg de ferro no filtrado sendo que a massa nominal do ferro era de 9,1 mg. Assim, observa-se que aproximadamente 70 % do ferro foi encontrada no filtrado. A análise não consegue diferenciar se o ferro encontrado no filtrado é consequência da não redução e/ou consequência da não adsorção do metal ao carbono durante o processo de síntese. Não foi possível realizar essa análise para os demais eletrocatalisadores sintetizados.

## 4.2. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS

#### 4.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 11 contém os dados de DRX obtidos. A análise dos difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores contendo platina apresentam os planos teóricos da platina (JCPDS #00-004-0802) cúbica de face centrada (FCC) traçados verticalmente em pontilhado. O pico em torno de 25º é característico ao plano (002) do carbono Vulcan.

**Figura 11-** Difratogramas de raios X representativos dos eletrocatalisadores estudos. Radiação Cu-K ( $\lambda$  = 1.5406 Å) gerada a 40 kV a 40 mA. Escala 2 $\theta$  = 20° - 90°, etapa = 0.03°, tempo da etapa = 3 s, e tempo total da análise = 7000 s



Fonte: Autoria própria.

Analisando os difratogramas obtidos (Figura 11) verifica-se que os eletrocatalisadores contendo somente Fe (Fe/C e Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C) não apresentaram picos definidos, isso pode ser devido a formação de fases amorfas e/ou à pequena quantidade de metal adsorvida sobre o carbono. Isto impossibilitou a atribuição dos possíveis planos cristalográficos e, por consequência, não foi possível determinar a composição química do Fe. Entre os eletrocatalisadores contendo Pt, somente Pt/C E-Tek e Pt/C apresentaram picos bem definidos com cristalinidade Pt cúbica de face centrada (CFC), estando de acordo com o esperado. (7,28) No caso dos eletrocatalisadores contendo Pt e Fe, verifica-se que não apresentaram picos bem definidos para a Pt e, também, não apresentam picos que demonstre a cristalinidade do Fe. Ou seja, indicando que esses eletrocatalisadores formam partículas amorfas.

Estas análises foram repetidas várias vezes e em dois equipamentos distintos para verificar possíveis problemas técnicos, no entanto, os resultados foram os mesmos.

A Tabela 11 contém os valores dos parâmetros cristalográfico obtidos para três dos eletrocatalisadores contendo Pt. Para calcular os tamanhos dos cristalinos foi considerado o plano *(111)* da platina.

Composição Nominal	Fase	a= b =c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	D <i>(111) /</i> nm
Pt/C E-Tek	Pt	3,922170	60,336	2,26
Pt/C	Pt	3,925620	60,496	1,41
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C	Pt	3,960096	62,104	1,04

Tabela 11- Dados de DRX

Fonte: Autoria própria.

O valor teórico do parâmetro de rede da platina cúbica de face centrada é a = b=c=3,92310 Å (JCPDS #00-004-0802). O valor obtido para Pt/C E-Tek (Tabela 11) ficou próximo ao valor teórico esperado, no entanto, verifica-se que o Pt/C sintetizado pelo método poliol apresentou um leve aumento nesse parâmetro. Observa-se que a cristalinidade do Pt/C é menor que a do Pt/C E-Tek, pois apresenta picos mais largos.

O volume da célula facilita analisar a formação de ligas. O volume teórico para célula unitária da Pt é de 60,380 (JCPDS #00-004-0802). Verifica-se que os eletrocatalisadores contendo somente platina obtiveram valores aproximadamente iguais ao valor teórico. Por outro lado, verifica-se que o volume da célula ficou maior no caso do PtFe. No entanto, a pouca definição dos picos do PtFe impede uma medida exata desse parâmetro, não podendo assim tirar boas conclusões.

Os valores de tamanho do cristalito (D) para os eletrocatalisadores Pt/C e Pt<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>/C ficaram significativamente pequenos, sendo menores que o Pt/C E-Tek (D<1,5 nm), indicando que as partículas devem ser relativamente pequenas. Estimativas do tamanho real das partículas serão analisadas através dos dados de TEM. Os reduzidos valores de D obtidos dificultam retirar informações das análises de DRX, pois os valores encontram-se próximo ao limite de detecção da técnica.

Na literatura, ao realizar sínteses contendo platina e ferro, o ferro também não tem apresentado picos característicos (fases separadas), indicando que o ferro e a platina tem grande facilidade de formar ligas. (106) Os composto de PtFe

36

apresentam três estruturas cristalinas bem conhecidas, sendo uma liga  $Pt_xFe$  e duas ligas intermetálisas ordenadas, sendo PtFe (JCPDS 43-2359) e  $Pt_3Fe$  (JCPDS 29-0716). (107) Além disso, ao adicionar átomos de ferro ao retículo cristalino da platina (formação de ligas), os planos característicos da platina são deslocados para valores levemente maiores de 20. (108,111). No entanto, não foi possível atribuir esses picos às partículas sintetizadas.

#### 4.2.2. TERMOGRAVIMETRIA

Os dados de ATG foram utilizados para obter duas importantes informações: 1) Porcentagem de metais e de carbono em cada eletrocatalisador sintetizado, e 2) Purezas dos eletrocatalisadores. Ou seja, a análises fornece dados referentes às impurezas (principalmente o precursor etilenoglicol) contidas nos eletrocatalisadores sintetizados. A Figura 12 representa os dados de ATG obtidos.

No final de cada síntese espera-se obter eletrocatalisadores contendo somente os metais reduzidos (20% em massa) e o carbono. Sendo assim, teoricamente é esperado que ao aumentar a temperatura a massa mantenha-se constante até a temperatura que inicia-se a combustão do carbono. A formação de óxidos durante o processo de síntese pode fazer com que a massa final seja maior do que os 20 %.





Fonte: Autoria própria.

A primeira síntese realizada foi com a composição de Fe/C. Observa-se na Figura 12.A, que o processo de lavagem não foi completamente satisfatório, pois há a presença de 15 % de etileno glicol (perda de massa em torno de 200 °C). Ao verificar isso, o processo de lavagem foi alterado e aplicado nos outros eletrocatalisadores sintetizados, conforme está descrito nos materiais e métodos.

Composição	ATG (% em massa)				
Nominal	C (%)	H <sub>2</sub> O (%)	EG (%)	Massa final (%)	
Fe/C	57,0	3,0	15	25	
Fe <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C	74,0	3,0	5,0	18	
C ativado	98	3,0	0,0	-1,0	
Pt/C	78,0	3,0	0,0	19	
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C	79,5	2,5	5,0	13	
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C_Hidrazina	87,5	4,0	2,5	6,0	
Pt <sub>0,5</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) <sub>0,5/y</sub> /C	78,0	2,5	7,5	12	

Tabela 12- Dados de ATG

Fonte: Autoria própria.

Referente à pureza dos eletrocatalisadores, verifica-se (Figura 12.B e Tabela 12) que somente o eletrocatalisador Pt/C foi obtido sem impurezas orgânicas, assim, o processo de lavagem não foi completamente efetivo para os demais eletrocatalisadores apresentando de 2,5 a 7,5 % de EG. Além disso, observa-se que todos os compostos analisados contêm de 2,5 a 4 % de água (umidade).

A porcentagem de massa final, valor obtido após a combustão de toda matéria orgânica, está relacionada à porcentagem de metais (ou óxidos de metais) contidos no eletrocatalisador. Verifica-se que o Pt/C (19 %) é o único eletrocatalisador que possui valor próximo ao nominal (20 %). Observa-se que os eletrocatalisadores contendo ferro tiveram significativa diminuição do valor nominal, mostrando que nesses eletrocatalisadores os metais podem não ter sido completamente reduzidos durante o processo de síntese e/ou não houve adsorção entre os metais e o carbono durante etapa de adsorção dos metais no carbono no processo de síntese.

Ao comparar os dados de ATG (Tabela 12) com os valores de rendimento das sínteses (Tabela 10) verifica-se que os dados são coerentes entre si, pois, nas ATG, os eletrocatalisadores com massa de metal final menor que a massa esperada (20 %) possuem rendimento das sínteses menor do que 100 %.

Complementar as análises de ATG, as curvas de temogravimetrias derivadas (DTG) indicam, com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Por outro lado, utilizando-se das curvas das análises térmicas diferenciais (DTG) podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transição de fase, reações de desidratação, decomposição, etc. capazes de causar variações de calor. (109) A Figura 13 apresenta as DTG e as DTA.



Figura 13- A) DTG e B) DTA para os eletrocatalisadores contendo platina

Na Figura 13.A, contendo curvas de DTG, verifica-se que cada eletrocatalisador possui temperatura de combustão levemente diferente, sendo que nos extremos, o Pt/C (19 % de metal) obteve temperatura de 425 °C e o Pt<sub>0,75</sub>Fe<sub>0,25</sub>/C\_Hidrazina (6 % de matais) obteve a temperatura de 460 °C. Assim, observa-se que a maior carga metálica fornece maior redução da temperatura de combustão do carbono.

Na Figura 13.B, verifica-se nas curvas de DTA que todos os processos são exotérmicos.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3. ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

A Figura 14 apresenta imagens representativas das análises de microscopia que foram utilizadas para realizarem as análises de EDX. A imagem de MEV apresenta os dois procedimentos realizados nas análises de EDX, onde fez-se as medidas em pontos individuais (ponto 1, 2 e 3) e medidas ampliadas correspondendo à totalidade da imagem do MEV (retângulo em cor branca). Observa-se que a área total corresponde a uma região contendo várias partículas, de forma que foi possível obter um valor médio próximo da composição real do eletrocatalisador. As partículas numeradas (1, 2 e 3) foram analisadas para ter dados referentes à homogeneidade da composição química dos eletrocatalisadores. Essas partículas forma escolhidas por terem tamanhos aproximadamente iguais, sendo na ordem de 20 μm de "diâmetro".

**Figura 14-** Imagens microscopias representativas para as análises de EDX. A) Imagem de MEV e B) Imagem de MET. Eletrocatalisador representativo, Pt<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>/C





Fonte: Autoria própria.

Na Figura 14.B o procedimento realizado foi sendo a região analisada é da ordem de  $1\mu m^2$  para área total e de 20 nm para área específica/partícula.

O resumo dos dados de EDX obtidos está apresentado na Tabela 13.

	MEV (% atômica)				TEM (% atômica)					
Composição Nominal	Pt <sub>0,5</sub> Fe	e <sub>0,5</sub> /C	Pt <sub>0,5</sub> F Hidra	e₀,₅/C azina	Pt <sub>x0,5</sub> (Fe <sub>y</sub>	O <sub>z</sub> ) <sub>0,5/y</sub> /C	Pt <sub>0,5</sub> Fe	e <sub>0,5</sub> /C	Pt₀,₅Fe Hidra:	e₀,₅/C zina
	Pt	Fe	Pt	Fe	Pt	Fe	Pt	Fe	Pt	Fe
Partícula 01	93	07	78	22	95	05	90,4	9,6	100	0
Partícula 02	87	13	15	85	97	03				
Partícula 03	97	03	58	42	97	03				
Média±σ <sup>*</sup>	92±5	8±5	50±32	50±32	96±1	4±1	90,4	9,6	100	0
Área Total	95	05	75	25	95	05	97	03	77	23

Tabela 13- Dados de EDX para os eletrocatalisadores  $Pt_{0,5}Fe_{0,5}/C$ 

Fonte: Autoria própria.

 $\sigma$  = Desvio Padrão.

Devemos ressaltar que todas as sínteses foram planejadas para razão atômica de 1:1 (50%:50%) entre cada metal (Pt:Fe). Assim, o catalisador Pt<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C\_Hidrazina foi o eletrocatalisador que apresentou o melhor resultado, tendo porcentagem atômica de 25 % de ferro. Todos os demais apresentaram baixa proporção de ferro (8-4 %). Os valores de desvios padrões obtidos apresentam que o eletrocatalisador Pt<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C e Pt<sub>x</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>w</sub>/C possuem boa homogeneidade da composição das partículas, já Pt<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C\_Hidrazina possui maior heterogeneidade de composição química. Os dados de EDX obtidos através do TEM concordam com os resultados apresentados em MEV.

# 4.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As análises de TEM estão resumidas nas figuras 15-17. As figuras de TEM mostram, para os três eletrocatalisadores analisados, que as partículas são esféricas tendo boa homogeneidade de distribuição de partículas sobre o carbono Vulcan, sem aglomerados de nanopartículas. Observa-se também que Pt/C aparenta maior quantidade de nanopartículas e PtFe/C\_Hidrazina possui a menor quantidade de nanopartículas. Esses resultados são coerentes com os dados de ATG, que também apresentaram a mesma ordem de quantidade de metais presentes nos eletrocatalisadores.

Figura 15- Imagem de TEM e histograma para o eletrocatalisador Pt/C





Figura 16- Imagem de TEM e histograma para o eletroctalisador Pt<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>/C







Figura 17- Imagem de TEM e histograma para o eletroctalisador Pt<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>/C\_Hidrazina



Fonte: Autoria própria.

O valor médio das partículas de cada eletrocatalisador está apresentado na Tabela 14. Verifica-se que os tamanhos das partículas são significativamente pequenos (< 2 nm) e aproximadamente iguais. Além disso, verifica-se pequena faixa de distribuição para todos os eletrocatalisadores indicando que as partículas formadas são bastante homogêneas e regulares.

Fabela 14-	Tamanho	médio da	s nanopartículas	sintetizadas	(TEM)
------------	---------	----------	------------------	--------------	-------

Composição Nominal	Tamanho Médio (nm)	Dispersão (nm)
Pt/C	1,82 ± 0,09	0,5 a 4,5
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C	$1,67 \pm 0,08$	1 a 3
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C_Hidrazina	$1,70 \pm 0,03$	1 a 3

Fonte: Autoria própria.

## 4.2.5. RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A Tabela 15 apresenta o resumo dos principais dados da caracterização físico-química dos eletrocatalisadores.

As sínteses foram calculadas para se ter razão atômica de 1:1 (50:50) entre os metais e 20 % de metais. Verifica-se para todos os eletrocatalisadores contendo Pt e Fe que os valores obtidos ficaram significativamente menores que o valor nominal.

Composição	% de metais	Razão Atômica ent	tre metais/ %	Tama	Parâmetro de rede / nm	
Nominal	ATG	EDX <sup>*</sup> EDX <sup>*</sup> (MEV) (MET)		TEM/ Tamanho de Partícula	DRX/ Tamanho do Cristalito (111)	DRX (a)
Pt/C E-Etek	40				2,84	0,3922170
Pt/C	19			1,82	1,41	0,3925620
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C	13	Pt <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> /C	Pt <sub>0,97</sub> Fe <sub>0,03</sub> /C	1,67	1,04	
Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /C Hidrazina	06	Pt <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> /C	Pt <sub>0,77</sub> Fe <sub>0,23</sub> /C	1,70		
$Pt_{0,5}(Fe_yO_z)_{0,5/y}/C$	12	Pt <sub>0,95</sub> (Fe <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) <sub>0,05/y</sub> /C				

Tabela 15- Resumo das caracterizações físico-químicas

Fonte: Autoria própria.

\*Valores referentes ás análises com área total.

Por consequência da grande discrepância entre os valores de composições químicas nominais (valores propostos) e os valores obtidos experimentalmente, outras sínteses foram realizadas variando-se o pH (pH 14 e pH 11), temperatura de refluxo e tempo do refluxo. Sínteses com hidrazina também foram realizadas para obter o eletrocatalisador com maior porcentagem de metais. Ao adicionar hidrazina obteve-se significativa melhora na quantidade de ferro reduzida. Esta passou de 5 % na ausência de hidrazina para 25 % de ferro na presença do agente redutor externo. Outro fator muito importante para analisar a eficiência da síntese empregada é a massa total de metais adsorvidos sobre o carbono. Neste caso, embora empregando a hidrazina a redução de ferro tenha sido mais efetiva, os resultados de ATG mostraram que somente 6 % de metal foi adsorvido sobre o carbono, este valor é significativamente menor que o valor nominal (20 %) pretendido nas sínteses (Tabela 15). A hipótese mais aceitável para isso é que os metais não estão sendo adsorvidos ao suporte de carbono e/ou estão sendo lixiviados durante o processo de filtragem da síntese. As analises do filtrado por espectroscopia de absorção atômica confirma esta hipótese. Observa-se (Tabela 15) que ao utilizar a hidrazina e sendo o método "on pot" a síntese forneceu nanopartículas menos homogêneas.

O método de síntese Poliol que foi utilizado neste projeto foi escolhido pelos motivos de ser um método simples e relativamente limpo, esperando-se tamanhos de nanopartículas pequenos, boa dispersão e boas homogeneidades de composição química e de tamanho de partícula. Destacamos que obteve-se sucesso em relação aos pequenos valores de tamanho de partícula (dados do TEM, média próxima de 2 nm) e boa dispersão das partículas. Além disso, o método inicial (sem hidrazina) teve boa homogeneidade de composição química. O reduzido tamanho das partículas fornecem grandes expectativas no processo de oxidação eletrocatalítica, pois espera-se grandes valores de área eletroquimicamente ativa e, por consequência, maiores valores de densidade de corrente ao oxidar o glicerol. No entanto, a abordagem empregada obteve como desvantagem a dificuldade de redução de íons ferro que acarretou em uma composição química diferente da planejada (1:1) entre os metais (Pt:Fe).

Na literatura, também é reportado que as sínteses contendo platina e ferro são difíceis de serem obtidas de acordo com a proposta nominal de composição química. Essa dificuldade ocorre principalmente nos casos de sínteses com abordagens mais brandas de redução, ou seja, sem aquecimentos elevados e/ou sem adição de agentes redutores fortes. Por outro lado, sínteses com abordagens mais extremas são capazes de obter a composição proposta. (66)

A Tabela 16 contém dados de DRX e TEM apresentados na literatura para composições Pt e PtFe preparados por diferentes metodologias de sínteses. Comparando os valores obtidos neste trabalho com os valores da literatura (Tabela 16), verifica-se, que para os dados de DRX, na literatura encontra-se valores de tamanho de cristalito entre 2 à 7 nm, para eletrocatalisadores de Pt/C. O valor que se obteve neste trabalho é inferior (1,41 nm) indicando que uma abordagem mais branda de redução das nanopartículas de Pt leva a partículas menores e muito mais homogêneas, apresentando um ponto positivo para o método de síntese utilizado. O mesmo ocorreu para os eletrocalisadores PtFe.

Comparando os dados de TEM (Tabela 16), observa-se que na literatura a maioria dos valores de tamanho médio das partículas são maiores que 2 nm, chegando até 5 nm. Assim, os eletrocatalisadores sintetizados possuem reduzido tamanho, enquadrando-se entre os métodos com menores tamanhos de nanopartículas. Além disso, a dispersão do tamanho das nanopartícula está entre os menores valores da literatura.

Método de Síntese	Compos.	DRX cristalito (nm)	TEM Tamanho Médio, (nm)	TEM Dispersão (nm)	REF
Poliol	Pt/C	7,0			110
Ácido fórmico	Pt/C	3,1	3	1 a 4	57
Micro-ondas	Pt/C	4,4	4,45	2,5 a 6	59
Decomposição Térmica	Pt/C	2,0	1,95±0,02	1 a 3,5	6666
Micro-ondas	Pt/C	4,42			45
Redução com NaBH₄	PtFe/C	2,3	2	1,5-2,7	111
Redução com NaBH₄	Pt <sub>2</sub> Fe/C	2,7	2,6	2,1-3,1	111
Redução com NaBH₄	Pt <sub>3</sub> Fe/C	2,1	1,9	1,5-2,4	111
Decomposição Térmica	Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	2,0	2,02±0,02	1 a 3,5	66
Decomposição Térmica	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C	20	6,74±0,09	3 a 20	66
Poliol	Pt/C	1,41	$1,82 \pm 0,09$	0,5 a 4,5	*
Poliol	$Pt_{0,5}Fe_{0,5}/C$	1,04	1,67 ± 0,08	1 a 3	*
Poliol	Pt <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> /_ Hidraz.		1,70 ± 0,03	1 a 3	*

 Tabela 16- Dados de DRX e TEM para eletrocatalisadores por diferentes métodos de sínteses

Fonte: Autoria própria.

\* Esse trabalho.

## 4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

## 4.3.1. CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA EM ELETRÓLITOS SUPOTE

A Figura 18 apresenta voltamogramas cíclicos característicos do condicionamento eletroquímico realizado em meio ácido e básico para o eletrocatalisador Pt/C, sendo representativos para as demais composições.

**Figura 18-** Voltamogramas cíclicos representativos para o condicionamento eletroquímico. Eletrocatalisador Pt/C, 25 ciclos, velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup> A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup> B) NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>



Fonte: Autoria própria.

O condicionamento eletroquímico (Figura 18) tem como objetivo realizar a oxidação e/ou redução das impurezas que estejam adsorvidas nos sítios ativos da platina. Assim, os voltamogramas obtidos após o condicionamento são significativamente reprodutíveis, mostrando que a limpeza eletroquímica foi efetiva.

A boa reprodutibilidade dos voltamogramas após o condicionamento foi verificada para todos os eletrocatalisadores estudados, mostrando que o número de ciclos e a velocidade de varredura foram suficientes para realizar a ativação dos sítios ativos da platina. (112) Para os dois meios investigados (Figura 18 A e B), entre todos os eletrocatalisadores, os últimos ciclos apresentam picos mais bem definidos que os ciclos no início do condicionamento. Observou-se que em meio básico (Figura 18.B) há maior variação de carga voltamétrica entre o primeiro e último ciclo, comparadamente ao meio ácido (Figura 18.A).

Na Figura 19 temos as curvas voltamétricas de todos os eletrocatalisadores que contém platina após o condicionamento eletroquímico, nos dois ES investigados.



**Figura 19-** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores após o condicionamento eletroquímico. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup> e B) NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>

Fonte: Autoria própria.

Em meio ácido (Figura 19.A) verifica-se que todos os eletrocatalisadores possuem os picos característicos da platina (112), pois na varredura em direção a potenciais mais positivos observa-se os picos de dessorção de hidrogênio (picos entre 0,05 e 0,3 V vs. ERH), seguido por uma região capacitiva (0,3 e 0,8 V vs. ERH) e região de formação óxidos em potenciais mais positivos (E>0,8 V vs. ERH). Na varredura no sentido aos potenciais menos positivo verifica-se o pico de redução dos óxidos (entre 1,05 e 0,7 V vs. ERH), seguida pela região capacitiva e a região de adsorção de hidrogênio (picos entre 0,3 a 0,05 V vs. ERH). Observa-se que a presença de ferro faz com que se tenha menor definição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio e, principalmente, aumento da corrente na região capacitiva. Observa-se, também, que a carga voltamétrica do Pt/C sintetizado é levemente maior que a do Pt/C E-Tek.

Em meio básico (Figura 19.B), a maioria dos voltamogramas também apresentam os picos característicos da platina, no entanto, os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio possuem um leve deslocamento em função do pH do meio (picos entre 0,1 e 0,4 V *vs.* ERH) A região capacitiva também é maior para os eletrocatalisadores contendo ferro e observa-se que a formação de óxidos desloca para potenciais menos positivos em consequência da maior quantidade de

hidroxíla disponível no eletrólito de suporte. O voltamograma do Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_ Hidrazina é significativamente diferente dos demais eletrocatalisadores, pois os picos característicos da platina estão mal definidos e apresenta os picos 1#, 2# e 3#. Conforme relatado recentemente (66) o aumento da corrente na região capacitiva pode ser atribuído à contribuição do par redox Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> e/ou redução da quinona/hidroquinona presente no carbono Vulcan.

Ao comparar o efeito do ES, observa-se que a carga voltamétrica apresenta a mesma ordem de tendência nos dois ES:  $Pt_{0.75}Fe_{0.25}/C_Hidrazina> Pt_{0.95}Fe_{0.05} > Pt_{0.95}(Fe_yO_{zy})_{0.05/y}/C > Pt/C E-TEK > Pt/C. No entanto, a carga voltamétrica em meio ácido é levemente maior que a carga voltamétrica em meio básico.$ 

A formação de óxidos em potenciais baixos é uma propriedade de interesse para os eletrocatalisadores contendo ferro, pois se espera que a disponibilidade de grupos oxigenados facilite a oxidação de espécies carbônicas sobre a platina, por consequência do mecanismo bifuncional, onde o ferro/óxido de ferro podem fornecer espécies oxigenadas para o processo de oxidação. Assim, espera-se que os eletrocatalisadores contendo ferro forneça maior atividade para oxidar o glicerol, principalmente no caso da Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina em meio básico (Figura 19.B).

#### 4.3.2. ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

Começaremos as análises dos testes de estabilidades com o carbono Vulcan XC-72 com tratamento térmico (TT) e com o Fe/C e, em seguida, os eletrocatalisadores contendo platina. O TT tem o propósito de aumentar a área superficial do carbono e remover impurezas orgânicas ou gases adsorvidos ao carbono. O aumento da área superficial pode ser observado através de voltametria cíclica, onde o aumento da área superficial corresponde ao aumento da carga da região capacitiva (113)

Em meio ácido (Figura 20.A), após os 1000 ciclos observam-se que o perfil voltamétrico do eletrodo de carbono Vulcan com TT foi mantido, exceto o pico em 0,2 V que não foi observado após o processo de ciclagem, indicando a remoção das impurezas presentes. A diminuição da carga voltamétrica foi de 3 %, mostrando que há boa estabilidade do filme formado sobre o carbono vítreo.

**Figura 20-** Estabilidade eletroquímica do carbono Vulcan nas condições voltamétricas. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>). B) meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>). Massa de C: 0,1 mg



Fonte: Autoria própria.

Em meio básico (Figura 20.B), observa-se que o perfil voltamétrico do carbono com TT corresponde a uma região de corrente capacitiva sem nenhum pico faradáico no varrimento no sentido de potenciais positivos. Na varredura no sentido de potenciais menos positivos há presença de um pico em torno de 0,7 V, seguido por uma região de corrente capacitiva. Após os 1000 ciclos, o carbono apresentou diminuição de 5 % da carga voltamétrica total, apresentando boa estabilidade.

Na Figura 21, observa-se que o eletrodo Fe/C apresenta respostas eletroquímicas nos dois eletrólitos suportes estudados. Em meio ácido (Figura 21.A) o perfil voltamétrico apresenta um pico faradáico (0,05 a 0,4 V) seguido por um região capacitiva (E > 0,4 V). Na varredura no sentido de potenciais menos positivos, observa-se que em torno de 0,7 V um ombro e a partir de 0,4 V a corrente aumenta significativamente. Esse comportamento é bastante diferente do relatado por Almeida et al (66), recentemente. Após os 1000 ciclos, o perfil voltamétrico inicial foi mantido, tendo a carga voltamétrica diminuído 11 %. A região capacitiva apresentouse constante mostrando que há boa estabilidade perante a ciclagem.

**Figura 21-** Caracterização da estabilidade eletroquímica do Fe/C por voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>). B) Meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>). Massa de Fe/C: 0,1 mg



Em meio básico (Figura 21.B) observa-se que o perfil voltamétrico apresenta um pico reversível entre 0,4 a 0,9 V (I<sub>P</sub> em 0,6 V vs ERH). Na varredura para potenciais menos positivos, observam-se dois picos faradáicos, sendo um pico reversível em torno de 0,55 V e o outro em torno de 0,15 V. Após os 1000 ciclos, a carga voltamétrica diminuiu 19 %, mas manteve o perfil voltamétrico inicial.

Comparando os dois ES, observa-se que a carga voltamétrica total em meio ácido é significativamente maior que a carga obtida em meio básico. Observa-se também que o voltamograma do Fe/C é significativamente diferente do voltamograma do carbono Vulcan (Figura 20), no seu respectivo ES, apresentando, assim, que o ferro fornece alterações na resposta eletroquímica. No entanto, os dados de caracterizações físico-químicas, principalmente os dados de ATG (Figura 12 e Tabela 12), mostram que o eletrodo Fe/C apresenta impurezas em sua composição (provavelmente etilenoglicol). Assim, não se pode excluir a oxidação de matéria orgânica proveniente da síntese das nanopartículas.

A Figura 22 apresenta o procedimento voltamétrico realizado durante as análises de estabilidade eletroquímica (1000 ciclos), para os eletrocatalisadores contendo platina. Em meio ácido, após 1025 ciclos observa-se melhor definição de um pico reversível entre 0,4 a 0,75 V, (Epa =0,55 V vs ERH e Epc 0,5 V vs ERH). Esse pico característico em todos os eletrocatalisadores sintetizados e conforme relatado anteriormente, pode ser à redução da quinona/hidroquinona presente no carbono Vulcan (66).

**Figura 22-** Voltamogramas representativos para as análises de estabilidade eletroquímica. Eletrocatalisador Pt/C, 1000 ciclos, velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>. A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>. B) NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>



Fonte: Autoria própria.

Em meio básico após os 1000 ciclos (Figura 22.B) ocorreu significativas variações nos voltamogramas: diminuições dos picos de adsorção/desorção de hidrogênio, variação da carga da região capacitiva, grande diminuição dos picos de formação e redução de óxido e/ou hidróxido de platina e, por consequência, grandes variações na carga voltamétrica total.

O efeito do teste de estabilidade será analisado individualmente para cada eletrocatalisador, comparando os voltamogramas com velocidade de 10 mV.s<sup>-1</sup>, antes e após o teste de estabilidade.

Analisando o Pt/C E-Tek em meio ácido (Figura 23.A) verifica-se que o primeiro voltamograma apresenta pouca definição dos picos característico da platina. Após os 1000 ciclos, os pico de adsorção/dessorção de hidrogênio ficaram bem definidos, no entanto, houve redução de carga votamétrica. Além disso, a região capacitiva manteve-se com carga constante, já a região de formação de óxidos apresenta queda acentuada. Após os 1000 ciclos, a platina apresentou 25 % de diminuição de carga voltamétrica total, indicando perda de sítios ativos e/ou remoção de material adsorvido na platina.

Em meio básico (Figura 23.B), no primeiro voltamograma observa-se um pico largo na região capacitiva, antes da formação de óxidos, apresentando alguma impureza adsorvida a esse eletrocatalisador. Após o condicionamento, os picos característicos da platina ficaram bem definidos e não há presença de impurezas, apresentando assim, que o condicionamento foi efetivo por retirar as impurezas. Após 1025 ciclos, observa-se que os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio continuam bem definidos, mas a carga dessa região ficou menor. A região capacitiva manteve-se relativamente constante e a região de formação e redução de óxidos teve significativa redução de carga. Após os 1025 ciclos apresentou 32 % de diminuição de carga voltamétrica.

**Figura 23-** Estabilidade eletroquímica do Pt/C E-Tek por de voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>). B) meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria.

Comparando os dois ES, observa-se que em meio ácido o Pt/C E-Tek apresenta maior estabilidade durante os 1000 ciclos aplicados.

Na Figura 24, o comportamento do eletrodo Pt/C preparado pelo método poliol é similar ao Pt/C E-Tek apresentado anteriormente, destaca-se porém uma menor definição dos picos característicos da platina e observa-se que a região capacitiva apresenta um pequeno pico reversível em torno de 0,55 V. Em relação à estabilidade, após 1025 ciclos verifica-se 12% e 37 % de diminuição da carga voltamétrica, respectivamente para o meio ácido e básico. Outro destaque foi obtido em meio básico após os 1025 ciclos, pois o voltamograma não apresenta os picos característicos da platina. Comparando os dois ES, observa-se que em meio ácido o Pt/C possui maior estabilidade perante os 1000 ciclos aplicados. Além disso, em meio ácido as nanopartículas de Pt/C sintetizadas apresentaram maior estabilidade que o eletrocatalisador comercial E-Tek.

**Figura 24**- Caracterização da estabilidade eletroquímica do Pt/C através de voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 25.A temos a análise do eletrocatalisador Pt<sub>0,95</sub>Fe<sub>0,05</sub> /C em meio ácido. O primeiro ciclo apresenta o perfil clássico da platina na presença de outros metais de transição (baixa definição dos picos). Observa-se significativo aumento da carga da corrente capacitiva e alargamento do pico de redução de óxido que é deslocado para potenciais mais positivos (0,7 V vs ERH). Após o condicionamento, os picos ficam mais definidos e maiores. A carga da região capacitiva se manteve aproximadamente constante. Além disso, o pico da região de redução de óxidos ficou mais estreito e deslocado para potenciais mais positivos (0,8 V vs ERH). Após os 1025 ciclos, os pico de adsorção/dessorção de hidrogênio ficaram bem definidos e observa-se três picos de dessorção de hidrogênio característicos das diferentes faces da platina. A carga da região capacitiva manteve-se relativamente constante, mas a região de formação de óxidos teve diminuição de carga voltamétrica e observa-se um pequeno pico reversível na região capacitiva, em torno de 0,55 V. Após os 1000 ciclos verificam-se 8 % de diminuição da carga voltamétrica total.

**Figura 25-** Caracterização da estabilidade eletroquímica do eletrodo Pt<sub>0,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>/C através de voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria.

Em meio básico (Figura 25.B), o voltamograma inicial tem boas definições dos picos característicos da patina, mas há significativo aumento de corrente capacitiva e observa-se um pico antecedendo o pico de formação de óxido de platina. Após o condicionamento, os picos característicos do perfil da platina se mantiveram sem grandes variações e o pico que antecedia o pico de formação de óxido foi significativamente reduzido. Após os 1025 ciclos verifica-se que ocorrem mudanças significativas no voltamograma, apresentando 21 % de diminuição da carga voltamétrica total e aproximando de um comportamento típico de carbono puro.

O eletrocatalisador Pt<sub>0,75</sub>Fe<sub>0,25</sub>/C\_Hidrazina em meio ácido (Figura 26.A) apresenta na varredura para potenciais menos positivos um pico característico dos catalisadores de ferro. Após o condicionamento, os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio ficaram maiores, mas não ficaram bem definidos. O pico em torno de 0,7 V não foi observado após o condicionamento, indicando limpeza dos sítios ativos. Após os 1025 ciclos observa-se somente 2 % de diminuição da carga voltamétrica total, mostrando que esta composição apresentou excelente estabilidade perante a ciclagem aplicada.

**Figura 26-** Caracterização da estabilidade eletroquímica do Pt<sub>0,75</sub>Fe<sub>0,25</sub>/C\_Hidrazina através de voltametria cíclica. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria.

Em meio básico (Figura 26.B) o voltamograma inicial não apresenta os picos característicos da platina e tem grande corrente capacitiva. Após o condicionamento, observa-se que há um pico na região de adsorção/dessorção de hidrogênio e a região capacitiva contém um pico entre 0,3 e 0,8 V peculiar desse eletrocatalisador. Após os 1025 ciclos, no varrimento para potenciais menos positivos verifica-se um pico (dente) em torno de 0,75 V e um pico em 0,4 V. No fina, observa-se modifica drasticamente o perfil inicial com 28 % de redução da carga voltamétrica total.

A Figura 27 apresenta os voltamogramas dos eletrocatalisadores após o teste de estabilidade.



**Figura 27-** Voltamograma cíclico para os eletrodos Pt/C e PtFe/C após a ciclagem de 1025 ciclos. Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>). B) Meio básico (NaOH 0,1 molL)

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que a carga voltamétrica varia bastante com a composição do nanocatalisador. Observa-se, em meio ácido (Figura 27.A), melhores definições dos picos onde a presença do Fe pode ser notada somente no maior carga da região capacitiva. Em meio básico o eletrodo Pt<sub>0,75</sub>Fe<sub>0,25</sub> /C\_Hidrazina embora não apresente boa definição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio apresenta a maior carga voltamétrica.

Julgando a estabilidade eletroquímica como a diferença da carga voltamétrica total antes e após os 1000 ciclos voltamétricos a Figura 28 resume os resultados obtidos. De uma maneira geral os nanocatalisadores apresentaram boa estabilidade (> 60%). O filme de Nafion (5 %) apresenta boa aderência das partículas de carbono tanto em meio ácido como básico. O meio ácido apresenta maior estabilidade que em meio básico e isso para todos os eletrodos investigados.

**Figura 28-** Porcentagem de estabilidade da carga voltamétrica após o teste de estabilidade eletroquímica (1000 ciclos, 50 mV/s) para diferentes eletrodos investigados. Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>); meio básico (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentam que a inserção de ferro fornece maior estabilidade eletroquímica às nanopartículas de platina nos dois eletrólitos analisados. Os eletrocatalisadores binários PtFe, apresentaram boa estabilidade em meio ácido, sendo que a maior estabilidade foi obtida para o Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina (98 %).

Analisando o Diagrama de Pourbaix (Figura 5) juntamente com os dados obtidos, verifica-se que era esperado maior estabilidade em meio básico comparadamente ao meio ácido. Os resultados obtidos indicam que a introdução de

Pt estabiliza as nanopartículas de Fe e esta é maior para o meio ácido. Para entender esse comportamento é necessário maiores análises da composição da solução e superfície dos nanocatalisadores.

#### 4.3.3. OXIDAÇÃO DO CO ADSORVIDO

As análises de oxidação do CO adsorvido (em meio ácido e básico) são apresentadas a seguir. De maneira geral, verifica-se nas análises *de CO-Stripping* que todos os eletrocatalisadores que contém platina apresentam picos bem definidos para a oxidação de CO a CO<sub>2</sub>. Ao adsorver o CO (linha preta), verifica-se que não há os picos de dessorção de hidrogênio, mostrando que a adsorção do CO possui maior afinidade com a platina, comparadamente ao hidrogênio. Após oxidar o CO a superfície eletrocatalítica retorna ao seu estado inicial (linha vermelha). Cada eletrocatalisador apresenta uma curva peculiar de oxidação do CO, mostrando que a adsorção do CO nos átomos de platina de cada eletrocatalisador ocorre de diferentes formas (linear, ponte, tricoordenado, etc) e/ou diferentes proporções.

Verifica-se que ao mudar o pH o processo de adsorção de CO é alterado, para um mesmo eletrocatalisador. Observa-se que cada eletrocatalisador apresenta área eletroquimicamente ativa (ECSA) específica e começa a oxidar o CO (E<sub>onset-CO</sub>) em valor de potencial característico.

**Figura 29-** CO-*Stripping* voltamogramas representativos para o Pt/C E-Tek, velocidade de varredura:10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) Meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)


**Figura 30-** CO-*Stripping* voltamogramas representativos para o Pt/C, velocidade de varredura:10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) Meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



**Figura 31-** CO-*Stripping* voltamogramas para o Pt<sub>0,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>/C, velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) Meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



**Figura 32-** CO-*Stripping* voltamogramas representativos para o  $Pt_{0,75}Fe_{0,25}/C$ \_Hidrazina, velocidade de varredura:10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) Meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>).



**Figura 33-** CO-*Stripping* voltamogramas representativos, Pt<sub>0.95</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>zy</sub>)<sub>0.05/y</sub>/C, velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A) Meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>) e B) Meio básico (NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 34.A temos o resumo das estimativas dos valores de ECSA obtidos através da carga de "*stripping*" do CO e da dessorção de hidrogênio, nos dois ES, com valor de desvio padrão para alguns eletrocatalisador . Observa-se para um mesmo catalisador e meio investigado que os valores de ECSA estimados através da carga de CO e através da carga de H<sub>2</sub> são estatisticamente similares. Na Figura 34.B temos os valores de ECSA ( $m^2 g_{Pt}^{-1}$ ) do CO em função dos valores de E<sub>onset-CO</sub>.





Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que a introdução de ferro aumenta o valor de ECSA nos dois ES. Observa-se que a tendência dos valores de ECSA não é a mesma nos dois ES, sendo em torno de 1,5 a 3 vezes maior, dependendo da composição. Na literatura são reportados diferentes mecanismos de oxidação do CO para o meio ácido e para o meio básico. (114)

O grande valor de ECSA apresenta que o eletrocatalisador possui grande quantidade de sítios ativos fornecendo, assim, maior atividade eletrocatalítica. Por outro lado, o reduzido valor do  $E_{onset-CO}$  monstrando que o eletrocatalisador precisa de menor quantidade de energia para oxidar do CO, ou seja, há maior facilidade para oxidar o CO adsorvido nos sítios ativos da platina. Analisando a Figura 34.B, observa-se que os valores de  $E_{onset-CO}$  obtidos em meio básico são menores que os valores obtidos em meio ácido, com significativo ganho de diminuição de sobrepotencial (no caso maior PtFe/C hidrazina 200 mV). Observa-se, também, que a presença do ferro não implica em menor valor de  $E_{onset-CO}$  em nenhum dos dois ES estudados. No entanto, em meio básico, a presença de pequena quantidade de ferro (5 %) é levemente mais vantajosa que a porcentagem maior (25 %). Os melhores valores de  $E_{onset-CO}$  foram obtidos para os eletrocatalisadores Pt<sub>0.95</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>zy</sub>)<sub>0.05/y</sub>/C e Pt<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>/C, em meio básico. E, por fim, o Pt/C E-Tek demonstrou ser melhor que o Pt/C sintetizado, em relação a essas variáveis, principalmente em meio ácido, pois possui maior valor de ECSA e menor valor de E<sub>onset-CO</sub> (-150 mV).

Analisando os resultados de ECSA, observa-se que por consequência de os eletrocatalisadores possurem valores de ECSA significativamente distintos, esperase que a atividade em oxidar o glicerol terá grande influência do valor da área ativa de cada eletrocatalisador. Assim, os eletrocatalisadores PtFe fornecem grandes expectativas.

Analisando que os dados de ECSA obtidos com da carga de "*stripping*" do CO e da dessorção de hidrogênio são estatisticamente iguais é interessante resaltar que realizar a estimativa utilizando a carga de dessorção de hidrogênio é significativamente mais simples que realizar a análises de CO-*Stripping*. Ou seja, se o propósito for obter somente a ECSA dos eletrocatalisadores é mais viável utilizar a estimativa com a carga de dessorção de hidrogênio.

A Tabela 17 apresenta valores de ECSA relatados na literatura para diferentes métodos de sínteses e os obtidos nesse trabalho, em meio ácido. Os valores obtidos para os eletrocatalisadores PtFe/C deste trabalho são maiores que os valores encontrados na literatura pesquisada indicando que o pequeno tamanho das nanopartículas e boa distribuição reflete de forma positiva na resposta eletroquímica. Já para o valor de  $E_{onset-CO}$  observa-se que os valores encontrado na literatura estão deslocados para valores bem menos positivos (< 0,4 V) indicando um ponto negativo para os catalisadores preparados.

Método de síntese	Composição	ES (mol L <sup>-1</sup> )	ECSA CO (m²/g)	Eonset-CO (V <i>vs</i> ERH)	ECSA H <sub>2</sub> (m²/g)	REF
Redução com NaBH₄	PtFe/C	0,1 HClO₄			39	111
Redução com NaBH₄	Pt <sub>2</sub> Fe/C	0,1 HClO₄			66	111
Redução com NaBH₄	Pt <sub>3</sub> Fe/C	0,1 HClO₄			71	111
Decomposição Térmica	Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	0,3		66
ENEA4	Pt/C	1,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92±13		100±14	115
Decomposição Térmica	Pt/C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110	0,55		66
ETEK/BASF	Pt/C	1,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97±23		106±17	115
Decomposição Térmica	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0		0	66
ETEK/BASF	Pt/C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43 ± 2	0,55	52	*
Poliol	Pt/C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	77 ± 10	0,65	89	*
Poliol	Pt <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> /C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	108 ± 2	0,50	105	*
Poliol	Pt <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> /C Hidrazina	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	156 ± 7	0,65	158,5	*

Tabela 17- Dados da Literatura referente à ESCA.

Fonte: Autoria própria.

\* Dados obtidos neste trabalho

## 4.3.4. ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DA OXIDAÇÃO DO GLICEROL

#### 4.3.4.1. Análises de Voltametria Cíclica em Glicerol

A Figura 35 apresenta análises de voltametria cíclica representativas dos eletrocatalisadores com glicerol (0,5 molL<sup>-1</sup>), nos dois ES estudados. Para facilitar a visualização foram apresentadas somente as curvas da varredura no sentido do potencial positivo.

A ausência dos picos de dessorção de hidrogênio mostra que o glicerol adsorve mais fortemente aos sítios ativos da platina, comparadamente ao hidrogênio. Em meio ácido (Figura 35.A), o formato das curvas de densidade de corrente se dividem em dois grupos: os eletrocatalisadores que contêm somente platina e os que contém platina com inserção de ferro. Verifica-se que os eletrocatalisadores que contém ferro apresentam o pico (1#) de oxidação de glicerol deslocado para menores sobrepotenciais de início de oxidação (E<sub>onset-Gly</sub>) comparado aos eletrocatalisadores Pt/C. Observa-se que os eletrocatalisadores Pt/C não apresentam uma separação nítida entre os picos #1 e 2#.

**Figura 35-** Voltamogramas em glicerol (0,50 molL<sup>-1</sup>), Velocidade de varredura: 10 mVs<sup>-1</sup>. A)  $H_2SO_4$  0,50 molL<sup>-1</sup> e B) NaOH 0,10 molL<sup>-1</sup>



Fonte: Autoria própria.

O pico 1# indica que o mecanismo de oxidação leva a formação de  $CO_2$ , através da quebra de ligação C-C. (119) Esse resultado é de grande interesse, pois normalmente a inserção de outros metais de transição não separa os pico 1# e 2# (20,45). Na literatura, utilizando dados de FTIR, a formação de grande quantidade de ácido glicérico é atribuída ao pico 2#. (116) Além de reduzir o valor do  $E_{onset-Gly}$ , a separação dos picos 1# e 2# fornecem grandes expectativas referentes a seletividade dos produtos gerados nas análises de eletrólises a potencial controlado.

Ressalta-se que as curvas de corrente são significativamente diferentes, entre os dois grupos, mostrando que os produtos produzidos por cada eletrocatalisador devem ser diferentes e/ou seguir diferentes mecanismos de oxidação.

Em meio básico (Figura 35.B), verifica-se que a inserção de ferro na platina aumenta significativamente a densidade de corrente, obtendo maiores valores de I<sub>p</sub>. Observa-se também que os formatos das curvas voltamétricas são similares e a separação entre pico #1 e #2, observada em meio ácido, não ocorre.

A ordem das tendências de oxidação do glicerol não é a mesma nos dois ES. Em meio ácido os eletrocatalisadores que contém ferro apresentam menores valores de I<sub>p</sub> que os eletrocatalisadores que contêm somente platina. Já em meio básico, os eletrocatalisadores que contém ferro apresentam maiores valores de I<sub>p</sub>. Além disso, em meio básico, o catalisador Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina apresenta valores de I<sub>p</sub> significativamente maior que os demais eletrocatalisadores.

Os valores de I<sub>p</sub> e E<sub>onset-Gly</sub> são dois importantes parâmetros para comparar a eletroatividade dos eletrocatalisadores estudados. O valor do I<sub>p</sub> está relacionado com fatores cinéticos das reações eletrocatalíticas (velocidade de transferência eletrônica) e o valor de E<sub>onset-Gly</sub> está relacionado com a termodinâmica das reações (energia necessária para que a reação inicie). A Figura 36 mostra o procedimento realizado para obter o valor do E<sub>onset-Gly</sub>, utilizando a curva da primeira derivada da resposta de corrente dos voltamogramas. Para fins de comparação também é mostrado o valor do E<sub>onset-Gly</sub> obtido diretamente na curva voltamétrica (i x E).

De acordo com a Figura 36 os valores de E<sub>onset-Gly</sub> obtidos pelos dois métodos apresentam diferenças da ordem de 50 mV para valores menos positivos comparado ao método direto. Um erro que ocorre frequentemente está relacionado aos voltamogramas que apresentam grandes valores de I<sub>p</sub>, que fazem com que a escala fique alterada e, assim, induza a erros por consequência da própria escala, pois

processos de pequenas magnitudes de correntes podem ser omitidos, ao olhar somente para os valores de corrente. Assim, o valor do E<sub>onset-Gly</sub> possuindo pequena magnitude de corrente, em alguns casos, pode ser mascarado por consequência da escala do voltamograma. Ao utilizar a curva da primeira derivada esse erro pode ser evitado facilmente, pois verifica-se que com a primeira derivada há maior facilidade para visualizar o valor do E<sub>onset-Gly</sub>, por consequência da pronunciável mudança da inclinação.

**Figura 36-** Métodos para obter os valores de E<sub>onset-Gly</sub> através dos voltamogramas. Voltamograma representativo. Pt<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>/C, meio ácido



Fonte: Autoria própria.

Assim, padronizou-se obter os valores de E<sub>onset-Gly</sub> através do método da primeira derivada.

Na Figura 37 temos o resumo dos valores de I<sub>p</sub> da oxidação do glicerol em função do E<sub>onset-Gly</sub> para cada eletrocatalisador. Os valores utilizados são os valores médios de cada eletrocatalisador, visto que as análises foram realizadas em triplicatas.

Em meio ácido (Figura 37), observa-se que os eletrocatalisadores possuem valores de  $I_p$  com pequenas variações, sendo que os eletrocatalisadores contendo somente ferro apresentaram os maiores valores e o  $Pt_{0.75}Fe_{0.25}/C_Hidrazina$  apresentou o menor valor. Observa-se também, que os valores de  $E_{onset-Gly}$  em meio ácido possuem maiores variação, estando entre 0,37 a 0,56 V vs ERH, sendo que o menor valor foi obtido o  $Pt_{0.95}Fe_{0.05}/C$  e o maior para o Pt/C E-Tek. Verifica-se, assim, que os eletrocatalisadores contendo ferro apresentam os melhores valores de

E<sub>onset-Gly</sub> fornecendo, assim, grandes expectativas para serem utilizados em teste em protótipos de células a combustíveis.



Figura 37- Valores de I<sub>p</sub> em função do E<sub>onset-Gly</sub> para cada eletrocatalisador

Fonte: Autoria própria.

Em meio básico, de maneira geral (Figura 37), observa-se que os eletrocatalisadores PtFe apresentam vantagens tanto do ponto de vista cinético (maiores I<sub>p</sub>) como termodinâmico (menor E<sub>onset-Gly</sub>). Os eletrocatalisadores apresentam E<sub>onset-Gly</sub> com pequenas variações, no entanto, os valores de I<sub>p</sub> (cinética) apresentam dependência da composição dos eletrodos, onde os eletrocatalisadores contendo ferro apresentam OS melhores valores e, entre eles. 0  $Pt_{0.75}Fe_{0.25}/C$ \_Hidrazina tem o maior destaque, por apresentar  $I_p$  quase três vezes superior ao Pt/C.

Julgando os eletrocatalisadores através do fator termodinâmico, verifica-se que os melhores resultados foram obtidos para os eletrocatalisadores contendo ferro, em meio básico. Por outro lado, olhando no sentido cinético, Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina é o melhor eletrocatalisador em meio básico e não temos destaques em meio ácido.

Comparando os processos de oxidação nos dois ES observa-se, para todos os eletrocatalisadores contendo PtFe, que a corrente de oxidação do glicerol produzida em meio básico é mais do que o dobro da densidade de corrente em meio ácido. A maior densidade de corrente observada para os eletrocatalisadores contendo ferro indica que esse metal pode estar atuando com efeito bifuncional aumentando da velocidade de reação de oxidação do glicerol (cinética das reações). (66) Eletrocatalisadores contendo somente platina, apresentam valores de densidade de corrente similares nos dois ES.

Das análises voltamétricas com glicerol (Figura 37) também foram retirada as informações dos valores de potenciais que foram aplicados nas análises de cronoamperometria (CA) e nas análises de eletrólises. Nas CAs foi aplicado o valor de 0,7 V (valor demarcado com @ nos voltamogramas). As eletrólises foram realizadas em meio básico em três potenciais diferentes: 0,55 V, 0,7 V e 0,9 V vs ERH. A Tabela 18 apresenta dados de  $E_{onset-Gly}$  da eletro-oxidação do glicerol com eletrocatalisadores obtidos por diversos métodos de sínteses. Verifica-se que em meio ácido os valores de  $E_{onset-Gly}$  então contidos entre 0,37-0,65 V vs ERH. Os eletrocatalisadores PtFe sintetizados encontram-se entre os menores valores apresentados na literatura. Observa-se que os eletrocatalisadores PtFe sintetizados possuem significativo ganho de redução do  $E_{onset-Gly}$  (>150 mV), comparadamente aos Pt/C. Ao comparar com os outros metais de transições pesquisados, verifica-se que a inserção de ferro produz bons resultados na redução do sobrepotencial.

Em meio básico, observa-se que os valores de E<sub>onset-Gly</sub> então contidos entre 0,35-0,55 V. Os valores obtidos para os PtFe (0,35 V) encontra-se entre os valores de menor soprepotencial e similares a outros eletrocatalisadores bi ou trifuncionais apresentados com inserção de metais como rutênio e estanho na platina. (20,57) Considerando o custo do metal ferro esses catalisadores são bastantes promissores para aplicações futuras.

Método de Síntese	Composição	ES (molL <sup>-1</sup> )	Gly (molL <sup>-1</sup> )	Eonset-Gly (V vs ERH)	REF
Pediador Polimérico	Pt/C	0,1 HClO₄	0,05	0,60	50
Poliol	Pt/C	0,1 HClO <sub>4</sub>	1,0	0,60	49
Coloidal	Pt/C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	0,65	117
Coloidal	PtNi/C	0,5	2,0	0,65	117

Tabela 18- Dados voltamétricos da oxidação do glicerol para Pt/C e PtFe/C dediferentes métodos de sínteses

		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Decomposição Térmica	PtSnNiTi/C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,60	118
Poliol	Pt/C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	0,55	*
Poliol	Pt <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> /C	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	0,37	*
Poliol	Pt <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> /C Hidrazina	0,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	0,40	*
Core@Shell	Pt/C	1,0 NaOH	0,5	0,55	20
Ácido fórmico	Pt/C	1,0 NaOH	0,1	0,50	57
Micro-ondas	Pt/C	1,0 NaOH	0,5	0,50	45
Micro-ondas	PtSn/C	1,0 NaOH	0,5	0,50	45
Core@Shell	SnPt/C	1,0 NaOH	0,5	0,35	20
Micro-ondas	PtRu/C	1,0 NaOH	0,5	0,45	45
Core@Shell	RuPt/C	1,0 NaOH	0,5	0,35	20
Ácido fórmico	PtPdRu/C	1,0 NaOH	0,1	0,35	57
Poliol	Pt/C	0,1 NaOH	0,5	0,40	*
Poliol	Pt <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> /C	0,1 NaOH	0,5	0.35	*
Poliol	Pt <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> /C Hidrazina	0,1 NaOH	0,5	0,35	*

\* Obtidos neste trabalho

Fonte: Autoria própria.

## 4.3.4.2. Análises Cronoamperométricas na presença de glicerol

Análises de cronoamperometria (CA) foram utilizadas para investigar o desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores na oxidação do glicerol em estado estacionário. O valor do potencial aplicado (0,7 V *vs* ERH) foi escolhido baseado nos voltamogramas cíclicos de glicerol por ser um potencial onde todos os eletrocatalisadores possuem atividade eletrocatalítica para oxidar o glicerol. Entre cada CA foram realizados dois ciclos voltamétricos na mesma solução de glicerol.

A Figura 38 mostra as análises de CA em glicerol, nos dois ES estudados, também é mostrada (*Inset*) a porcentagem de variação da densidade de corrente entre o ponto de 30 min e o ponto final da última CA. Quando se aplica um valor constante de potencial inicialmente ocorre o carregamento da dupla camada e posterior decaimento da corrente. Isso se deve ao envenenamento dos eletrocatalisadores devido á adsorção de resíduos carbônicos. (38) Observa-se que cada eletrocatalisador possui uma taxa de decaimento de densidade de corrente, ou seja, cada eletrodo perde eletroatividade com diferentes velocidades. Os eletrocatalisadores que possuem menor perda de eletroatividade são capazes de ter maior restauração dos sítios ativos quando fixa o potencial. Esse comportamento, decaimento de acordo com o tempo, é característico de outras moléculas orgânicas na platina. (119)

**Figura 38-** Curvas cronoamperométricas representativa em Glicerol com 2 VC entre cada CA. A) Glicerol 0,50 molL<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 molL<sup>-1</sup> e B) NaOH 0,10 molL<sup>-1</sup> Potencial aplicado igual a 0,70 V *vs.* ERH. *Inset*- Porcentagem de variação da densidade de corrente entre o ponto de 30 min e o ponto final da última CA



Fonte: Autoria própria.

Em meio ácido (Figura 38.A), verifica-se que ao aplicar o potencial de 0,7 V vs ERH a ordem de eletroatividade segue exatamente a mesma ordem dos valores de I<sub>p</sub> (dados de voltametria cíclica). Além disso, os valores de densidade de corrente são coerentes entre as duas análises (VC e CA), para a maioria dos eletrocatalisadores. Assim, os eletrodos contendo somente platina foram os mais eletroativos e os eletrodos contendo ferro tiveram menor atividade, principalmente ao aumente a porcentagem de ferro (25 %), com o Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina. Em relação à diminuição de atividade eletrocatalítica entre cada CA, nos gráficos de barras (*inset*), verifica-se perda de atividade similar entre todos os eletrocatalisadores estudados (valores entre -10 a -20 %), sendo que Pt/C E-Tek possui a maior diminuição de eletroatividade (-20 %).

Em meio básico (Figura 38.B), observa-se que ao aplicar o potencial de 0,7 V vs ERH a ordem de eletroatividade também foi mantida exatamente igual a ordem dos valores de l<sub>p</sub>, dos dados de voltametria cíclica em glicerol. No entanto, os valores de densidade de corrente não são coerentes entre as duas análises (VC e CA), para a maioria dos eletrocatalisadores, sendo que há significativa diminuição de densidade de corrente nas análises de CA. Observam-se diferentes padrões de resposta de densidade de corrente nas análises de CA em meio básico, sendo que ocorre diminuição da resposta de densidade de corrente para todos os eletrocatalisadores, exceto para o Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina que teve aumento de atividade a cada CA. Em relação à perda de eletroatividade durante as CA (gráfico de barra *inset*), observa-se que os valores são significativamente mais heterogênios, variando entre -4 a -21 % e tem o valor de +45% do Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina. O Pt/C E-Tek possui a maior instabilidade de eletroatividade (-21 %) e o Pt/C possui a menor instabilidade (-4). Embora os valores dos eletrocatalisadores contendo inserção de ferro ( $Pt_{0.95}Fe_{0.05}/C$  com -10 % e  $Pt_{0.95}(Fe_vO_{zv})_{0.05/v}/C$  com -13 %) tenham ficado com maior instabilidade que o Pt/C, observa-se que os valores para esses eletrocatalisadores são significativamente pequenos, mostrano que a inserção de ferro na platina não prejudica a estabilidade de manter a eletroatividade ao aplicar o potencial constante de 0,7 V para oxidar o glicerol.

O aumento de atividade que foi observado para o Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina em meio básico também foi observado em algumas análises com o eletrocatalisador Pt<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>/C em meio ácido, na segunda e terceira CA. Na literatura (111), o aumento de atividade de eletrocatalisadores PtFe é justificado como impurezas contidas nos sítios ativos da platina. No entanto, a dissolução do "excesso" de ferro contido na superfície do eletrocatalisado é uma hipótese que não pode ser descartada.

Comparando os resultados das CA entre os dois ES, observa-se que os valores de densidade de corrente do meio básico são maiores (aproximadamente o

dobro) e mais heterogêneos que os valores obtidos em meio ácido. Por outro lado, a instabilidade durante as análises de CA é similar entre os dois ES.

A diminuição da atividade observada para os eletrocatalisadores contendo platina ocorre devido ao envenenamento por CO e outros intermediários da oxidação de qualquer combustível alcoólico (33,120) O envenenamento causa bloqueio dos seus sítios eletroativos, fazendo com que a atividade venha a diminuir de acordo com o tempo de aplicação do potencial constante. (121,122)

## 4.4. ELETRÓLISES E ANÁLISES EM HPLC

A Figura 39 apresenta o tempo de retenção (TR) dos padrões dos produtos analisados nas eletrólises do glicerol.



Figura 39- Tempo de Retenção para os padrões injetados no HPLC. Detector RID

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que as condições/parâmetros utilizados nas análises de HPLC (Coluna Aminex, fase móvel de 3,33 mmolL<sup>-1</sup> ácido sulfúrico, fluxo de 0,6 mLmin<sup>-1</sup>, 45 °C) foram eficientes na separação dos possíveis produtos de eletro-oxidação analisados. Sequência igual de TR foi apresentada na literatura. (123) Assim, ao usar as condições/parâmetro para analisar as alíquotas das eletrólises foi possível separa-los e quantifica-los através de curvas analíticas padrões de calibrações dos respectivos produtos.

#### 4.4.1. ANÁLISES DOS PROTUDOS OBTIDOS NAS ELETRÓLISES

Na Figura 40 é apresentado um cromatograma representativo para as análises de HPLC. Verifica-se que a concentração do glicerol é muito maior que a dos produtos. Isso dificultou a análise dos produtos que possuem TR muito próximo do TR do glicerol dificultando assim a determinação exata da área de cada pico. No entanto, os valores de área obtidos seguiram boas tendências/linearização, apresentando boa reprodutibilidade em obter os valores de área de cada produto. Na literatura (124) também é relatado dificuldades em separar os produtos da eletrooxidação do glicerol.

**Figura 40-** Cromatograma representativo para as análises em HPLC. Eletrocatalisador Pt/C,  $E_{ap} = 0.9$  V vs ERH, tempo = 4 h, NaOH 0,1mol L<sup>-1</sup> com Gly 0,5 molL<sup>-1</sup>, detector RID



Fonte: Autoria própria.

Nas próximas figuras, os valores de "unidade de área" corresponde à área obtida pela integração do pico de cada produto dos cromatogramas normalizada pelo valor de massa de platina de cada eletrodo utilizado durante a eletrólise. Assim, a área está relacionada com a concentração de cada produto formado por grama de platina. A Figura 41 apresenta os resultados representativos da análise de eletrólise para o catalisador  $Pt_{0.95}(Fe_yO_{zy})_{0.05/y}/C$ .

**Figura 41-** Eletrólise representativa. Pt<sub>0,95</sub>(Fe<sub>y</sub>O<sub>zy</sub>)<sub>0,05/y</sub>/C. E<sub>Ap</sub> = 0,7 V vs ERH. Detector RID. Glicerol 0,50 molL<sup>-1</sup> NaOH 0,10 molL<sup>-1</sup>.A) Formação de produtos durante o tempo de eletrólise. B) Variações das concentrações do glicerol e do ácido glicérico



Fonte: Autoria própria.

Verifica-se para o catalisador  $Pt_{0.95}(Fe_vO_{zv})_{0.05/v}/C$  a formação de 10 picos cromatográficos, sendo que quatro produtos não foram identificados (produtos numerados com 1, 2, 3 e 4) com tempo de retenção de 7,5 min, 10,2 min, 10, 7 min, 12,4 min, respectivamente. A não atribuição destes picos ocorreu em virtude dos produtos não coincidirem com nenhum TR dos padrões apresentados na literatura injetados. No gráfico de barras, verifica-se que os valores de áreas aumentam de acordo com o aumento do tempo das análises. Assim, observa-se que ocorre aumento progressivo da concentração dos produtos com o aumento de tempo de eletrólise, principalmente durante as quatro primeiras horas. Esse aumento progressivo da concentração de todos os produtos foi observado para todos os eletrocatalisadores analisados. A consequência disso é que a porcentagem de cada produto gerado (porcentagem em relação à concentração total de produtos) se mantém aproximadamente constante. Exemplo disso, durante toda a análise a concentração de ácido glicérico se manteve em 65 % frente aos demais produtos gerados (Figura 41.A). Com o aumento do tempo de eletrólise (12 horas) o ácido glicérico continua sendo o produto majoritário, no entanto observa-se dois novos produtos em concentrações reduzidas.

Na Figura 41.B é mostrada a concentração de formação do ácido glicérico e a concentração do consumo glicerol, em função do tempo de eletrólise. Verifica-se que um aumento linear da concentração do ácido glicérico com o tempo e também

observa-se diminuição linear da concentração de glicerol. Esse padrão de resultado foi obtido para todos os eletrocatalisadores. Assim, nas próximas análises serão mostrados somente os valores obtidos no final de cada eletrólise de quatro horas.

Após 4 horas de eletrólise (Figura 41.B) a concentração do ácido glicérico é aproximadamente 40 mmolL<sup>-1</sup> e a concentração do glicerol é de aproximadamente 450 mmolL<sup>1</sup>. O valor de conversão de glicerol variou entre 5 a 10 % da concentração inicial do glicerol, durante as eletrólises de 4 horas, entre os diferentes eletrocalisadores analisados. Ao final de 12 h, aproximadamente 30 % de glicerol foi oxidado mostrando que o processo é eficiente.

A Figura 42 contém os dados obtidos para as análises das eletrólises para os principais eletrocatalisadores estudados, sendo o potencial E<sub>Ap</sub> = 0,7 V vs ERH.

**Figura 42-** Eletrólises  $E_{Ap} = 0.7 \text{ V}$  vs ERH, duração de 4 horas, detector RID, Glicerol 0.50 molL<sup>-1</sup> em NaOH 0.10 molL<sup>-1</sup>. A) Produtos formados. B) Concentrações e % de seletividade de ácido glicérico frente aos demais produtos obtidos.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 42.A observa-se que o produto majoritário para todos catalisadores investigados foi ácido glicérico. Verifica-se que os eletrocatalisadores que contém ferro tiveram significativo aumento de concentração dos produtos formados, apresentando, assim, que a eletroatividade em oxidar o glicerol é maior nos eletrocatalisadores PtFe. Observa-se também que ocorre pequenas mudanças no número de produtos formados, variando entre seis e oito diferentes produtos. Além disso, observa-se que os eletrocatalisadores contendo somente platina são semelhantes em relação à eletroatividade de oxidação do glicerol, mas são diferentes, principalmente, em relação ao número de produtos formados, sendo que para o Pt/C E-Tek mostrou oito produtos e para o Pt/C foram detectados somente seis produtos.

O eletrocatalisador com maior eletroatividade foi o  $Pt_{0,95}(Fe_yO_{zy})_{0,05/y}$ . Esse resultado não é coerente com os resultados de análises voltamétricas e análises de cronoamperometria. No entanto, compreende-se que durante as eletrólises (cronoamperometria de 4 horas) a capacidade de manter a maior corrente eletrocatalítica fará com que o eletrocatalisador tenha maior eletroatividade e isso pode ter ocorrido para o  $Pt_{0,95}(Fe_yO_{zy})_{0,05/y}$ .

Em relação à concentração do produto majoritariamente formado, verifica-se na Figura 42.B que há significativa semelhança nos valores de concentração de ácido glicérico entre os eletrocatalisadores de mesma composição (somente platina ou platina com inserção de ferro), sendo que os eletrocatalisadores PtFe apresentam mais que o dobro de aumento da concentração de ácido glicérico, comparado com os eletrocatalisadores contendo somente platina. O melhor valor foi obtido para o Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina com seletividade de 79 % de ácido glicérico frente aos demais produtos obtidos. O Pt/C E-Tek obteve o menor valor de seletividade de produção de ácido glicérico, 52 %. Assim, os dados apresentam que a maior porcentagem de ferro beneficia a maior seletividade.

Na Figura 43 é apresentado o resumo dos dados de eletrólises ao variar o potencial para os catalisadores Pt/C e PtFe\_Hidrazina.





Fonte: Autoria própria.

Na Figura 43.A, verifica-se que não há grandes alterações em relação ao número de diferentes produtos gerados (valores entre 6 a 7 produtos), para os dois eletrocatalisadores analisados. Observa-se que o produto majoritário foi o ácido glicérico, em todos os casos. No entanto, verificam-se significativas variações nas concentrações de cada produto. Observa-se também, que ao variar o potencial aplicado altera-se a quantidade/massa de cada produto, sendo gerada maior quantidade quando o potencial é mais positivo (0,9 V *vs* ERH), sendo que Pt/C fornece maior quantidade que o PtFe. Quando se diminui o potencial, em condições de menor taxa de conversão de elétrons, verifica-se que o Pt<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>/C\_Hidrazina apresenta maior concentração dos produtos formados que o Pt/C.

Na Figura 43.B observa-se que a seletividade do ácido glicérico em frente aos demais produtos depende do potencial aplicado, principalmente para o  $Pt_{0.75}Fe_{0.25}/C$ \_Hidrazina, sendo que o potencial menos positivo favorece a maior seletividade do ácido glicérico. Assim, o Eap = 0,55 V para o  $Pt_{0.75}Fe_{0.25}/C$ \_Hidrazina foi o melhor valor de seletividade obtido (84 % de ácido glicérico).

Na Figura 44 é apresentado um mecanismo de obtenção dos produtos a partir da eletro-oxidação do glicerol. O mecanismo foi baseado nos resultados obtidos neste trabalho, estando de acordo com mecanismos propostos na literatura. (20,125,126) As setas sólidas representam rotas reacionais de formação dos produtos identificados e as setas com linha tracejada representam rotas reacionais prováveis de conversão que não foram identificadas neste trabalho.

Verifica-se (Figura 44) que os eletrocatalisadores estudados apresentaram tendência em oxidar o glicerol seguindo o Mecanismo II, iniciando a oxidação pelo carbono primário, formando o ácido glicérico como produto majoritário. Assim, ácido glicérico é a molécula que limita a formação de produtos mais oxidados. No entanto, a formação de DHA mostra que o Mecanismo I também ocorre, embora seja em menor proporção.

O ácido glioxílico foi formado somente com o eletrocatalisador Pt/C quando Eap= 0,9 V vs ERH. Nesse caso também foi obtido traços de ácido acético. Na literatura, a formação do ácido acético pode ocorrer através do ácido lático formado do ácido glicérico (125). O padrão do ácido lático não foi analisado neste projeto, ficando pendente a confirmação desse mecanismo. Os produtos da reação que não foram verificados foram: ácido hidropirúvico, ácido mesoxilálico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido fórmico e dióxido de carbono. Estudos futuros em HPLC-MS poderão correlacionar os produtos sem identificação (1, 2, 3 e 4) com os produtos não verificados.



Figura 44- Mecanismo proposto para eletro-oxidação do glicerol em meio básico empregando os nanocatalisadores de Pt e PtFe investigados neste estudo

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 19 é apresentado um resumo dos dados obtidos em análises de eletrólises/HPLC da eletro-oxidação do glicerol em meio básico, obtidos no Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatálise Ambiental (LEEA). As variáveis mantidas constantes foram: potencia aplicado nas eletrólises E<sub>ap</sub>=0,7±0,05 V vs ERH, tempo de eletrólise igual a 4 horas e nanopartículas dispersas em suporte de carbono Vulcan. Verifica-se que os eletrocatalisadores são metais nobres (platina e paládio) puros ou um dos metais nobres com inserção de algum metal de transição (Ru, Ni, ou Fe). Verifica-se que na maioria dos casos na eletro-oxidação do glicerol o produto majoritári. Exceções ocorreram para os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C

sintetizados pelo método Poliol, com aquecimento por método de micro-ondas, pois foi obtido DHA como produto majoritário. No entanto, esse mesmo método de síntese forneceu o ácido glicérico com produto majoritário com os eletrocatalisadores a base de paládio.

Método de Síntese	Composição	NaOH (molL <sup>-1</sup> )	Produtos Obtidos	Produto Majoritário**	REF
Poliol Micro-ondas	Pt/C	1,0	DHA Ác. Glicérico	58 % DHA	45,59
Poliol Micro-ondas	PtRu/C	1,0	Ác. Glicérico DHA Ác. Tartrônico	43 % DHA	45,59
Core@Shell	RuPt/C	1,0	Ác. Glicérico Ác. Tartrônico Ác. Oxálico DHA Ác. Fórmico	78 % Ácido Glicérico	20
Core@Shell	NiPt/C	1,0	Ác. Glicérico Ác. Ác. Tartrônico Ác. Oxálico	74% Ácido Glicérico	20
Poliol Micro-ondas	Pd/C	1,0	Ác. Glicérico Ác. Ác. Tartrônico Ác. Oxálico Ác. Glicólico Ác. Fórmico	45 % Ácido Glicérico	45,59, 51
Poliol Micro-ondas	PdFe/C	1,0	Ác. Glicérico Ác. Ác. Tartrônico Ác. Fórmico	40 % Ácido Glicérico	45, 51
Poliol Micro-ondas	PdRu/C	1,0	Ác. Glicérico Ác. Ác. Tartrônico Ác. Messoxálico CO <sub>2</sub>	Ácido Glicérico	45,59
Poliol	Pt/C	0,10	Ác. Glicérico Gliceraldeído Ác. Tartrônico DHA 3,4	57 % Ácido Glicérico	*
Poliol	PtFe/C Hidrazina	0,10	Ácido Glicérico Gliceraldeído Ácido Tartrônico 2,3,4	79 % Ácido Glicérico	*

 Tabela 19- Produtos gerados através da eletrólise do glicerol em meio básico por diferentes eletrocatalisadores sintetizados no LEEA.

\* Obtidos neste trabalho, \*\* Valores de porcentagem aproximados.

Fonte: Autoria própria.

Nos casos em que o produto majoritário foi o ácido glicérico, verifica-se que a seletividade frente aos outros produtos gerados durante as eletrólises varia entre 40 a 80 %, aproximadamente. O PtFe/C\_Hidrazina é um dos eletrocatalisadores com maior seletividade de formação do ácido glicérico (79 %). Eletrocatalisadores core@shell contendo rutênio ou níquel no núcleo das nanopartículas de platina também apresentam alta seletividade, 78 % e 74 % respectivamente. Assim, a inserção de ferro na platina demonstrou bons resultados. Observa-se também que ao trocar o metal nobre, de platina para paládio, a seletividade é significativamente alterada, tendo menor seletividade para os contendo paládio (< 50 %).

Analisando a quantidade de diferentes produtos gerados, verifica-se que o número de produtos é dependente da composição dos eletrodos bem como do método de síntese. Em relação à formação de produtos mais oxidados verifica-se que a quebra da ligação C-C (CO<sub>2</sub>, ácido fórmico, ácido oxálico, entre outros) também mostra ser dependente da composição bem como do método de síntese do eletrocatalisador empregado.

### 5. CONCLUSÕES

Nanocatalisadores contendo platina com inserção de ferro foram sintetizados pelo método Poliol e investigado na eletro-oxidação de glicerol. Os dados de caracterização físico-química apresentam que os catalisadores sintetizados possuem boa distribuição e reduzido tamanho de partícula (< 2 nm). No entanto, a proporção entre os metais (Pt:Fe) não foi obtida conforme o proposto nominalmente (1:1), indicando que a redução e/ou adsorção entre os metais e o carbono Vulcan não foi efetiva. A adição de hidrazina ao método Poliol forneceu a composição Pt<sub>0,75</sub>. Fe<sub>0,25</sub>/C, no entanto, a porcentagem da massa de metais foi somente 6 % (sendo 20 % o valor nominal). A solubilidade de espécies ferro foi confirmada por análises de absorção atômica com o filtrado. As análises de estabilidade dos eletrodos (1000 ciclos voltamétricos em ES) indicaram que os PtFe possuem maiores estabilidades que a platina pura, sendo que em meio ácido obtiveram os melhores resultados.

Na caracterização com glicerol, a introdução de ferro nos catalisadores PtFe reduziram o sobrepotencial do início de oxidação do glicerol. No entanto, somente em meio básico foi obtido ganho na cinética de oxidação do glicerol para os eletrocatalisadores PtFe. Os dados de CO-*Stripping* indicaram que os PtFe apresentam maior área eletroquimicamente ativa.

Nas eletrólises, obteve o ácido glicérico como produto majoritário para todos os eletrocatalisadores e potenciais aplicados. O ácido glicérico é um produto de alto valor agregado e de grande interesse. Ao variar o potencial aplicado os PtFe obtiveram os melhores resultados de conversão de glicerol e seletividade, sendo que o potencial de 0,55 V foi o mais seletivo para produção de ácido glicérico. Assim, os PtFe apresentaram benefícios ao processo de oxidação do glicerol, abrindo espaço para novas investigações em protótipos de célula a combustível com glicerol associado com a produção de produtos de valor agregado. Além disso, o presente trabalho também demonstrou a necessidade de novas sínteses para otimizar a quantidade de ferro na platina para se ter os melhores resultados de estabilidade e eletroatividade.

# 6. TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho abre novas perspectivas de análises tais como:

- Análises de HPLC-MS para identificar/atribuir todos os produtos obtidos nas eletrólises;
- Análises de ICP das soluções finais das eletrólises para comprovar a estabilidade do ferro nos eletrodos;
- Eletrólises em meio ácido e análise dos produtos gerados.

Além disso, algumas perguntas surgiram durante o transcurso do trabalho, entre elas a mais interessante foi: a Estabilidade eletroquímica e a atividade eletrocatalítica de oxidação do glicerol apresentam ser dependente da porcentagem de ferro na platina. Sendo assim, qual é o melhor valor de porcentagem de ferro na composição da platina para se ter otimização dessas variáveis? Novas sínteses de nanocatalisadores PtFe deveram ser realizadas buscando essa otimização.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS<sup>\*</sup>**

1 O'LOUGHLIN, R. S.; MONTGOMERY, H. F.; DWYER, C. **The Delineator,** v. 99, p. 105, 1921.

2 LÔBO, I.V.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608; 2009.

3 OLIVEIRA T. et al. Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiese. **Educação, Gestão e Sociedade**, n. 27, 2017.

4 ACCARINI, J. H. Biodiesel no Brasil: estágio atual e perspectivas. **Revista Bahia**, Análise e Dados, Salvador, v. 16, n. 01, 2006.

5 SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010.

6 ARECHEDERRA, R.L., B.L. Treu, and S.D. Minteer, Development of glycerol/O2 biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 173 (1), p. 156-161, 2007.

7 GRACE, A. N.; PANDIAN, K.; Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes: A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol, **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1340–1348, 2006.

8 MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

9 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 2079-2098, 2010.

10 LEONETIA, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138-145, 2012.

11 SONG, C. Fuel processing for High-temperature and high-Efficiensy fuel cells-Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21<sup>st</sup> century. **Catalysis Today**, v. 77, p.17-48, 2002.

12 BORTHICK, W. K. D. The European Union approach to fuel cell development. **Journal of Power Sources**, v.86, p. 52-56, 2000.

13 HOTZA, D.; DA COSTA, J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brasil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915-4935, 2008.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

14 BALLARD MARKETS AUTOMOTIVE. Disponível em: <a href="http://www.ballard.com/markets/automotive">http://www.ballard.com/markets/automotive</a>. Acesso em: 26 abr. de 2018.

15 GROVE, W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. **Philosophical Magazine**, v.4, s. 3, p. 127-130, 1839.

16 GROVE, W. On voltaic batteries consisting of zinc and platinum plates. **Philosophical Magazine**, v.15, s. 3, p. 287-293, 1839.

17 GROVE, W.R., On votaic battery. **Philosophical Magazine,** s. 3. v.21. p. 417-420, 1842.

18 BACON, F.T. Fuel cells, past, present and future. **Electrochimica Acta**, v.14 (7), p. 569-585, (1969).

19 DEBE, M. K.; Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, **Nature**, v. 486, p. 43–51, 2012.

20 DA SILVA, R. G. **Síntese e aplicação de nanocatalisadores inspirados na morfologia core@shell para a eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino**. 2016. 185 f. Tese (Doutorado sob regime de cotutela) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, Brasil, 2016. Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées – Université de Poitiers, Poitiers, França, 2016.

21 BARBIR, F. **PEM Fuel Cells- Theory and Pratc**. Storrs, EUS; Academic Press, 2015. 456 ISBN 978-0-12-078142-3.

22 WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova,** v. 23 (4), p. 538-546, 2000.

23 MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different tuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981-989, 2012.

24 YANG, L.; et al. Tuning the catalytic activity of Ru@Pt core-shell nanoparticles for the oxygen reduction reaction by varying the shell thickness. **The Journal of Physical Chemistry C**, v 117, p. 1748–1753, 2013.

25 GONZALEZ, E. R. Eletrocatálises e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-265, 2000.

26 TICIANELLI, E. A; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova,** v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

27 ZHANG, Z.; ZHANG, C.; SUN, J.; KOU, T.; BAI, Q.; WANG, Y.; DING, Y. Ultrafine nanoporous PdFe/Fe3O4 catalysts with doubly enhanced activities towards electro-

oxidation of methanol and ethanol in alkaline media. **Journal of Materials Chemistry A,** v.1, n. 11, p. 3620-3628, 2013.

28 CHU, Y.-Y.; WANG, Z.-B.; GU, D.-M.; YIN, G.-P. Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources,** v.195, n. 7, p. 1799-1804, 2010.

29 ROQUET, L.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994.

30 AVRAMOV-IVIC, M. et al. Adsorption of glycerol on platinum in alkaline medium: effect of the electrode structure**. Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 351, n. 1–2, p. 285-297, 1993.

31 FASHEDEMIA, O. O.; OZOEMENAA, K. I. Comparative electrocatalytic oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol in alkaline medium at Pd-decorated FeCo@Fe/C core-shell nanocatalysts. **Electrochimica Acta**. v. 128, p. 279–286, 2014.

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

33 LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283 - 296, 2002

34 RAMASWAMY, N.; MUKERJEE, S. Review:Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2012, 17 p., 2012.

35 SIMÕES, M; Baranton, S; Coutanceau, C. Electrochemical valorisation of glycerol. **ChemSusChem**, v. 5 (11), 2012 2106-2124, 2012.

36 ETESAMI, M.; MOHAMED, N. Catalytic Application of gold nanoparticles electrodeposited by Fast Scan Cyclic Voltammetry to Glycerol Electrooxidation in Alkaline Electrolyte. **International Journal of Electrochemical Science,** v. 6, p. 4676–4689, 2011.

37 GOMES, J. F. et al. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 88–93, 2012.

38 GOMES, J. F. et al. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self–inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 154–161, 2013.

39 HIRASAWA, S. et al. Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 205–16, 2013.

40 XU, J. et al. Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/ TiO2 catalyst. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1520–1525, 2013.

41 DIMITRATOS, N. et al. Oxidation of glycerol using gold–palladium alloysupported nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 4952– 4961,2009.

42 DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; HUTCHINGS, G. J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles. **Chemical Science**, v. 3, p. 20–44, 2012.

43 LIANG, D. et al. Bimetallic Pt-Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1059–62, 2011.

44 KATRYNIOK, B. et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1960-79, 2011.

45 PALMA, L. M. **Desenvolvimento de células a combustível de ácoois direta: produção de protótipos de alta potência**, 2015. 107 f, Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

46 KIRKLAND, A. I.; HUTCHISON, J.L. **Nanocharacterization,** 1.ed. Editora Cambridge, p.708–716, 2007.

47 QADARIYAH, L. et al. Degradation of glycerol using hydrothermal process. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9267–9271, 2011.

48 SANTOS, V. P.; TREMILIOSI FILHO, G.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova,** v. 24, p. 856–863, 2001.

49 FERNÁNDEZA, P. S. ; MARTINSA, M. E.; CAMARAB, G. A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, 180–187, 2012.

50 MARTINS, C. A. et al. Ethanol vs. glycerol: Understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO2 on Pt nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 717–718, p. 231–236, 2014

51 PALMA, L. M. et al. Identification of chemicals resulted in selective glycerol conversion as sustainable fuel on Pd-based anode nanocatalysts. **Rsc Advances**, v. 4, n. 110, p. 64476-83, 2014.

52 GERALDES, A. N. et al. Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium Using Pd/C, Au/C and PdAu/C Electrocatalysts Prepared by Electron Beam Irradiation. **Journal** of the Brazilian Chemical Society, v. 25, n. 5, p 831-840, 2014.

53 ZHIANI, M. et al. Comparative study of aliphatic alcohols electrooxidation on zerovalent palladium complex for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 568-576, 2015.

54 ZHANGA, Z. et al. Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning inanionexchange membrane electro-catalytic flow reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 871–878, 2014.

55 PADAYACHEEA, D.; GOLOVKOB, V.; MARSHALLA, A. T. The effect of MnO2 loading on the glycerol electrooxidation activity of Au/MnO2/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 98, p. 208–217, 2013.

56 LERTTHAHAN, P. et al. Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electrooxidation in an alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 42, p. 9020-9209, 2017.

57 GARCIA, A. C. et al. Unexpected Activity for Glycerol Electro-Oxidation of Nanostructured Pd\_Pt and Pd\_Pt\_Ru Catalysts. **ChemElectroChem**, v. 4, p. 1314–1319, 2017.

58 QIAN, H. et al. Platinumepalladium bimetallic nanoparticles on graphitic carbon nitride modified carbon black: A highly electroactive and durablecatalyst for electrooxidation of alcohols. **Journal of Power Sources**, v. 300, 41-48, 2015.

59 PALMA, L. M. et al. Effect of Co-catalyst on the Selective Electrooxidation of Glycerol over Ruthenium-based Nanomaterials. **ChemElectronChem**, v.3, p. 1-8, 2016.

60 DA SILVA, R. G. Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products. **Journal of Power Sources**, v. 351, p. 174-182, 2017.

61 MELLO, G. A. B. et al. Glycerol Electrooxidation on Platinum-Tin Electrodeposited Films: Inducing Changes in Surface Composition by Cyclic Voltammetry. **Electrocatalysis**, v. 8, p. 1-10, 2017.

62 ARTEM, L. M. et al. Development of Ternary and Quaternary Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1-6, 2012.

63 FASHEDEMI, O. O. et al., Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladiumdecorated FeCo@Fe core-shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3 (13), p. 7145-7156, 2015.

64 TAGUE, M. E. et al. High Throughput Thin Film Pt-M Alloys for Fuel Electrooxidation: Low Concentrations of M (M = Sn, Ta, W, Mo, Ru, Fe, In, Pd, Hf, Zn, Zr, Nb, Sc, Ni, Ti, V, Cr, Rh). **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159 (12), p.880-887, 2012.

65 ALMEIDA, T.S. et al. Combinatorial PtSnM (M = Fe, Ni, Ru and Pd) nanoparticle catalyst library toward ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 623-630, 2015.

66 ALMEIDA, T. S. et al. Addition of iron oxide to Pt-based catalyst to enhance the catalystic activity of ethanol electrooxidadtion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 796, p. 49-56, 2017.

67 ZHOU, H.W. et al. Earth-abundant and nano-micro composite catalysts of Fe3O4@reduced graphene oxide for green and economical mesoscopic photovoltaic devices with high efficiencies up to 9%. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4 (1), p. 67-73, 2016.

68 AKO, R. T. et al. Evaluation of surface energy state distribution and bulk defect concentration in DSSC photoanodes based on Sn, Fe, and Cu doped TiO2. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 950-961,2015.

69 CAI, F. S.; ZHANG, S. X.; YUAN, Z. H. Effect of magnetic gamma-iron oxide nanoparticles on the efficiency of dye-sensitized solar cells. **Royal Society of Chemistry**, s. 5, v. 53, p. 42869-42874, 2015.

70 BARONA, J. F. et al. Shift from heterogeneous to homogeneous catalysis during resorcinol degradation using the solar photo-Fenton process initiated at circumneutral pH. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 165, p. 620-627, 2015.

71 RUBIO-CLEMENTE, A; CHICA, E.; PENUELA, G. A. Petrochemical Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process. **Water Air and Soil Pollution**, v. 226 (3), p. 61-79, 2015.

72 WANG, L. et al. Facile synthesis of Fe/Ni bimetallic oxide solid-solution nanoparticles with superior electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction. **Nano Research**, v. 8 (12), p. 3815-22, 2015.

73 HAO, G-P. et al. Hydrophilic non-precious metal nitrogen-doped carbon electrocatalysts for enhanced efficiency in oxygen reduction reaction. **Chemical Communications**, v.51 (97), p. 17285-17288, 2015.

74 SONG, P. et al. Structure-activity relationship in high-performance iron-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 300, p. 279-284, 2015.

75 ZHU, Y. et al. Order of Activity of Nitrogen, Iron Oxide, and FeNx Complexes towards Oxygen Reduction in Alkaline Medium. **ChemSusChem**, v. 8 (23), p. 4016-4021, 2015.

76 WATANABE, M., MOTOO, S. Elecrocalysis by ad-atoms- Par I: enhancement of the oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,** v. 60, p. 259-266, 1975.

77 WATANABE, M.; MOTTO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part. II. Enancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975a.

78 WATANABE, M.; MOTTO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part. III. Enancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, n. 3, p. 275-283, 1975b.

79 KOPER, M.T.M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Surface Science**, v. 548, p. 1-3, 2004.

80 PILKINGTON, A. et al. Defining key inventors: a comparison of fuel cell and nanotechnology industries. **Technological Forecasting&Social Change**, v.76, p. 118–127, 2009.

81 TOOLENAAR, F. J. C. M.; STOOP, F.; PONEC, V. On electronic and geometric effects of alloying: An infrared spectroscopic investigation of the adsorption of carbon monoxide on platinum-copper alloys. **Journal of Catalysis**, 82, p.1–12, 1983.

82 POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. USA, 1966.

83 ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 88, p. 1–24, 2009.

84 XIONG, Y.J., et al. Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127 (20), p. 7332-7333, 2005.

85 XIONG, Y.J.; Y.N. Xia. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of palladium. **Advanced Materials**, v. 19 (20), p. 3385-3391, 2007.

86 WU, S-H; CHEN, D-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **Journal of colloid and interface science**, v. 259, p. 282-286, 2003.

87 FIEVET, F., LAGIER, J. P., FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **Materials Research Bulletin,** v. 14, p. 29-34, 1989.

88 VIAU, G.; FIEVET-VINCENT, F.; FIEVÈT, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, p. 259-270, 1996.

89 HOLADE, Y. et al. Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. **Catalysts,** v. 5 (1), p. 310-348, 2015.

90 FIEVET, F. et al. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32–33 (parte 1), p.198–205, 1989.

91 ATKINS, P. **Physical Chemistry**, 6th edition (W.H. Freeman and Company, New York), 1997.

92 BARD, A.J., FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd edition (John Wiley and Sons Inc), 2001.

93 PEARCE E. M. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, New York, ed.3, v. 1, Wiley-Interscience, 1978.

94 JOSEYPHUS, R.J. et al. Roe of polyol in the synthesis of Fe particles. **Journal of magnetism and magnetic materias**, v. 310, p. 2393-2395, 2007.

95 RAMÍREZ-MUÑOZ, J. Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, 1968.

96 CULLITY, B. D.; STOCK, S.R. Elements of X-Ray Diffraction, ed. 3, Prentice Hall, 2000.

97 WEST, A. R. Solid state chemistry and its applications, Editora Wiley, ed. p.744, 2007.

98 GOLDSTEIN, J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, e. 3, Springer, 2003.

99 REIMER, L.; HAWKES, P. W. SCANNING Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, ed. 2, Springer, 1998.

100 SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica,** ed.8, (Grassi, M.T. – trad., Célio Pasquini, revisão), São Paulo, Pioneira-Thomson Learning, 2006.

101 PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos **Revista Virtual de Química,** v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

102 CHEN, D. et al. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes. **Electrocatalysis**, v. 2. p. 207-219, 2011.

103 BIEGLER, T.; RAND D. A. J.; WOODS, R. Limiting oxygen covarege on playinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adorption. **Journal of Eletroanalytical Chemistry**, v.29, p. 279-277, 1971.

104 HOLADE, Y., et al. Toward the Electrochemical Valorization of Glycerol: Fourier Transform Infrared Spectroscopic and Chromatographic Studies. **Acs Catalysis**, v. 3 (10), p. 2403-2411, 2013.

105 SIMOES, M., BARANTON, S. COUTANCEAU, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. **Chemsuschem**, v. 5 (11), p. 2106-2124, 2012

106 VINAYAN, B. P.; SAHOO, M.; RAMAPRABHU, SUNDARA. Platinum-Iron alloy nanoparticles dispersed multiwalled carbon nanotubes as cathode electrocatalyst for PEMFC. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2011

107 ANTOLINI, E. Iron-containing platinum-based catalysts as cathode and anode materials for low-temperature acidic fuel cells: a review. **RSC Adv**, v. 6, p. 3307–3325, 2016.

108 YU, J. et al. Tuning crystal structure and magnetic property of dispersible FePt intermetallic nanoparticles. **Science China Materials**, pp 1–8, 2018. (Published online: https://doi.org/10.1007/s40843-017-9203-9)

109 GIOLITO, M. L. Fundamentos da Termogravimetria, Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Editora Giz, 2004.

110 KHAN, I. A.. et al. Porous carbon as electrode material in direct ethanol fuel cells (DEFCs) synthesizzed by the direct carnonization of MOF-5. **Journal of solid state electrochemistr**, v. 18 (6), p. 1545-1555, 2014.

111 YAN, Z.; et al. Glycerol-stabilized NaBH4 reduction at room-temperature for the synthesis of a carbon-supported PtxFe alloy with superior oxygenreduction activity for a microbial fuel cell. **Electrochimica Acta,** v. 141, p. 331–339, 2014.

112 BOCKRIS, J. O'M.; KHAN, S. U. M. Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach, Cap. 1, Springer, New York, 1993, p. 4.

113 CALVILLO, L. et al. Influence of the support on the physicochemical properties of Pt electrocatalysts:Comparison of catalysts supported on different carbon materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, p. 335–341, 2011.

114 SPENDELOW, J.S. et al. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(1 1 1) and Pt(1 1 1)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, p. 215–224, 2004.

115 POZIO, A. et al. Compararison of high Surface Pt/C catalysts by cycly voltammetry. **Journal of Power Sources,** v. 105, p. 13-19, 2002.

116 MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4549–4553, 2011.

117 LEE, S. et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol Electrooxidation. Applied Catalysis A: General, v. 429– 430, p. 39– 47, 2012.

118 CALIMAN, C. C.; PALMA, L. M., RIBEIRO, J. Evaluation of Ni and Ti Addition in PtSn/C Catalysts for Ethanol and Glycerol Electrooxidation .**Journal of The Electrochemical Society**, v.160 (8), p. 853-858, 2013.

119 SIMÕES, F. C. et al. Eletroactivity of tin modifield platinum eletrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 1-10, 2007.

120 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.

121 ROUSSEAU, S. et al. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performance and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18-24, 2006.

122 RUFINO, E.C.G.; P. OLIVI, The effect of methanol on the stability of Pt/C and Pt-RuOx/C catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35 (24), p. 13298-308, 2010.

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

124 PRIETO, J. C. B. et al. Determination of glycerol derivatives by Highperformance liquid Chromatography. **Advances in Environment, Biotechnology and Biomedicine**. ISBN: 978-1-61804-122-7

125 CROTTI, C., FARNETTIB, E. Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 396, p. 353–359, 2015.

126 ISHIYAMA, K. et al. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 141-149, 2013.