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 Resumida

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

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_{0,95}Fe_{0,05}/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 Pt_{0,75}Fe_{0,25}/C possui aproximadamente 100 % 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, Eletrocatalise

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

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). (1) 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. (2,3) 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). (1)

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^{-1}), valor superior aos etanol (5.442 kWhL^{-1}) e metanol (4.047 kWhL^{-1}). Além disso, o glicerol não é inflamável e não é volátil, sendo assim, energeticamente um combustível muito atrativo. (4,5) Assim, a busca de aplicações lucrativas desse coproduto para geração de energia é de grande interesse. (6)

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. (7) Além disso, o glicerol pode ser excelente precursor de moléculas de maior valor agregado. (8)

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. (9)

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). (10,11,12) Atualmente, muitas das grandes marcas de automóveis mundiais (Hyundai, Nissan, Toyota, entre outras) estão implicadas no desenvolvimento de projetos de carros utilizando esta tecnologia. (13)

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. (14,15,16) 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. (17) No entanto, a consagração da célula alcalina a combustível somente ocorreu com o projeto NASA entre 1962-1966, onde foi fabricado, pela General Electric, 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. (21)

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 a 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). (18)

As células modernas podem ser enquadradas em cinco grandes categorias (de acordo com o tipo de eletrólito), conforme mostrado na Figura 1. (19, 20)

Figura 2- Tipos de células a combustível, suas respectivas reações envolvidas e temperaturas de operação

Fonte: BARBIR, F 2005 (Adaptado).

Sendo célula alcalina (AFC), célula combustível de eletrólito polimérico (PEMFC, do inglês: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula combustível de carbonato fundido (MCFC) e célula combustível óxido sólido (SOFC). (21,22)

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 CO₂ 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. (23) 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. (21)

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. (24) 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. (25)

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 (26), etanol (27) e glicerol (28,29). 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.

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. (30,26)

A aplicação de glicerol como combustível em DAFC apresenta destaque em ser obtido utilizando biomassa, tem alta segurança, baixa volatilidade, baixa toxicidade e alto potencial energético teórico. (6) 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. (21,31) 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.

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

	Reação Anódica	E°_a / V	Reação Catódica	E°_c / V	ΔE° / V
Glicerol C ₃ H ₈ O ₃ /O ₂	C ₃ H ₈ O _{3(l)} + 3 H ₂ O _(l) → 3 CO _{2(g)} + 14 H ⁺ _(aq) + 14 e⁻	0,049	7/2 O _{2(g)} + 14 H ⁺ _(aq) + 14 e ⁻ → 7 H ₂ O _(l)	1,229	1,180
Hidrogênio H ₂ /O ₂	H _{2(g)} → 2 H ⁺ _(aq) + 2 e ⁻	0,000	1/2 O _{2(g)} + 2 H ⁺ _(aq) + 2e ⁻ → H ₂ O _(l)	1,229	1,229

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.

Figura 3- Densidade de corrente em função da janela de potencial durante o funcionamento de PEMFC/DAFC

Fonte: Autoria própria.

Conforme mostrado na Figura 3, em uma PEMFC quando se utiliza H_2 e O_2 o valor teórico da reação é $\Delta E_{\text{H}_2/\text{O}_2}^\circ = 1,23 \text{ V}$. No entanto, no processo real, tendo platina como eletrocatalisador do cátodo e no ânodo, o valor obtido para o $\Delta E_{\text{H}_2/\text{O}_2}$ é entre $0,5$ e $0,7 \text{ V}$. (21) A diminuição do valor de potencial se deve principalmente ao grande sobrepotencial do cátodo (η_c) por consequência da cinética lenta da redução do oxigênio no eletrodo de platina (23,32, 33).

Ao utilizar glicerol como combustível, o valor teórico é de $\Delta E_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{O}_2}^\circ = 1,180 \text{ V}$. No entanto, em uma DAFC real, sendo platina o eletrocatalisador do cátodo e do ânodo, além do sobrepotencial η_c , tem-se o sobrepotencial do ânodo (η_a) que também é elevado ($> 0,3 \text{ V}$) e se torna maior quando aumenta-se o fluxo de elétrons requerido, reduzindo, assim, o valor do $\Delta E_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{O}_2} < 0,5 \text{ V}$. Para ter densidade de corrente apreciável ($1,0 \text{ mA cm}^{-2}$) o valor pode diminuir para $\Delta E_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{O}_2} < 0,1 \text{ V}$, inviabilizando a aplicação das DAFC com Glicerol. (34) Uma das formas de reduzir o valor do η_a é mudar a composição do eletrocatalisador com inserção de co-catalisadores 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. (35) 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. (36, 37)

Na literatura há artigos referentes à oxidação de glicerol formando produtos úteis ao mercado consumidor: di-hidroxiacetona (38), ácido láctico (39), ácido mexolático (40), ácido glicérico (41,42) ácido glicólico (43) e ácido tartrônico. (38) Um esquema geral sobre a oxidação de glicerol é mostrado na Figura 4.

Figura 4- Esquema geral para oxidação de glicerol com eletrocatalisadores clássicos

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 Eletrocatalise 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 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e com concentrações de glicerol ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) glicerato (ácido glicérico) foi o produto principal para ligas de paládio. (44,50) Em outro estudo recente verificou-se que ao aumentar a concentração de hidróxido e glicerol ($1,0 \text{ molL}^{-1}$) à mesma composição de eletrodo apresentava di-hidroxiacetona como produto majoritário (44). 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. (45,24) 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. (46) 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. (47) 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).

Tabela 2- Eletrocatalisadores estudados recentemente na oxidação do glicerol

Eletrocatalisador	Meio Investigado	REF
	Básico	56
Pt/C	Ácido	48, 49
Pd/C	Básico	50, 51, 52
Au/C	Básico	50,53, 54
PtAu/C	Básico	55
PtPd/C	Básico	56, 57
PdAu/C	Básico	50
PtRu/C	Básico	56, 58, 59
PtSn/C	Ácido	60, 61
PtNi/C	Ácido	61
PdFe/C	Básico	50, 30, 62

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 (63) etanol (64,65) 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 CO₂ 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,(66,67,68) fotofenton e processo de eletrofenton em processos de tratamento de águas residuais (69,70), eles podem ser isolados ou combinados com outros metais catalíticos para reações de desprendimento de oxigênio (71) e redução de oxigênio.(72,73,74) Outro fato que deve ser ressaltado 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 potenciais ($E < 0,6 \text{ V vs ERH}$). Dessa forma, a oxidação dos contaminantes pode ocorrer mais facilmente. (75,76, 77)

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. (78) 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. (79)

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. (80)

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) vs 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 (81). 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 variar entre 0 e +0,7 V (conforme foi descrito com a Figura 3), assim, observa-se que em meio fortemente ácido ($\text{pH} < 1$) o equilíbrio está deslocado para processos de corrosões, onde o ferro metálico é oxidado para Fe^{2+} em potenciais não muito positivo e para Fe^{3+} 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_2O_3 , 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. (Adaptado)

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. 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 $\text{Pt}_{0,75}\text{-Fe}_{0,25}/\text{C}$, 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.

3. 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 deveriam ser realizadas buscando essa otimização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- 1 LÔBO, I.V.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608; 2009.
- 2 OLIVEIRA T. et al. Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. **Educação, Gestão e Sociedade**, n. 27, 2017.
- 3 ACCARINI, J. H. Biodiesel no Brasil: estágio atual e perspectivas. **Revista Bahia, Análise e Dados**, Salvador, v. 16, n. 01, 2006.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 8 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 2079-2098, 2010.
- 9 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.
- 10 SONG, C. Fuel processing for High-temperature and high-Efficiency fuel cells- Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, p.17-48, 2002.
- 11 BORTHICK, W. K. D. The European Union approach to fuel cell development. **Journal of Power Sources**, v.86, p. 52-56, 2000.
- 12 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.
- 13 BALLARD MARKETS AUTOMOTIVE. Disponível em: <<http://www.ballard.com/markets/automotive>>. Acesso em: 26 abr. de 2018.

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

-
- 14 GROVE, W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. **Philosophical Magazine**, v.4, s. 3, p. 127-130, 1839.
- 15 GROVE, W. On voltaic batteries consisting of zinc and platinum plates. **Philosophical Magazine**, v.15, s. 3, p. 287-293, 1839.
- 16 GROVE, W.R., On voltaic battery. **Philosophical Magazine**, s. 3. v.21. p. 417-420, 1842.
- 17 BACON, F.T. Fuel cells, past, present and future. **Electrochimica Acta**, v.14 (7), p. 569-585, (1969).
- 18 DEBE, M. K.; Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, **Nature**, v. 486, p. 43–51, 2012.
- 19 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.
- 20 BARBIR, F. **PEM Fuel Cells- Theory and Prac**tice. Storrs, EUS; Academic Press, 2015. 456 ISBN 978-0-12-078142-3.
- 21 WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23 (4), p. 538-546, 2000.
- 22 MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981-989, 2012.
- 23 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.
- 24 GONZALEZ, E. R. Eletrocatalises e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-265, 2000.
- 25 TICIANELLI, E. A; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- 26 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.

-
- 27 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.
- 28 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.
- 29 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.
- 30 FASHEDEMI, 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.
- 31 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.
- 32 LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283 - 296, 2002
- 33 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.
- 34 SIMÕES, M; Baranton, S; Coutanceau, C. Electrochemical valorisation of glycerol. **ChemSusChem**, v. 5 (11), 2012 2106-2124, 2012.
- 35 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.
- 36 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.
- 37 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.
- 38 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.

-
- 39 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.
- 40 DIMITRATOS, N. et al. Oxidation of glycerol using gold–palladium alloy-supported nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 4952–4961, 2009.
- 41 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.
- 42 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.
- 43 KATRYNIOK, B. et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1960-79, 2011.
- 44 PALMA, L. M. **Desenvolvimento de células a combustível de álcoois 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.
- 45 KIRKLAND, A. I.; HUTCHISON, J.L. **Nanocharacterization**, 1.ed. Editora Cambridge, p.708–716, 2007.
- 46 QADARIYAH, L. et al. Degradation of glycerol using hydrothermal process. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9267–9271, 2011.
- 47 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.
- 48 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.
- 49 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
- 50 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.
- 51 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.

-
- 52 ZHIANI, M. et al. Comparative study of aliphatic alcohols electrooxidation on zero-valent palladium complex for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 568-576, 2015.
- 53 ZHANGA, Z. et al. Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 871– 878, 2014.
- 54 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.
- 55 LERTTHAHAN, P. et al. Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electro-oxidation in an alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 9020-9209, 2017.
- 56 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.
- 57 QIAN, H. et al. Platinum-palladium bimetallic nanoparticles on graphitic carbon nitride modified carbon black: A highly electroactive and durable catalyst for electrooxidation of alcohols. **Journal of Power Sources**, v. 300, 41-48, 2015.
- 58 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.
- 59 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.
- 60 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.
- 61 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.
- 62 FASHEDEMI, O. O. et al., Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated 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.
- 63 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.

-
- 64 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.
- 65 ALMEIDA, T. S. et al. Addition of iron oxide to Pt-based catalyst to enhance the catalytic activity of ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 796, p. 49-56, 2017.
- 66 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.
- 67 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.
- 68 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.
- 69 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.
- 70 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.
- 71 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.
- 72 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.
- 73 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.
- 74 ZHU, Y. et al. Order of Activity of Nitrogen, Iron Oxide, and FeN_x Complexes towards Oxygen Reduction in Alkaline Medium. **ChemSusChem**, v. 8 (23), p. 4016-4021, 2015.
- 75 WATANABE, M., MOTOO, S. Electrocatalysis 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.

76 WATANABE, M.; MOTTO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part. II. Enhancement 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.

77 WATANABE, M.; MOTTO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part. III. Enhancement 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.

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

79 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.

80 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.

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