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

“Desenvolvimento de células a combustível de álcoois direta: produção de protótipos de alta potência”

Lívia Martins da Palma

Tese 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 Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP
2015

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

“Desenvolvimento de células a combustível de álcoois direta: produção de protótipos de alta potência”

Lívia Martins da Palma

Tese 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 Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP
2015

LÍVIA MARTINS DA PALMA

“Desenvolvimento de células a combustível de álcoois direta: produção de protótipos de alta potência”

Tese 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 Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientadora: Profª. Drª. Adalgisa Rodrigues de Andrade

RIBEIRÃO PRETO - SP

2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Palma, Lívia Martins da.

Desenvolvimento de células a combustível de álcoois direta: produção de protótipos de alta potência, 2015.

106. : il. ; 30 cm

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / Universidade de São Paulo. Área de concentração: Química

Orientadora: Profª. Drª. Adalgisa Rodrigues de Andrade

1. Oxidação etanol. 2. Oxidação de Glicerol. 3. Meio alcalino 4. Catalisadores Plurimetálicos. 5. Método Micro-ondas.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado força, foco e fé para que pudesse reerguer diante de cada queda.

Agradeço aos meus pais, Paulo e Lúcia Helena pela paciência, ajuda, estímulo, carinho e palavras de conforto em todos os momentos.

Ao meu marido, Eduardo, pelo amor, apoio, companheirismo e compreensão nos momentos de ausência.

Agradeço ao meu irmão, Fabrício, a minha vó, Maria Helena, e aos demais familiares pela torcida durante esta fase.

Agradeço em especial a Prof^{a}. Dr^{a}. Adalgisa pela orientação, confiança, amizade, paciência, discussões e palavras de incentivo em todos os momentos destes anos de pós-graduação.

Ao Thiaguinho, pelas discussões, amizade, ajuda, palavras de incentivo e colaboração ao longo desses anos.

Aos amigos do laboratório: Fá, Neto, Fran, Ângelo, Xyz, Laís, Paula, Layciane, Prof. Dr. Paulo Olive e Thiago Cavassani e demais pessoas que fizeram e fazem parte deste grupo, obrigada pela amizade, discussões, momentos de risadas e descontração durantes estes anos.

Aos demais professores, técnicos e funcionários do Departamento de Química, que contribuíram cada um de seu jeito para a realização desse trabalho, obrigada.

Ao Laboratório de Luz Síncroton por possibilitar análises de MET.

À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida, processo n^{o}. 2011/10213-6.

Aos professores Dr. Boniface Kokoh, Universidade de Poitiers, pelas análises realizadas e parceria com nosso grupo.

“Leve na sua memória para o resto de sua vida as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo.”

Chico Xavier

Resumo

Palma, L. M.; **Desenvolvimento de células a combustível de álcoois direta: produção de protótipos de alta potência**, 2015. 106 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

Neste trabalho investigou-se a oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino empregando diferentes catalisadores de metais nobres suportados em carbono Vulcan preparados através da síntese de irradiação de micro-ondas, para aplicação em dispositivos de células a combustível. Neste âmbito, catalisadores na razão metal:carbono de 40:60 % foram preparados com dois metais nobres: a base de Pt (PtM/C, M=Sn, Ru e Ni); e a base de Pd (PdM/C, M=Sn, Ru, Ni, Rh, Fe e Mn). Os resultados de EDX revelaram que todos os catalisadores apresentam composições experimentais próximas às nominais. Todos os catalisadores apresentaram características dos respectivos metais nobres; geometria cúbica de face-centrada. $Pd_{54}Fe_{46}$/C, $Pd_{71}Ru_{29}$/C também apresentaram fases isoladas dos óxidos de rutênio e ferro, a fase de Pd_2Sn também está presente em $Pd_{61}Sn_{39}$/C. Cristalitos e partículas na ordem de 2 a 7 nm foram observados. Dentre os catalisadores estudados para a oxidação de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}), $Pt_{45}Sn_{55}$/C apresentou maior atividade, formando ácido acético e acetaldeído em quantidade superiores aos demais catalisadores. Já entre os PdM/C, $Pd_{54}Fe_{46}$/C e $Pd_{61}Sn_{39}$/C apresentaram resultados eletroquímicos muito semelhantes, porém, em relação aos produtos das eletrólise, o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}$/C formou 3 vezes mais ácido acético (4 elétrons). Para a eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}), $Pt_{86}Ru_{14}$/C foi o que apresentou os maiores valores de atividades catalíticas. Os principais produtos formados durante as eletrólises de glicerol foram ácido glicérico, ácido tartrônico, 1,3-dihidroxiacetona (DHA). A quantidade de produtos formados pelo catalisador $Pt_{86}Ru_{14}$/C foi, aproximadamente, três vezes superior a Pt/C. A formação de um produto de maior valor agregado, 1,3-DHA, é interessante do ponto de vista eletro-sintético. A seguinte ordem de reatividade é observada para os catalisadores de Pd: PdRu/C > PdFe/C > PdMn/C > PdRh/C > PdSn/C. Dentre os produtos formados na oxidação de glicerol somente para os catalisadores PdRh/C e PdFe/C identificou-se ácido tartrônico (6 elétrons) e 1,3-DHA (2 elétrons).

Abstract

Palma, L. M.; **Direct alcohol fuel cell development: high power prototype production**, 2015. 106 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

In this thesis it was investigated ethanol and glycerol oxidation at alkaline medium using different noble metal catalysts supported on Vulcan carbon prepared by microwave irradiation synthesis, for application in fuel cells devices. In this context, catalysts in the ratio metal:carbon 40:60% were prepared using two noble metals: Pt-based catalysts (PtM/C, M = Sn, Ru and Ni); and Pd-based catalysts (PdM/C, M = Sn, Ru, Ni, Rh, Fe and Mn). The experimental compositions obtained by EDX were close to nominal values. All of the catalysts exhibited cubic face-centered geometry characteristics of its respective noble metal. Catalysts $Pd_{54}Fe_{46}$/C and $Pd_{71}Ru_{29}$/C also presented of iron and ruthenium oxides phases, Pd_2Sn phase is also observed for $Pd_{61}Sn_{39}$/C catalyst. Particles and crystallites around 2 to 7 nm were observed. Among all catalysts studied for ethanol electro-oxidation ([Ethanol]=1.0 mol L^{-1} + [NaOH]=1.0 mol L^{-1}), $Pt_{45}Sn_{55}$/C catalyst was the most active, the yield of acetic acid and acetaldehyde are higher for this composition. Pd-based catalysts, $Pd_{54}Fe_{46}$/C and $Pd_{61}Sn_{39}$/C showed very similar electrochemical behavior; however, for $Pd_{54}Fe_{46}$/C catalyst the amount of acetic acid (4 electrons) formed are three times higher. $Pt_{86}Ru_{14}$/C catalyst presented the highest catalytic activities for glycerol electro-oxidation ([glycerol]=0.5 mol L^{-1} + [NaOH]=1.0 mol L^{-1}). The main products formed during glycerol electrolysis were glyceric acid, tartronic acid, 1,3-dihydroxyacetone (DHA), the amount of products formed employing $Pt_{86}Ru_{14}$/C catalyst was almost three times higher than Pt/C catalyst. The formation of a product with higher added-value, 1,3-DHA, it is interesting in electro-synthetic point of view. The reactivity order were observed for Pd catalysts are: PdRu/C > PdFe/C > PdMn/C > PdRh/C > PdSn/C. Tartronic acid (6 electrons) and 1,3-DHA (2 electrons) were only identified at PdRh/C and PdFe/C catalysts.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação de uma célula a combustível. 3

Figura 2. Produção de biodiesel e glicerol via reação de transesterificação, adaptado de[13]. 6

Figura 3. Aplicações do glicerol. 8

Figura 4. Esquema representativo de uma célula a combustível do tipo membrana trocadora de ânion. 9

Figura 5. Esquema da célula eletroquímica utilizada na eletrólise. 25

Figura 6. Padrões de DRX para os catalisadores PtM/C, (---) valores de 2θ para Pt pura. 29

Figura 7. Imagens de MET e histogramas representativos para os catalisadores **(A)**$Pt_{45}Sn_{55}$/C, **(B)**$Pt_{71}Sn_{29}$/C, **(C)**$Pt_{57}Ru_{43}$/C, **(D)**$Pt_{86}Ru_{14}$/C, **(E)**$Pt_{59}Ni_{41}$/C, **(F)**$Pt_{77}Ni_{23}$/C e **(G)**$Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_{1}$/C. 33

Figura 8. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}; v=10 mV s^{-1}). 35

Figura 9. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v= 10 mV s^{-1}). 36

Figura 10. Curvas de corrente vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$= - 0,4 V vs. Hg/HgO). 38

Figura 11. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, j_{aplic}=3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$=2 mg_{Pt} cm^{-2}). 40

Figura 12. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul: depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}). 42

Figura 13. Cromatograma representativo para produtos formados na oxidação de etanol em meio alcalino. 43

Figura 14. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de etanol em pelos catalisadores PtM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$=0,7 V vs. ERH). 44
Figura 15. Mecanismo de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino (----) e meio ácido (____) elucinado por Lai e colaboradores[98]. 45
Figura 16. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + NaOH=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}). 47
Figura 17. Curvas corrente vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$= - 0,4 V vs. Hg/HgO). 49
Figura 18. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $j_{aplic.}$=3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$=2mg_{Pt} cm^{-2}). 50
Figura 19. Voltamogramas cíclicos representativos dos catalisadores PtM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}). 51
Figura 20. Cromatograma representativo para produtos formados na oxidação de glicerol em meio alcalino. 52
Figura 21. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de glicerol pelos catalisadores PtM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic}=0,7 V vs ERH. 53
Figura 22. Mecanismo de eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino elucidado por Simões e colaboradores[109]. 53
Figura 23. Termogravimetrias realizadas para os catalisadores Pd/C, PdSn/C e Sn/C preparados pela síntese 1. 58
Figura 24. Padrões de DRX para os catalisadores Pd/C, PdSn/C e Sn/C preparados através das **(A)** e **(B)** síntese 3, **(C)** síntese 7 e **(D)** síntese 8. 61
Figura 25. Padrões de DRX para os catalisadores PdM/C; (----) valores de 2θ para Pd puro, (●) fase de Fe_2O_3, (○) fase de Pd_2Sn, (☆) fase de RuO_2, e (▼) fase de Ru (HCP). 64

Figura 26. Imagens de MET representativas para os catalisadores **(A)** Pd/C, **(B)** Pd53Mn47/C, **(C)** Pd54Fe46/C e **(D)** Pd61Sn39/C. Inset: histogramas representativos da distribuição do tamanho de partícula[120]. 66
Figura 27. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, ν=10 mV s^{-1}). 67
Figura 28. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}). 70
Figura 29. Curvas de corrente vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$=-0,2 V vs Hg/HgO). 72
Figura 30. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $j_{aplic.}$= 3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$= 2 mg_{Pd} cm^{-2})..... 75
Figura 31. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul: depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}). 76
Figura 32. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de etanol em meio alcalino pelos catalisadores PdM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic}=0,7 V vs ERH). 78
Figura 33. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mVs^{-1}). 81
Figura 34. Curvas de corrente vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de glicerol (([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic} = - 0,2 V vs Hg/HgO). 84
Figura 35. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $j_{aplic.}$= 3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$= 2 mg_{Pt} cm^{-2}). 85
Figura 36. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha

azul: depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}). 87
Figura 37. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de glicerol pelos catalisadores PdM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic}=0,7 V vs ERH). 89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resumo dos catalisadores em estudo PtM/C 19
Tabela 2. Resumo das alterações na síntese de $Pd_{50}Sn_{50}/C$ 20
Tabela 3. Resumo das sínteses por método de redução sucessivas de $Pd_{50}Sn_{50}/C$ 21
Tabela 4. Resumo das alterações na síntese de $Pd_{50}Sn_{50}/C$ 21
Tabela 5. Resumo dos catalisadores em estudo PdM/C 22
Tabela 6. Composições nominais e experimentais obtidas por EDX para os catalisadores PtM/C 28
Tabela 7. Parâmetros de rede, grau da liga e tamanho de cristalito/partícula para os catalisadores PtM/C 31
Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos para oxidação de etanol em solução alcalina pelos catalisadores PtM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}) 37
Tabela 9. Parâmetros eletroquímicos para oxidação de glicerol em solução alcalina pelos catalisadores PtM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}) 48
Tabela 10. Conversão de glicerol e balanço de massa (%) para os catalisadores PtM/C para oxidação de glicerol 54
Tabela 11. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador Pt/C 55
Tabela 12. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}/C$ 55
Tabela 13. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pt_{71}Sn_{29}/C$ 55
Tabela 14. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ 56
Tabela 15. Composições nominais e experimentais obtido por EDX para os catalisadores PdSn/C preparados pela síntese 0 57
Tabela 16. Composições experimentais obtidas pelo EDX para os catalisadores PdSn/C preparados pelas sínteses 1 – 11 59
Tabela 17. Parâmetro de rede e tamanho de cristalito (D) para os catalisadores Pd/C e PdSn/C preparados pelas sínteses 3, 7 e 8 61
Tabela 18. Composição experimental obtida por EDX para os catalisadores PdM/C preparados pelas sínteses 3, 9 e 11 62

Tabela 19. Parâmetro de rede e tamanho de cristalito/partícula para os catalisadores PdM/C 65
Tabela 20. Área superficial experimental para os catalisadores PdM/C obtido em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}) 69
Tabela 21. Parâmetros eletroquímicos para a oxidação de etanol em meio alcalino pelos catalisadores PdM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}) 71
Tabela 22. Conversão de etanol e balanço de massa (%) para os catalisadores PdM/C para oxidação de etanol 77
Tabela 23. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador Pd/C 79
Tabela 24. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pd_{61}Sn_{39}/C$ 79
Tabela 25. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$ 79
Tabela 26. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$ 80
Tabela 27. Parâmetros eletroquímicos para oxidação de glicerol em meio alcalino para os catalisadores PdM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}) 82
Tabela 28. Conversão de etanol e balanço de massa (%) para os catalisadores PdM/C para oxidação de glicerol 88
Tabela 29. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador Pd/C 89
Tabela 30. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{53}Mn_{47}/C$ 90
Tabela 31. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$ 90
Tabela 32. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$ 90
Tabela 33. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{66}Rh_{34}/C$ 91

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução 2

1.1. Aspectos gerais 2

1.2. Células a Combustíveis 2

1.3. Etanol 5

1.4. Glicerol 6

1.5. Células a Combustível de Álcoois Direta (DAFC) 8

1.6. Método de Irradiação por Micro-ondas (MO) 13

Capítulo 2. Objetivo 15

Capítulo 3. Parte Experimental 17

3.1. Tratamento térmico do carbono 18

3.2. Síntese dos catalisadores a base de Pt 18

3.3. Síntese dos catalisadores a base de Pd 19

3.4. Caracterização física dos catalisadores 22

3.4.1. Energia dispersiva de raios X 22

3.4.2. Difração de raios X 22

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão 23

3.5. Caracterização eletroquímica dos catalisadores 23

3.5.1. Preparo do eletrodo de trabalho 24

3.5.2. Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Cronopotenciometria 24

3.6. Eletrólises a potencial constante 24

Capítulo 4. Resultados e Discussão 27

4.1. Catalisadores a base de Pt 28

4.1.1. Caracterização física dos catalisadores de Pt 28

4.1.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt na ausência de álcoois 34

4.1.3. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt na presença de etanol 35

4.1.4. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt na presença de glicerol 46

4.2. Catalisadores a base de Pd 57

4.2.1. Otimização da síntese do catalisador PdSn/C 57

4.2.2. Caracterização física dos catalisadores binários de Pd 62

4.2.3. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pd na ausência de álcoois 67

4.2.4. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pd na presença de etanol 69

4.2.5. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pd na presença de glicerol 80

Capítulo 5. Conclusões 93

Referências Bibliográficas 98

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

O mundo passa por uma crise ambiental, consequência do uso desordenado e inconsciente da natureza e de seus recursos, sem preocupação nenhuma com a preservação dos mesmos e com as gerações futuras.

Entre 2012 e 2013, a taxa de acúmulo de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera teve o crescimento mais rápido em um ano desde 1984. De acordo com Michel Jarraud, secretário-geral da Organização Mundial Meteorológica, "O Boletim anual de Gases do Efeito Estufa mostra que, bem longe de estar caindo, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera de fato subiu no último ano (2013) na taxa mais rápida em quase 30 anos"[1]. A concentração de CO_2 atual é de 142 % dos níveis de 1750, ou seja, antes do início da Revolução Industrial[1].

Essa grande emissão de gases na atmosfera é resultado do desmatamento, exploração dos recursos minerais e o uso excessivo de combustíveis fósseis. Nos últimos anos os combustíveis renováveis ganharam muito destaque, pois, são combustíveis que provém de matéria-prima renovável, como a cana-de-açúcar, utilizada para a fabricação do etanol e também de vários outros vegetais como a mamona e girassol utilizados para a fabricação do biodiesel ou outros óleos vegetais que podem ser usados diretamente em motores diesel com algumas adaptações[2].

Comparando os principais sistemas de geração de energia elétrica, motores a combustão, turbinas, fotovoltaica e células a combustível, nota-se que os sistemas de geração de energia elétrica com células a combustível, possuem eficiência de conversão superior aos demais sistemas. Isso implica em melhor aproveitamento do combustível, reduzindo as emissões e diminuindo o custo de geração de energia. Assim, a utilização de combustíveis renováveis em substituição a combustíveis fósseis é uma alternativa para a geração de energia[3-4].

1.2. Células a Combustíveis

As células a combustíveis (CC) geram eletricidade a partir de reações eletroquímicas, ou seja, convertem energia potencial química em energia elétrica, e produzem como subproduto energia na forma de calor. Uma célula a combustível consiste em dois eletrodos, um ânodo (polo negativo da célula) e um cátodo (polo

positivo da célula), feitos de materiais condutores, e separados por um eletrólito. O combustível é oxidado no ânodo e o oxidante reduzido no cátodo. Uma CC pode obter uma eficiência energética de, aproximadamente, 80 – 85 % de energia total (elétrica + calor) dependendo do seu tipo[5].

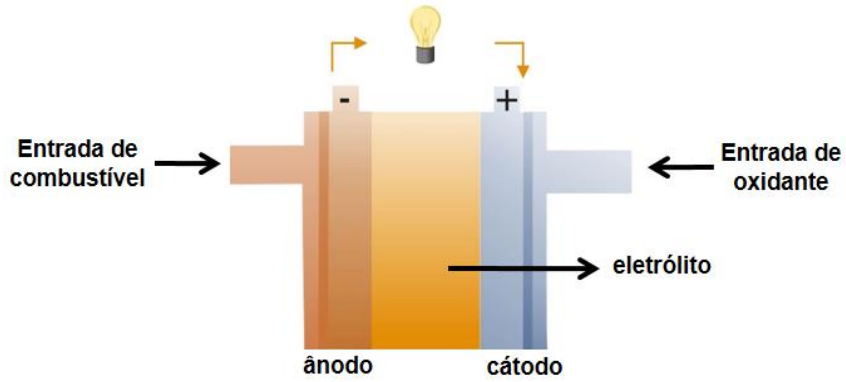


Figura 1. Representação de uma célula a combustível.

As células a combustíveis são classificadas em função do eletrólito e da temperatura de trabalho, dentre elas podemos citar: Células a Combustíveis de Óxidos Sólidos (SOFC), Células a Combustíveis de Carbonato Fundido (MCFC), Células a Combustíveis de Ácido Fosfórico (PAFC), Células a Combustíveis Alcalinas (AFC), Células a Combustíveis de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC) [5]. Essas células possuem diversas aplicações desde pequenos aparelhos portáteis até distribuição de energia estacionária[6].

Diversos países, Estados Unidos, Japão, Itália, França, Canadá entre outros, utilizam dispositivos de CC para gerar energia tanto para fins civis como militares[7]. Já no Brasil, pesquisas em células de energia vêm sendo desenvolvidas desde o final da década de 70 em várias instituições [8]. Porém, o governo brasileiro iniciou tardiamente suas ações concretas na área em relação a outros países. Somente no ano de 2002, criou o Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio, que conta com a participação de empresas e universidades. Em 2005, passou por uma reformulação recebendo o nome de “Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio” (ProH2). Esse programa visa a gestão da cooperação entre diferentes laboratórios e grupos de pesquisa no Brasil (P&D), e inovação tecnológica sobre células a combustível de forma a contribuir para o desenvolvimento nacional da área.

As células do tipo PEMFC utilizam como eletrólito membranas trocadoras de prótons (Nafion - Dupont). Dentre as principais vantagens destacamos: (i) possibilita uma arrancada rápida da pilha; (ii) é insensível a CO_2 do ar, portanto permite utilizar ar ao invés de outro oxidante; (iii) funciona em temperaturas moderadamente baixas (25 a 150 ^oC), uma vantagem em relação as AFC (220 ^oC) e SOFC (1000 ^oC); (iv) podem oxidar desde gás hidrogênio a álcoois diretamente (metanol, etanol, glicerol, etilenoglicol, etc)[4-5]. As PEMFC tem demostrado um sistema eficiente de conversão de energia e são desenvolvidas para muitas aplicações como automóveis, transportes em geral, dispositivos portáteis e geradores[5]. Os progressos realizados pela indústria e órgãos de pesquisa permitirão o uso em particular para o transporte. Podemos destacar, nesse ano de 2015, a Hyundai e Toyota lançaram dois modelos de carros comerciais movidos exclusivamente a células do tipo PEMFC utilizando como combustível hidrogênio.

Apesar de todos os avanços para as células do tipo PEM existem ainda dificuldades tecnológicas que devem ser solucionadas, dentre elas: (i) para a aplicação como meio de transporte, o tempo entre o início do funcionamento e resposta ainda é excessivamente lento (a utilização em ambientes adversos: alta vibração, alteração de tração não é viável); (ii) abastecimento de água para umidificação da membrana e célula; (iii) reservatório de hidrogênio (gás a alta pressão, criogênico para líquido ou processo de reforma para combustíveis); (iv) aplicação portátil, como produzir miniaturas; (v) custo elevado (catalisadores, membrana polimérica e placas bipolares)[6].

Alimentar o ânodo por um combustível líquido permanente sem a presença de um reformador é o conceito ideal para aplicação de células a combustível[8]. O combustível encontrado para este tipo de aplicação foi o metanol, pois, gera altas densidades de potência. Em 2003 a Toshiba anunciou o primeiro protótipo de baterias para computadores utilizando esta tecnologia com o tempo de utilização de 5 horas para um cartucho de combustível. Sendo assim o principal álcool utilizado para a oxidação em PEMFC é o metanol.

No entanto, algumas desvantagens como não ser um combustível primário, toxicidade elevada, baixo ponto de ebulição, inflamável, causador de problemas ambientais, pois é muito miscível em água, fizeram com que outros alcoóis (etanol, glicerol, etilenoglicol, etc) provenientes de fontes de biomassa renováveis se tornem uma alternativa[9].

1.3. Etanol

O etanol, por ser obtido de vegetais, como combustível é uma fonte de energia renovável, ou seja, não se esgota. As principais vantagens do uso de etanol para geração de energia estão relacionadas com o seu ciclo de vida e o balanço de emissão de dióxido de carbono (CO_2). Calcula-se que o etanol reduz em 89% a emissão de gases do efeito estufa se comparado à gasolina[10]. Além disso, ele lança menos gases poluentes em comparação com os combustíveis derivados do petróleo, o que o torna um dos mais viáveis ecologicamente. Além do que é um combustível sustentável, pois grande parte do gás carbônico lançado na atmosfera em sua produção é absorvido pela própria cana-de-açúcar durante a fotossíntese[11].

O processo de obtenção de etanol mais difundido é a fermentação de plantas ricas em açúcar ou amido, como cana-de-açúcar, milho, beterraba e sorgo, sendo a cana-de-açúcar a mais simples e produtiva. Existe também a possibilidade de extrair os açúcares para produção de etanol da biomassa da cana, ou seja, da palha e do bagaço que, atualmente, sobram da produção do etanol de 1º geração.

A cana-de-açúcar é considerada a matéria-prima mais eficiente para produzir etanol. O Brasil tornou-se referência mundial em produção sustentável e eficiente do produto. Mas somos apenas o segundo país que mais produz etanol, os maiores são os EUA. Eles, no entanto, fabricam etanol com milho, uma matéria-prima menos eficiente. Isso dá ao Brasil uma grande vantagem em relação aos EUA, por exemplo, a produtividade média de geração de etanol por hectare de cana é de 7,5 mil litros, enquanto a mesma área de milho produz 3 mil litros do combustível[11].

A produção de etanol na região centro-sul brasileira gira em torno de 20 a 25 bilhões de litros de etanol. Deste volume, foram consumidos em 2012/2013 aproximadamente 18 bilhões de litros, e pouco mais de 3 bilhões foram exportados. Nos últimos anos, o setor cresceu a uma média de 6,7% ao ano. Atualmente as usinas de açúcar e etanol enfrentam dificuldades financeiras impulsionadas pela crise na economia nacional e global e pela falta de investimento[11-12]. No ano de 2009 o número de carros flex-fuel vendidos atingiu 2,6 milhões de unidades, crescimento de 13,9 % em relação ao ano anterior[12].

Desde a chegada da cana de açúcar como alimento em 1532, até os dias de hoje, o Brasil adquiriu métodos de produção e tecnologia do uso do etanol reconhecido

mundialmente. Porém as aplicações do uso do etanol foram ampliadas o que favoreceu a economia. Assim, o etanol brasileiro é uma matéria-prima de baixo custo aliado ao alto rendimento na produção, com tecnologia renomada e bem estabelecida. Concomitantemente, é um combustível de fácil estocagem, armazenagem e com densidade teórica de energia de 8 kW h kg^{-1} [9]. Tudo isso torna o uso de etanol como combustível em células a combustível altamente viável.

1.4. Glicerol

O biodiesel e glicerol são produzidos pela reação química de transesterificação entre óleo vegetal ou animal e álcool (metanol ou etanol), Figura 2.

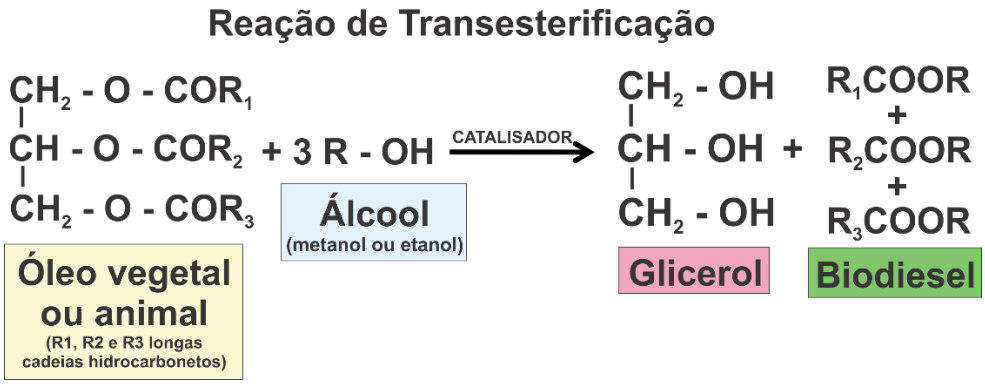


Figura 2. Produção de biodiesel e glicerol via reação de transesterificação, adaptado de[13].

A União Europeia tem produzido biodiesel em escala industrial desde 1992. O biodiesel é um líquido biodegradável, renovável e não tóxico. Tem alto ponto de inflamação, melhor viscosidade e potência calorífica que os combustíveis fósseis. Em relação ao óleo diesel é menos nocivo para a saúde e o meio ambiente, e apresenta melhor desempenho nos motores. Essas vantagens o tornam uma solução inovadora para reduzir a poluição global do ar gerada pelo crescente número de veículos[14].

O Brasil como parte da sua política para energia limpa, impulsionou o uso do biodiesel e intensificou as discussões sobre sua produção e uso, sendo efetuados, por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa, que realizam vários estudos para traçar as estratégias para o uso adequado. Sendo que em janeiro de 2005 com a lei 11097, estabeleceu-se a introdução de biodiesel

com propósitos de “incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional”[15]. Criou-se também o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (Probiodiesel), que visa à substituição gradual do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel. No ano de 2005, a substituição do diesel consumido no Brasil pelo B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel) foi realizada, e dentro de aproximadamente 15 anos ocorrerá à entrada do B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel)[16].

Uma das vantagens da produção de biodiesel no Brasil é que há muitas terras cultiváveis que podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas, principalmente nos solos menos produtivos, com um baixo custo de produção, como também, uma extensa criação de animais bovinos que fornecem gordura animal ou sebo[17].

Entretanto, frente à grande demanda de produção do biodiesel, um fator preocupante é o destino do glicerol que é formado como subproduto da síntese. Para cada tonelada de biodiesel produzida são gerados 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel. Dentro deste cenário da produção de biodiesel nacional, a previsão era que o Brasil produziria em 2009 em torno de 760 milhões de litros de biodiesel, sendo que, 10 % dessa produção de biodiesel resultaria em glicerol[14,18]. No ano de 2013, a produção de biodiesel era aproximadamente 2,75 milhões de cm^3, o qual sugere que 275 mil m^3 são de glicerol[14].

O glicerol, além de ser subproduto do biodiesel, é derivado do processo de saponificação. É um líquido oleoso, viscoso, inodoro, incolor, de gosto doce e solúvel em água. Apresenta densidade teórica de energia de 5 kW h kg^{-1}, não é inflamável e nem volátil. Devido a essas propriedades há uma versatilidade de seu uso em diversos campos, Figura 3[13-14,19].

Com a crescente produção de glicerol, os mercados tradicionais (indústria de cosméticos, química, farmacêutica, têxtil e alimentícia) não apresentam demanda para sua absorção total, pois seu uso ocorre em pequenas quantidades. Há, também, um grande receio que o excesso de glicerol seja descartado de maneira irresponsável no meio ambiente[20]. Devido a esta realidade, pesquisas que busquem alternativas para a utilização do volume excedente de glicerol são incentivadas.

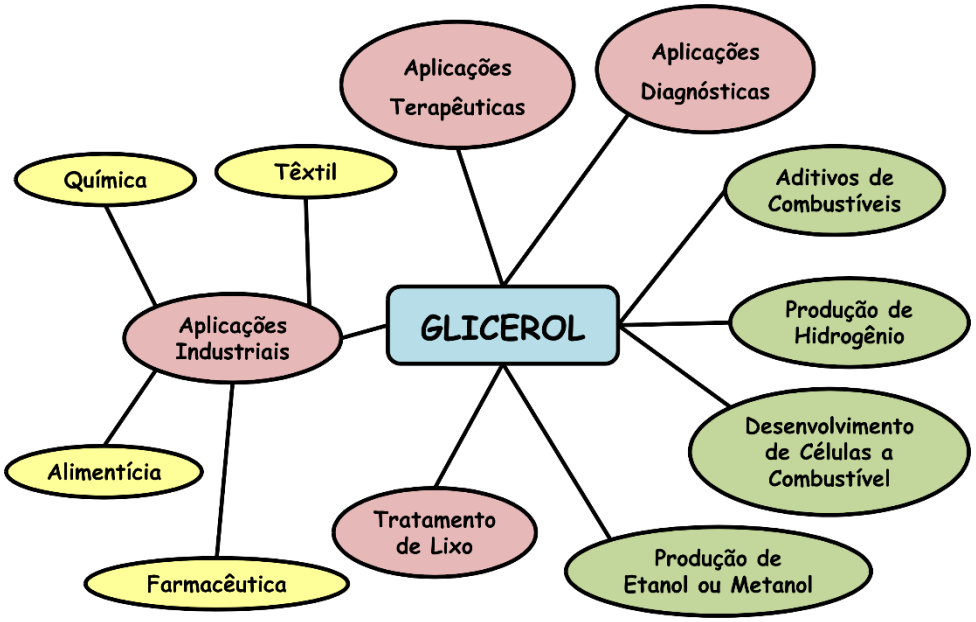


Figura 3. Aplicações do glicerol.

Desta forma, uma aplicação promissora desse álcool é em células a combustível[21]. Novas oportunidades para converter glicerol em produtos químicos com alto valor agregado tem surgido nos últimos anos. Essa conversão pode ocorrer através de catalise química seletiva[14,19], dentre elas: o processo de oxidação seletivo. Esse processo envolve um mecanismo complexo de reações, levando a um grande número de produtos, e pode ser realizado em reatores eletroquímicos. Dentre os produtos de maior valor agregado para aplicação industrial podemos destacar ácido glicólico, ácido tartrônico, ácido glicérico, dihidroxiacetona, mesoxalato e hydroxypiruvato[13-14,19,22-23].

Portanto, oxidação de glicerol, proveniente de biodiesel, em células a combustível pode ser viável para cogeração de energia e de produtos químicos com valor agregados.

1.5. Células a Combustível de Álcoois Direta (DAFC)

Uma célula a combustível de álcool direta pode apresentar como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (PEM – tipo ácida) que são as mais comuns e membrana trocadora de ânion (AEM - tipo alcalina).

As DAFC do tipo PEM foram até os dias de hoje as mais estudas[24], entretanto, poucos avanços tecnológicos obtidos nos últimos tempos. Com o desenvolvimento

das novas membranas alcalinas (AEM) observa-se uma tendência entre os vários grupos de pesquisa em voltar a investigar as reações em meio alcalino. Isto se deve principalmente, ao fato de que em meio alcalino as densidades de potência geradas com esse tipo de célula são mais elevadas [25]. As principais membranas utilizadas em meio alcalino são da Tokuyama Co. Japan (A201, A901 e AHA) e da Solvay (Morgane® - ADP).

Nas células a combustível do tipo AEM, as hidroxilas são transferidos através do eletrólito do cátodo para o ânodo. O combustível é oxidado no ânodo e os elétrons liberados seguirão em direção ao cátodo onde o oxigênio será reduzido com liberação de hidroxilas (Figura 4)[24].

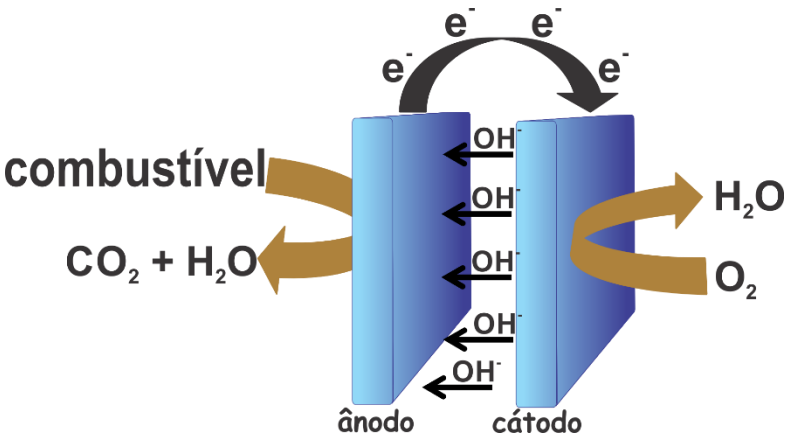


Figura 4. Esquema representativo de uma célula a combustível do tipo membrana trocadora de ânion.

As principais vantagens das AEM são: (i) fluxo iônico do cátodo para ânodo, o que reprime o crossover do combustível, (ii) no cátodo, a cinética da reação de redução de oxigênio é mais rápida que em meio ácido, (iii) o dispositivo pode empregar catalisadores livre de Pt e metais não preciosos para o ânodo e o cátodo, e (iv) o ambiente menos corrosivo permite o uso de materiais mais baratos nos componentes da célula[24]. Recentememte, AEM com boa condutividade iônica e estabilidade química foram apresentadas pela comunidade científica international, entretanto, ainda é necessário o aprimoramento das AEM[26]. Neste contexto, AEM tem sido empregadas para diferentes combustíveis como hidrogênio[27-28], borohidreto[29], e outros álcoois[30]. Além disso, as temperaturas de operação dessas células são em torno de 80 ºC[28].

Células combustíveis de etanol e glicerol tem recebido crescente atenção, desde o começo do século 21. As principais razões para esse crescente interesse é o

fato de serem combustíveis renováveis, de fácil armazenamento, estocagem e transporte. A larga produção, para alguns países como o Brasil, de suas fontes como cana-de-açúcar e biodiesel, aliado as altas densidade de energia teórica, os tornam de baixo custo. Sabe-se que a oxidação de álcoois é mais eficiente em meio alcalino que em meio ácido, pois o grande número de grupos hidroxilas (OH^-) adsorvidas na superfície do catalisador auxiliam na oxidação dos álcoois e diminuem o envenenamento por espécies carbonilas[24]. Entretanto, a oxidação eletroquímica é mais difícil e o mecanismo de reação mais complicado[25].

Considerando os combustíveis etanol e glicerol, as reações de oxidação total que ocorrem no ânodo em meio alcalino, e a reação do cátodo para redução de oxigênio,com seus respectivos potênciais termodinâmicos são[25]:

Equação 1: $CH_3CH_2OH + 12\ OH^- \rightarrow 2\ CO_2 + 9\ H_2O + 12\ e^-$ $E^o = -0,77$ V vs ENH

Equação 2: $C_3H_8O_3 + 20\ OH^- \rightarrow 3\ CO_3^{2-} + 14\ H_2O + 14\ e^-$ $E^o = -0,69$ V vs ENH

Equação 3: $3/2\ O_2 + 3\ H_2O + 6\ e^- \rightarrow 6\ OH^-$ $E° = 0,40$ V *vs.* ENH

Para obtenção de alta eficiência da célula é necessário a oxidação completa do combustível (etanol ou glicerol) pelo catalisador, ou seja, à quebra da ligação C - C nas moléculas dos álcoois. No entanto, isto muitas vezes não ocorre, mas sim, a formação de intermediários que são adsorvidos na superfície do catalisador, envenenando seus sítios ativos e reduzindo a quantidade de energia obtida.

Segundo Iwasita e Pastor[31], as espécies intermediárias formadas na oxidação parcial de etanol em meio ácido são ácido acético e acetaldeído. Um agravante da oxidação de etanol é a forte dependência dos produtos formados com a concentração inicial de etanol. Em altas concentrações o produto de 2 elétrons (acetaldeído) é formado preferencialmente ao ácido acético (4 elétrons) e dióxido de carbono (12 elétrons)[31]. A concentração de eletrólito suporte (pH=13 ou pH=14) influenciam no mecanismo de oxidação de etanol, como também nos produtos formados[32].

Os catalisadores de Pt em meio ácido têm sido largamente estudados para a eletro-oxidação de combustíveis como metanol e etanol[31,33-36] Quando o etanol é adsorvido na superfície da platina, esta adsorção é tão forte que dificulta sua oxidação a baixos potenciais (E > 0,8 V *vs.* ERH). Além disso, catalisadores de platina pura são ineficientes para a quebra da ligação C - C do etanol, com isso ocorre à formação dos intermediários que adsorvem fortemente nos sítios ativos, envenenando-os e impedindo que novas moléculas de etanol sejam adsorvidas e posteriormente oxidadas, ou seja, cinética lenta para a oxidação de espécies intermediárias[33].

Na literatura[26,37-39] se encontra que a inserção de elementos como Sn, Ru, Ni, Co, Rh, Pd, W, entre outros, na estrutura da platina, formando catalisadores plurimetálicos, oxidam etanol a potenciais mais baixos (E < 0,6 V *vs.* ERH). Existem dois efeitos responsáveis por essa queda do potencial, efeito bifuncional [40-41] e efeito eletrônico ou ligante [42-44]. Pesquisas recentes mostram que a presença de Sn é fundamental para a oxidação de etanol[24,45-46].

Fujiwara e colaboradores[47] compararam o desempenho de DEFC em meio básico (AEM) e ácido (PEM) para ânodos de PtRu Black, a potência de célula obtida para o meio básico foi 58 mW cm^{-2}, quase 10 vezes superior ao meio ácido obtido pelos autores. A análise dos produtos formados em meio básico na DEFC foram quantificadas por método enzimático e os resultados mostraram o favorecimento da formação de ácido acético (92%) em relação a acetaldeído, ou seja, outra vantagem das DEFC alcalinas.

As reações de oxidação de glicerol são relativamente rápidas e a maioria envolve a quebra das ligações C–C. A oxidação de glicerol em catalisadores metálicos (platina, paládio e ouro) se processa através de reações de dehidrogenação para formar aldeído ou cetona correspondente, seguida da formação de ácido e oxidação a CO_2[23,35] da mesma maneira que em outros álcoois.

Schell e colaboradores[48] encontraram fortes evidências que as reações determinantes de oxidação de glicerol são as mesmas que a de metanol. As reações determinantes são: formação de Pt - CO e sua subseqüente reação com Pt - OH para a formação de carbonato e a conversão em Pt - OH a óxidos de platina que inibem a formação e reação de Pt – CO. Provas foram apresentadas que o mais provável caminho da reação que precede a formação de Pt - CO é aquele em que cada molécula de glicerol produz três complexos Pt - CO. O estudo foi restrito a uma solução eletrolítica de NaOH e o uso de um disco de platina rotativa.

De acordo com Grace e Pandian[22] a oxidação de glicerol na Pt em meio ácido ocorre em potenciais próximos a 0,75 V *vs*. ERH com a formação de intermediários como gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico e ácido fórmico. Além disso, esta oxidação depende da quantidade de CO oxidada e removida dos sítios ativos da Pt a baixos potenciais.

Grace e Pandian[22] também realizaram estudos com Pt-Pd/Ru para a oxidação de glicerol em meio ácido e observaram que Pd atua na minimização da adsorção de CO_{ads} na Pt pelo efeito de dissolução, ou seja, a aceleração da oxidação de glicerol é

devido a formação de espécies Pd^{2+} na superfície de Pt-Pd, através da dissolução seletiva de Pd pela reação química homogênea entre Pd^{2+} e HCOOH adsorvido na Pt.

Um crescente interesse industrial associado à evolução no desenvolvimento de membranas de troca iônica (AEM)[30], juntamente com a redução de metais nobre como Pt em catalisadores para células a combustivel, tem despertado nos últimos anos o interesse da sociedade científica internacional para o aprimoramento de catalisadores para células a combustível em meio alcalino.

De acordo com a literatura[49] catalisadores de Pt são mais eletroativos em meio ácido, já Pd tem apresentado melhores resultados em meio alcalino para oxidação de alcoóis[26]. Isto é interessante do ponto de vista tecnológico, porque Pd é mais abundante na crosta terrestre comparado com a Pt, e também é mais barato (19 e 46 euros por grama, respectivamente)[24]. Pd tem demonstrado boa atividade e estabilidade para oxidação de diversos alcoóis como propanol, etanol, etilenoglicol, glicerol[43]. A morfologia, forma e dispersão dos metais na partícula e a natureza do suporte é de crucial importância para esses resultados[26].

Na literatura encontra-se que catalisadores de Pd com vários suportes e com a adição de co-catalisadores, óxidos, ligas metálicas entre outras, apresentam bom resultados para a oxidação de etanol e glicerol[26].

Em meio alcalino, muitos autores empregam ligas de Pd com Sn e Ru para oxidação de ácido fórmico[50-51], metanol[49], e etanol[34,52-54]. Entretanto, estes catalisadores são pouco empregados para estudo de oxidação de glicerol. De fato, somente alguns artigos empregam PtRu e PtSn[49,55]. Xu e colaboradores, e Zhang e colaboradores[56-57] investigaram catalisadores de PdM/C (M = Ce, Ni, Fe, Mn, Co) para oxidação de etanol e glicerol. Bambagioni e colaboradores[49] realizaram testes de desempenho em célula passiva e ativa em meio alcalino com o catalisador Pd/MWCNT. Nos testes passivos, temperatura variando de 20 – 22 ^{o}C, as DEFC apresentaram melhor desempenho que as DGFC. Já para os testes ativos a DGFC apresentou resultado mais satisfatório (70 mW cm^{-2}). Zope e colaboradores [23] estudaram a oxidação de glicerol sobre os substrato de Au/C (WGC), Au/TiO_2 (WGC), Pt/C (Sigma-Aldrich), Pd/C (Sigma-Aldrich) em meio alcalino (NaOH - 0,6 mol L^{-1}) o produto majoritário formado (> 60 %) foi ácido glicérico, além de pequenas frações de ácido glicólico, tartrônico e carbonato. Xu e colaboradores[56] estudaram catalisadores de Pd/C com CeO_2, NiO, Co_3O_4, Mn_3O_4 para oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol. Os catalisadores Pd-NiO/C se mostraram os mais ativos para a oxidação

de etanol. Tsivadze e colaboradores[58] estudaram catalisadores de RuM/C (M = Ni, Co, Fe), na ausência de metais nobres (Pt / Pd), para oxidação de glicerol em meio alcalino, o RuNi/C apresentou a melhor atividade. Bianchini e colaboradores[26] afirmaram que ligas de PdM melhoram o desempenho catalítico, porque desorvem e adsorvem espécies, ativando os sítios catalíticos. Además, as propriedades dos promotores e do suporte influenciam fortemente a atividade catalítica dos catalisadores de PdM. Zhao e colaboradores[59] mostraram que a presença de espécies Mn_3O_4 nos compósitos de $PdMn_3O_4$/MWCNT melhoraram a oxidação de metanol, porque as nanopartículas de Pd ligam-se a superfície do Mn_3O_4/MWCNTs auxiliando a atividade eletrocatalítica. Zhang e colaboradores[57] prepararam PdFe/Fe_3O_4 e descreveram boa atividade eletrocatalitica para oxidação de metanol e etanol em meio alcalino, atribuíram isso a presença de Fe_3O_4 e Fe no catalisador de PdFe. Catalisadores contendo Ni também exibiram superior atividade e estabilidade, uma vez que os estados de oxidação de Ni melhoram a oxidação de etanol em meio alcalino[60-62].

A investigação de catalisadores mais ativos é um desafio significativo. Além do mais, utilizando metais preciosos e/ou ligas de Pt e Pd ou catalisadores com outros metais e/ou ligas de custo mais baixo têm revelado um potencial para serem utilizadas como alternativas para catalisadores de célula a combustível.

1.6. Método de Irradiação por Micro-ondas (MO)

O Método de Irradiação por Micro-ondas (MO) há anos vem sendo muito utilizado na digestão de amostras, síntese de compostos orgânicos, obtenção e processamento de cerâmicas, secagem de géis, fusão de boratos alcalinos, síntese rápida de nanoestruturas metálicas, entre outras aplicações[63]. Recentemente vem sendo empregada para a síntese de nanocatalisadores para células a combustível.

Chun e colaboradores[64] prepararam nanopartículas de Pt/C e obtiveram altas atividades catalíticas para a eletro-oxidação de metanol. Liu e colaboradores[65] prepararam nanopartículas de PtSn dispersas uniformemente em carbono para a eletro-oxidação de metanol, e o resultado foi um bom desempenho em DMFC. Liang e colaboradores[66] obtiveram bons resultados para as células do tipo PEMFC.

Dentre as vantagens da utilização de micro-ondas pode-se destacar: rápido tempo de preparo, aquecimento uniforme que afeta somente os produtos, procedimento fácil, formação de nanopartículas (3 – 5 nm), baixo custo, fácil controle dos processos, entre outros. Entretanto detalhes do mecanismo para preparação de nanoestruturas metálicas ainda não são claras[67].

Em trabalhos realizados pelo grupo de Eletrocatálise e Eletroquímica Ambiental da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto foi desenvolvida uma nova sistemática para preparar catalisadores de PtSn/C para oxidação de etanol em meio ácido pela decomposição térmica empreando micro-ondas[68-69]. Esta abordagem mostrou resultados mais satisfatórios dos catalisadores preparados por decomposição de precursores poliméricos (DPP). Observou-se que as nanopartículas preparadas por MO apresentam menor tamanho e possuíam uma distribuição mais homogênea que as nanopartículas preparadas pelo método de DPP, como consequência maior atividade para a oxidação de etanol foi observada[68].

CAPÍTULO 2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi investigar a eletro-oxidação de álcoois (etanol e glicerol) em meio alcalino empregando diferentes ligas metálicas a partir de metais nobres suportados em Carbono Vulcan preparados através da síntese de irradiação de micro-ondas, com o intuito de aplicar em dispositivos de células a combustível. Desta forma, diferentes abordagens foram testadas: troca do metal nobre (Pt e Pd); busca das melhores condições experimentais para síntese por irradiação de micro-ondas para catalisadores binários a base de Pd suportados em carbono; inserção de metais de transição (Ru, Sn, Ni, Rh, Fe e Mn) nos metais nobres; identificação e quantificação dos produtos de oxidação dos álcoois em meio alcalino.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Tratamento térmico do carbono

O suporte de carbono foi purificado e ativado através de tratamento químico com ácido nítrico[70]. O carbono Vulcan foi colocado em um balão de três bocas com ácido nítrico (HNO_3 65 % - Merck), sendo que o volume adicionado ultrapassava o equivalente a duas vezes o de carbono. Um sistema de refluxo foi montado, e a mistura aquecida a 80 °C. Depois de seis horas promoveu-se a filtração. O filtrado foi lavado com água deionizada até que todo o ácido fosse eliminado. Após isso, o pó de carbono foi lavado com pequenas alíquotas de acetona (C_3H_6O – 99,5 % - Merck) e posteriormente, seco a 80 ºC, em estufa, por uma hora.

Depois de seco foi levado para mufla em cadinho de quartzo sob atmosfera de N_2 com fluxo de 0,5 L min^{-1}. A seguinte rampa de aquecimento foi empregada: velocidade de 10 °C min^{-1} até 120 °C permanecendo por uma hora, depois com velocidade de 10 °C min^{-1} até 400 °C por 4 horas. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10 ºC min^{-1}. Após o seu resfriamento, em dessecador, foi macerado e guardado em frasco vedado.

3.2. Síntese dos catalisadores a base de Pt

Um estudo sistemático da síntese de catalisadores binários a base de Pt suportados em carbono pelo método de irradiação de micro-ondas (MO) foi realizado pelo nosso grupo anteriormente[68], onde se determinou as melhores condições experimentais desta síntese.

Catalisadores metálicos binários suportados em carbono na razão metal: carbono de 40: 60 % em massa, e nas proporções Pt:M de 75:25 e 50:50, onde M = Sn, Ru e Ni, foram preparados pela metodologia de irradiação de micro-ondas. As seguintes soluções foram utilizadas nas suas respectivas composições: solução de platina ($H_2PtCl_4.6H_2O$ – Aldrich) 0,0769 mol.L^{-1}; solução de cloreto de estanho ($SnCl_2$ – Aldrich) 0,025 mol.L^{-1}; solução de cloreto de rutênio ($RuCl_3$ – Aldrich) 0,0205 mol.L^{-1} e solução de cloreto de níquel ($NiCl_2.6\ H_2O$ – Aldrich) 0,1 mol.L^{-1}.

Essa metodologia consiste inicialmente na dissolução, sob agitação por ultrassom cerca de 10 min, de acetato de sódio ($C_2H_3O_2Na$ – Cinética Química), utilizado como agente estabilizante, na proporção metal:acetato de 1:5 em 1,2 –

propanodiol ($C_3H_8O_2$ 99 % – Sigma Aldrich), agente redutor. Em seguida, adicionou-se o carbono Vulcan previamente tratado sob agitação em ultrassom, após 10 minutos volumes das soluções dos metais foram adicionados e deixados por cerca de uma hora no ultrassom. Posteriormente, levou-se a mistura a um forno de micro-ondas doméstico convencional (Panasonic NN-ST568WRU, 2,45 GHz, 800 W) em potência máxima durante 2 minutos. Por fim a solução foi filtrada a vácuo, lavada com acetona e álcool, seca em mufla a 200 ^oC por duas horas em atmosfera de N_2 com fluxo de 0,5 L min^{-1}. O catalisador PtSnRuNi/C foi preparado da mesma maneira que a citada acima, entretanto, sua síntese foi realizada durante o mestrado da aluna[69].

A Tabela 1 demonstra um resumo dos catalisadores a base de Pt preparados pela metodologia de micro-ondas a serem estudados para oxidação de álcoois.

Tabela 1. Resumo dos catalisadores em estudo PtM/C

Catalisadores a base de Pt
Pt/C
$Pt_{75}Ru_{25}$/C
$Pt_{50}Ru_{50}$/C
$Pt_{75}Sn_{25}$/C
$Pt_{50}Sn_{50}$/C
$Pt_{75}Ni_{25}$/C
$Pt_{50}Ni_{50}$/C
$Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1$/C

3.3. Síntese dos catalisadores a base de Pd

Catalisadores de $Pd_xSn_{(1-x)}$/C com (x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5), na proporção metal:carbono 40:60% em massa foram preparados baseando no método de irradiação por micro-ondas[68]. Assim, o seguinte procedimento foi adotado: soluções dos respectivos metais (solução de paládio ([$PdCl_2$]=0,05 mol L^{-1} / Aldrich) e solução de cloreto de estanho ([$SnCl_2$]= 0,025 mol L^{-1} / Aldrich) nas proporções desejadas foram adicionados a 1,2- propilenoglicol ($C_3H_8O_2$ 99 % – Sigma Aldrich) sob agitação em ultrassom, o pH foi ajustado em aproximadamente 13 com solução de hidróxido de sódio ([NaOH]=0,1 mol L^{-1} / Aldrich). Adicionou-se o carbono Vulcan e deixou sob agitação em ultrassom por cerca de 30 minutos. Posteriormente, a solução foi levada

a um forno de micro-ondas doméstico convencional (Panasonic NN-ST568WRU, 2,45 GHz, 800 W) durante 90 segundos. A suspensão foi filtrada, lavada com acetona e álcool, seca em mufla a 200 ^{o}C por 2 horas em atmosfera de N_2 com fluxo de 0,5 L min^{-1}. Essa síntese foi chamada de síntese 0.

No entanto, os primeiros resultados, através da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX), mostraram que a redução de estanho era bastante difícil. Assim, para a composição $Pd_{50}Sn_{50}$/C algumas alterações no procedimento foram realizadas: troca do sal precursor de Sn, valor do pH do meio, tempo de aquecimento no MO (Tabela 2).

Tabela 2. Resumo das alterações na síntese de $Pd_{50}Sn_{50}$/C

Condições de síntese	**Síntese**					
	0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Sal percursor de Sn	$SnCl_2$	$SnCl_2$	$SnCl_2$	$SnCl_2$	$SnCl_2$	$SnSO_4$
Sal percursor de Pd	$PdCl_2$	$PdCl_2$	$PdCl_2$	$PdCl_2$	$PdCl_2$	$PdCl_2$
Agente redutor	PPG*	PPG*	PPG*	PPG*	PPG*	PPG*
pH do meio	13	0	13	10	10	10
Tempo de aquecimento no MO	90´´ ligado	90´´ ligado	1´ligado 10´´desligado 1´ligado	1´ ligado 10´´desligado 1´ligado	90´´ligado 10´´desligado 90´´ligado	1´ligado 10´´desligado 1´ligado
Potência utilizada no MO	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.

*PPG=propilenoglicol

Os resultados de EDX das sínteses 2 a 5 não foram satisfatórios. Visando obter catalisadores com composição próximas a nominal, outras sínteses de $Pd_{50}Sn_{50}$/C por métodos de redução sucessiva dos metais foram realizadas (Tabela 3). Nas sínteses 6 a 8, primeiramente, reduziu-se o sal precursor de estanho sobre o carbono Vulcan seguindo as variações descritas na Tabela 3 e, posteriormente adicionou-se o sal de paládio reduzindo-o conforme a síntese 3. Vale ressaltar que amostras de Sn/C também foram preparadas por essas sínteses para facilitar na caracterização.

Tabela 3. Resumo das sínteses por método de redução sucessivas de $Pd_{50}Sn_{50}/C$

Condições de síntese	**Síntese**		
	6	**7**	**8**
1º etapa: redução de Sn sobre Carbono Vulcan			
Método	Redução com etilenoglicol[71]	Decomposição de precursores poliméricos (DPP)[72]	Pulsos de micro-ondas[73-74]
Solução Precursora de Sn	$SnSO_4$	Resina de Sn	$SnSO_4$
pH	9	-----	-----
Tempo / tipo de agitação	2 horas / magnética	2 horas / sonificação	40 min / sonificação + 14 horas / magnética
Agente redutor	Etilenoglicol	Isopropanol	Água
Aquecimento	Mufla	Mufla	Micro-ondas
Tempo de aquecimento	3 horas	3 horas	6 pulsos: 10´´ ligado + 40´´ desligado
Redução de Pd	2º etapa: através síntese 2 sobre o pó Sn/C		

Tabela 4. Resumo das alterações na síntese de $Pd_{50}Sn_{50}/C$

Condições de síntese	**Síntese**		
	9	**10**	**11**
Sal precursor de Sn	$SnCl_2$	$SnCl_2$	$SnCl_2$
Sal precursor de Pd	$PdCl_2$	$PdCl_2$	$PdCl_2$
Agente redutor	propilenoglicol + hidrazina	etilenoglicol + hidrazina	propilenoglicol + hidrazina
pH do meio	10	10	10
Tempo de aquecimento no MO	1´ligado 10´´desligado 1´ligado	1´ligado 10´´desligado 1´ligado	5´ligado
Potência utilizada no MO	Máxima	Máxima	Média

Observou-se que a proporção de Sn nos catalisadores preparados pelas sínteses de 6 a 8 não atingiram a proporção desejada (50:50). Então, resolveu-se realizar novas sínteses (9 a 11) com as seguintes alterações: troca do agente redutor,

adição de um segundo agente redutor (hidrazina), mudança no tempo e na potência do micro-ondas (Tabela 4).

Os demais catalisadores binários a base de paládio contendo Ru, Ni, Rh, Mn e Fe suportados em carbono na proporção Pd:Metal de 50:50 % em massa foram preparados seguindo as sínteses 3, 9 e 11. A Tabela 5 apresenta um resumo dos catalisadores a base de Pd preparados e a serem estudados para oxidação de álcoois.

Tabela 5. Resumo dos catalisadores em estudo PdM/C

Catalisadores a base de Pd
Pd/C
$Pd_{50}Sn_{50}/C$
$Pd_{50}Ru_{50}/C$
$Pd_{50}Ni_{50}/C$
$Pd_{50}Fe_{50}/C$
$Pd_{50}Mn_{50}/C$
$Pd_{50}Rh_{50}/C$

3.4. Caracterização física dos catalisadores

3.4.1. Energia dispersiva de raios X

Todas as composições dos catalisadores preparados foram determinadas experimentalmente através da técnica de energia dispersiva de raios X com o auxílio de um Microscópio Leica Zeiss LEO modelo 440 acoplado a um analisador modelo Oxford 7060. Uma média de três regiões diferentes foram investigadas para obter um dado semi-quantitativo mais preciso.

3.4.2. Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X dos catalisadores foram obtidos a partir de um difratômetro de raios X (D5005 Siemens) operado com radiação Cu-K (λ = 1.5406 Å) gerada a 40 kV a 40 mA. Os seguintes parâmetros foram mantidos constantes durante a análise: escala $2\theta = 20^{o} - 90^{o}$, etapa = 0.03^{o}, tempo da etapa = 3 s, e tempo total da análise = 1,97 h.

O tamanho do cristalito foi obtido usando a equação de Debye-Scherrer[75].

Equação 4 $$D = \frac{K(\lambda \times \frac{180^\circ}{\pi})}{\sqrt{\beta^2 - S^2}\, cos\theta_\beta}$$

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 (0,001º), β é a altura de reflexão de intensidade médio-máxima (FWHM) e θ_β é o ângulo correspondente a máxima intensidade do pico.

Os parâmetros de rede e volume da célula unitária foram determinados usando o método de mínimos quadrados do programa computacional U-Fit.exe v1.3-1992.

O grau da liga (X_M) foi calculada através da Lei de Vegard[75-79] representada pela equação abaixo:

Equação 5 $$a_{PtM\ ou\ PdM} = \left[a_0.\left(X_{liga} - X_M\right) + X_M.a_{liga}\right].\frac{1}{X_{liga}}$$

onde $a_{PtM\ ou\ PdM}$ é o parâmetro de rede da liga PtM ou PdM, a_0 é o parâmetro de rede da Pt ou Pd puro (a_{pt}=3,923 Å e a_{Pd}=3,890 Å), a_{liga} é o parâmetro de rede da solução sólida de fração molar X_{liga} usado como referência para cálculo.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia e tamanho das partículas dos catalisadores a base de Pt foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão através do equipamento HR-TEM JEM 3010, analises realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

Somente os catalisadores Pd/C, PdSn/C, PdFe/C e PdMn/C tiveram sua morfologia e tamanho das partículas determinadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão usando um microscópio TEM/STEM JEOL 2100 UHR microscope (200 kV) equipado com um filamento LaB_6, analises realizadas na Universidade de Poitiers, França.

A contagem e tamanho de partículas foi realizada com a medida do diâmetro médio de aproximadamente 200 partículas isoladas com o auxílio do software ImageJ.

3.5. Caracterização eletroquímica dos catalisadores

3.5.1. Preparo do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi montado a partir da deposição de 5 µL de suspensão do catalisador sobre um eletrodo de carbono vítreo (área = 0,07 cm^2), previamente polido. A suspensão preparada com massa adequada de catalisador, 99 µL de isopropanol e 1 µL de Nafion 5% (Aldrich) foi submetida ao ultrassom por uma hora, até completa homogeneização. A massa do catalisador suspenso foi calculada de maneira que todos os eletrodos de trabalho tivessem uma densidade em massa de 0,32 mg cm^{-2} de platina ou paládio.

3.5.2. Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Cronopotenciometria

As voltametrias cíclicas, cronoamperometrias e cronopotenciometrias foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho: carbono vitreo, eletrodo de referência: Hg/HgO/KOH (1,0 mol L^{-1}), e contra-eletrodo: fio de Pt/platinizado. As medidas foram realizadas em um Potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de NaOH (Aldrich) de concentração 1,0 mol L^{-1}.

As cronopotenciometrias foram realizadas durante 60 h com aplicação de densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} para todos os catalisadores em estudo. As seguintes densidades em massa: 0,32; 0,5; 1,0; e 2,0 mg cm^{-2} foram testadas. Entretanto, somente o catalisador com 2,0 mg cm^2 apresentou estabilidade mecânica suficiente dentro do tempo de experimento. Todos os demais, após alguns segundos, soltavam-se do suporte de carbono vítreo inviabilizando o experimento.

3.6. Eletrólises a potencial constante

Eletrólises em solução alcalina de glicerol e etanol foram realizadas para os catalisadores que apresentaram os melhores resultados na caracterização eletroquímica.

A célula eletrolítica utilizada continha dois compartimentos: no lado anôdico - Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE) e eletrodo de trabalho; no catódico - fio de platina platinizado. No lado anôdico continha solução de combustível em meio alcalino

([NaOH]=1,0 mol L^{-1}); e no catódico o eletrólito suporte, solução de NaOH de concentração 1,0 mol L^{-1}. Os dois compartimentos foram separados por uma membrana trocadora de ânions (35 µm espessura, Fumatech). A membrana, antes de cada experimento, era deixada imersa em solução de NaOH ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}). O suporte para o eletrodo de trabalho utilizado foi papel de Carbono Toray de 1,0 cm x 1,5 cm, área total para deposição de 3 cm^2. Na preparação do eletrodo de trabalho fixou-se uma deposição mássica de 0,32 mg cm^{-2} de platina ou paládio do catalisador no suporte do eletrodo de trabalho, vale ressaltar que a deposição ocorreu nos dois lados do suporte de carbono. A solução para deposição foi preparada da mesma maneira que na caracterização eletroquímica (massa do catalisador em solução de Nafion:isopropanol (1:99 % V/V), com agitação em ultrassom por cerca de uma hora).

A Figura 5 mostra o esquema experimental utilizado na realização das eletrólises. As eletrólises foram realizadas com aplicação de um potencial controlado de 0,7 V vs ERH (- 0,4 V vs Hg/HgO) durante 12 horas a temperatura ambiente de aproximadamente 25 ^oC. Com a célula eletroquímica montada, o eletrólito suporte foi desaerado com N_2 por cerca de 30 min, antes da eletrólise. Voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} no intervalo de potencial - 0,076 a 1,324 V vs ERH, foram realizados antes e depois de cada eletrólise, mantendo constante as condições das caracterizações eletroquímicas.

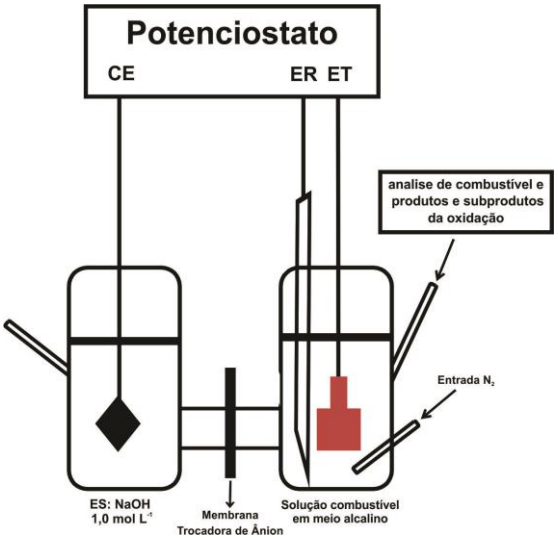


Figura 5. Esquema da célula eletroquímica utilizada na eletrólise.

Alíquotas da solução eletrolisada foram retiradas nos tempos 0; 0,5; 1; 2; 3 e 4 horas de eletrólise e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC –

Shimadzu) com eluição isocrática para determinação da porcentagem de oxidação do combustível e porcentagem dos produtos formados.

A análise da solução dos combustíveis e dos produtos formados na solução eletrolisada foram realizadas em coluna Aminex – HPX-87H com fase móvel de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – 97 % - Mallinckrodt) 3,33 mmol L^{-1} com fluxo de 0,6 mL min^{-1}, e detector de índice de refração (RID-10A).

Capítulo 4. Resultados e Discussão

4.1. Catalisadores a base de Pt

4.1.1. Caracterização física dos catalisadores de Pt

A Tabela 6 apresenta os resultados das composições experimentais obtidas por energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados de EDX mostraram que as composições dos catalisadores binários a base de Pt encontram-se próximas das composições nominais esperadas para a maioria das sínteses realizadas. Os valores de EDX experimentais foram considerados para cálculos futuros, vale ressaltar que esses dados são semi-quantitativo.

Tabela 6. Composições nominais e experimentais obtidas por EDX para os catalisadores PtM/C

Composição / %molar	**Nominal**				**EDX**			
Amostra	**Pt**	**M**			**Pt**	**M**		
PtSn/C	50	50			45	55		
PtSn/C	75	25			71	29		
PtRu/C	50	50			57	43		
PtRu/C	75	25			86	14		
PtNi/C	50	50			59	41		
PtNi/C	75	25			77	23		
PtSnRuNi/C[69]	**Pt**	**Sn**	**Ru**	**Ni**	**Pt**	**Sn**	**Ru**	**Ni**
	80	10	5	5	75	13	11	1

Na Figura 6 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) para os catalisadores a base de Pt. Observou-se picos largos e de baixa intensidade, o que indica baixa cristalinidade dos materiais. O pico na região de ângulo de refração entre 20 a 30º foi atribuído ao plano cristalográfico (002) do carbono Vulcan utilizado como suporte[3]. Todos os catalisadores apresentaram picos com ângulo de refração 39º, 46º, 67º e 81º que foram atribuídos, respectivamente, as fases (111), (200), (220), (311) da Pt pura com geometria cúbica de face-centrada (FCC / Fm-3m) (JCPDS#00-004-0802), representadas pelas linhas pontilhadas vermelhas. Notou-se a ausência, para

todos os catalisadores, do pico de ângulo de refração próximo de 86º relativo a fase (222). Não foram observadas formação de fases segregadas de RuO_2, NiO_2, NiO, NiPt, SnO_2, Pt_3Sn. Porém, não se pode afirmar que estas não estão presentes, pois, podem estar com tamanho de cristalito muito pequeno ou na fase amorfa.

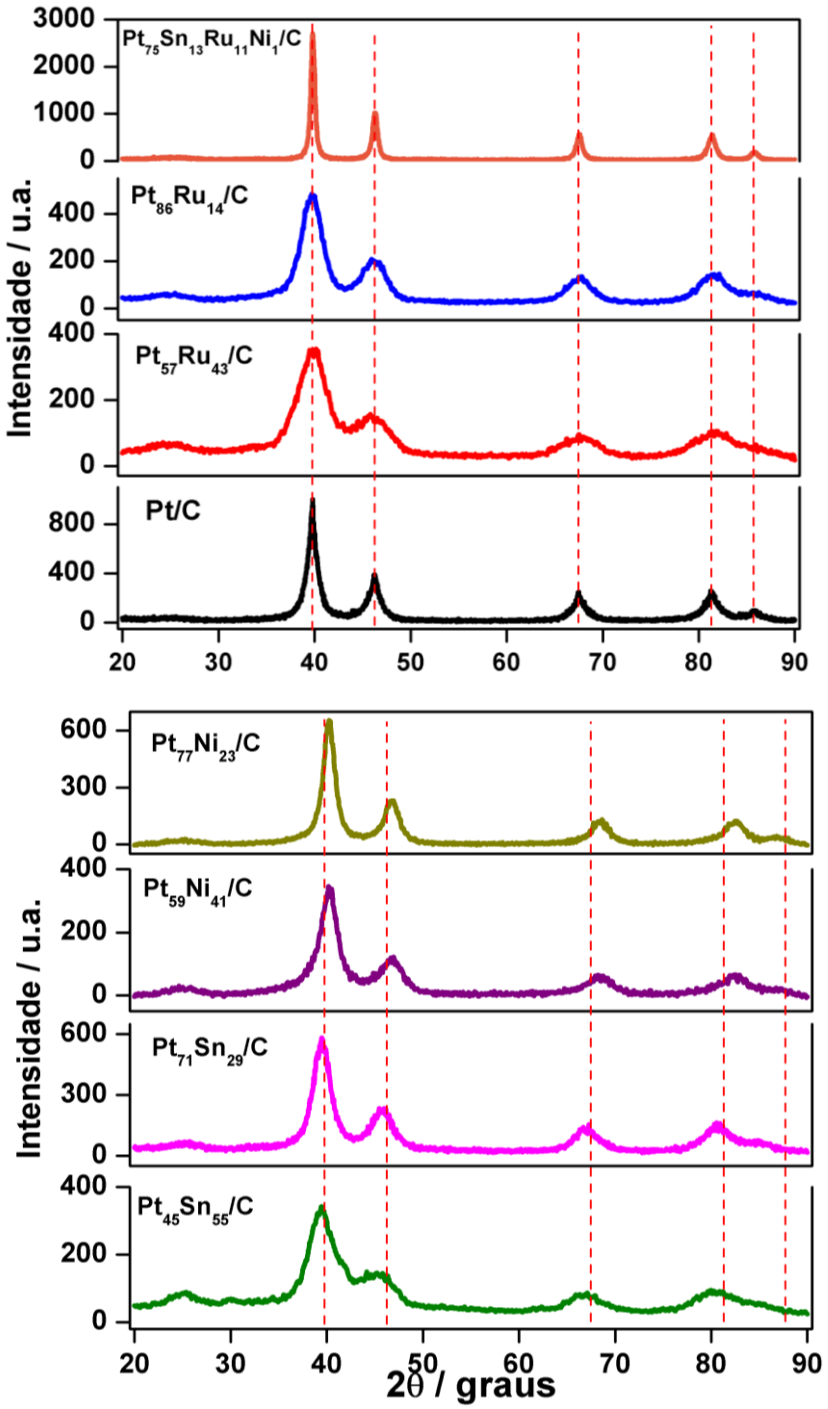


Figura 6. Padrões de DRX para os catalisadores PtM/C, (---) valores de 2θ para Pt pura.

Na Figura 6 observa-se o deslocamento dos planos cristalográficos para todos os catalisadores binários. Os catalisadores de Ru e Ni deslocaram os planos cristalográficos para valores maiores de 2θ, e os catalisadores de Sn para valores menores. Essa diferença se deve ao fato dos elementos Ru (134 pm) e Ni (125pm) apresentarem raio atômico menor que a Pt (139 pm), ou seja, quando inseridos na estrutura cristalina da Pt ocorre a formação de liga, consequentemente, a contração da estrutura cristalina e deslocamento dos planos de refração do DRX para valores de 2θ maiores. Já para os catalisadores binários que apresentam Sn na sua composição os planos de refração deslocaram para valores menores de 2θ, pois o Sn (151 pm) tem raio atômico maior que a Pt e, portanto, na formação da liga, expandiu sua estrutura cristalina, e deslocou os planos no sentido oposto ao do Ru e Ni[38,80]. Para o catalisador $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$ os picos dos planos cristalográficos deslocaram para valores menores de 2θ, onde, se afirmou que ocorreu a inserção de Ru aos clusters de Pt em maior quantidade que o Sn, sendo que, o Sn pode estar presente em alguma outra fase sobreposta ou na forma amorfa. Portanto, ocorreu a formação de liga com Ru.

A Tabela 7 apresenta os valores de parâmetro de rede para os catalisadores a base de Pt. Notou-se outra evidência da formação de liga, pois ocorreu o deslocamento dos parâmetros de rede em relação a Pt pura (a_0=3,923 Å)[38,44]. Esses valores para os catalisadores PtSn/C deslocaram em sentido oposto aos PtRu/C e PtNi/C, isso está coerente com os resultados já observados para o deslocamento dos planos de reflexão. Comprovou-se através do cálculo do grau da liga (Tabela 7), a partir da Lei de Vegard, Equação 5. Para esses cálculos foram considerados os seguintes valores de parâmetro de rede da solução sólida (a_{liga}) com fração molar (X_{liga}): Ru → a_{liga}= 3,866 Å, X_{liga}=0,5; Sn → a_{liga}= 4,0015 Å, X_{liga}=0,25; Ni → a_{liga}= 3,823 Å, X_{liga}=0,5[77-79]. Observou-se que as composições de níquel apresentaram os maiores valores de grau de liga, assim como as composições $Pt_{45}Sn_{55}/C$ e $Pt_{57}Ru_{43}/C$. Para o catalisador $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$ o parâmetro de rede apresentou pouca diferença em relação a Pt pura. A formação de ligas baseado nos deslocamentos dos planos cristalográficos é bem definida quando se tem catalisadores binários, em misturas ternárias e quaternárias esta conclusão fica prejudicada, visto que os metais deslocam os planos para direções diferentes.

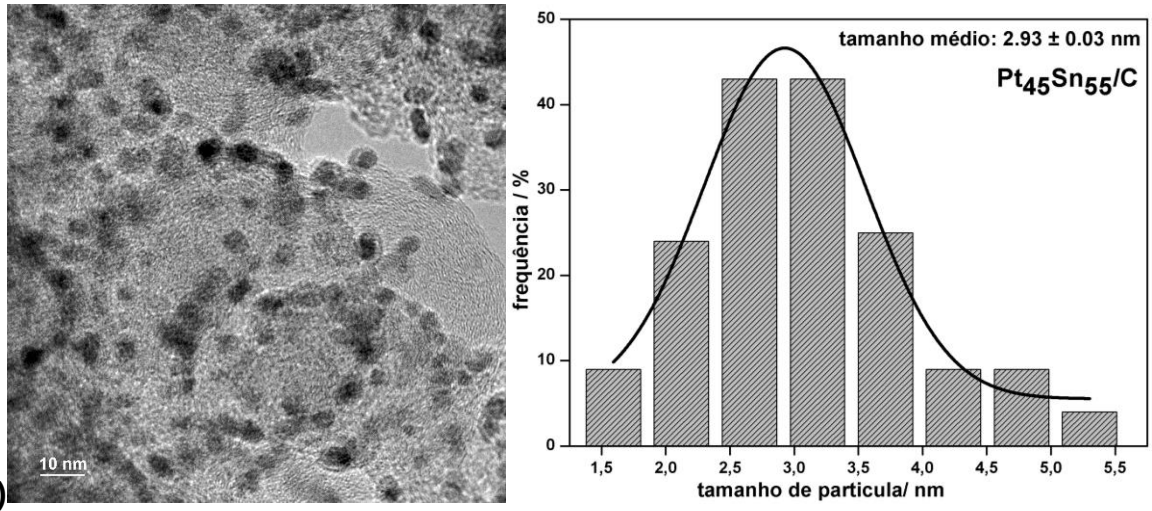
Tabela 7. Parâmetros de rede, grau da liga e tamanho de cristalito/partícula para os catalisadores PtM/C

Composição Experimental	Parâmetro de rede / Å	Grau da liga / %	Tamanho de cristalito / nm	Tamanho de partícula / nm
Pt_{100}/C	3,9240	----	4,42	---
$Pt_{45}Sn_{55}/C$	3,9667	14	3,04	2,93
$Pt_{71}Sn_{29}/C$	3,9532	10	3,16	3,26
$Pt_{57}Ru_{43}/C$	3,9129	9	1,73	3,54
$Pt_{86}Ru_{14}/C$	3,9212	2	2,43	2,42
$Pt_{59}Ni_{41}/C$	3,8785	22	3,06	4,16
$Pt_{77}Ni_{23}/C$	3,8764	23	3,60	3,18
$Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$[69]	3,9270	-----	3,05	2,46

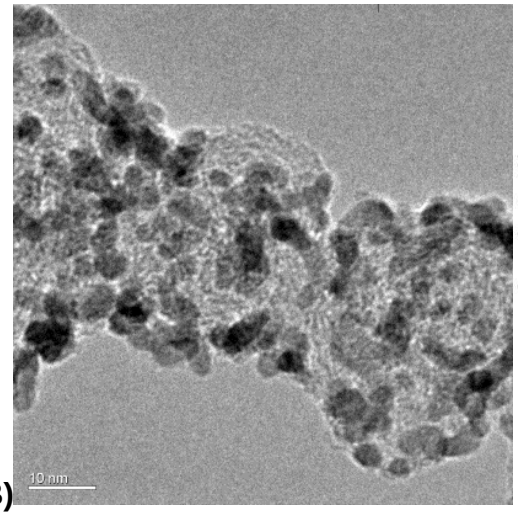
Os valores de tamanho de cristalito para o plano (200) calculado a partir da equação de Debye-Scherrer[75] estão apresentados na Tabela 7. O tamanho de cristalito estão entre 2 e 4 nm, valores estes próximos aos obtidos para outros catalisadores preparados pelo mesmo método de irradiação por micro-ondas[68-69].

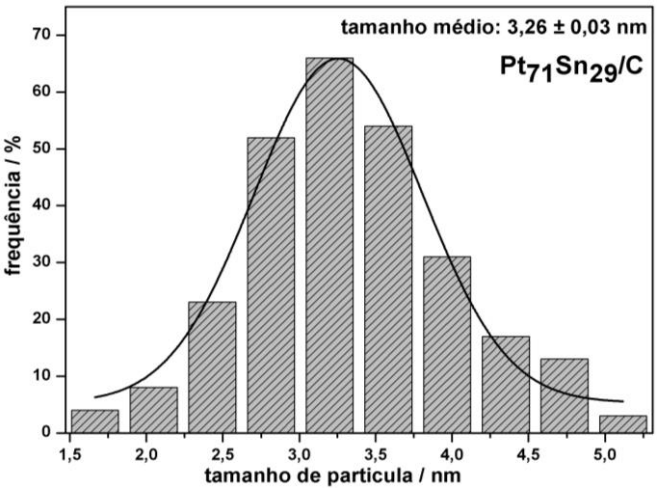
Na Figura 7 encontram-se as imagens e os histogramas de tamanho de partículas obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão para os catalisadores a base de Pt. Observou-se uma distribuição homogênea de partículas esféricas sobre a superfície do carbono. O tamanho médio das partículas estão numa faixa de 2 a 4 nm, e esses valores estão próximos aos calculados para o tamanho de cristalito pelo DRX, Tabela 7. Portanto, todos os catalisadores apresentam duas propriedades procuradas na síntese de nanopartículas: alta homogeneidade e boa distribuição.

(A)

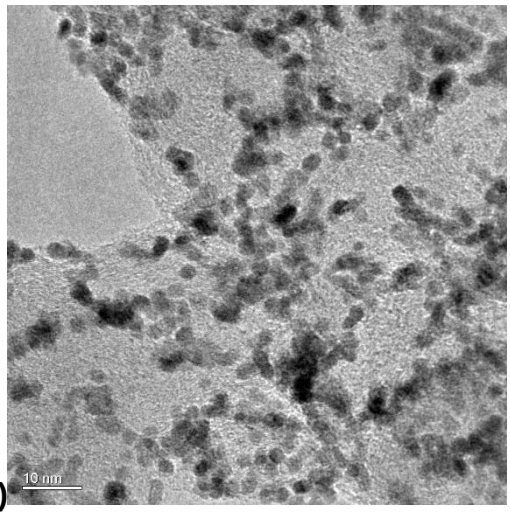


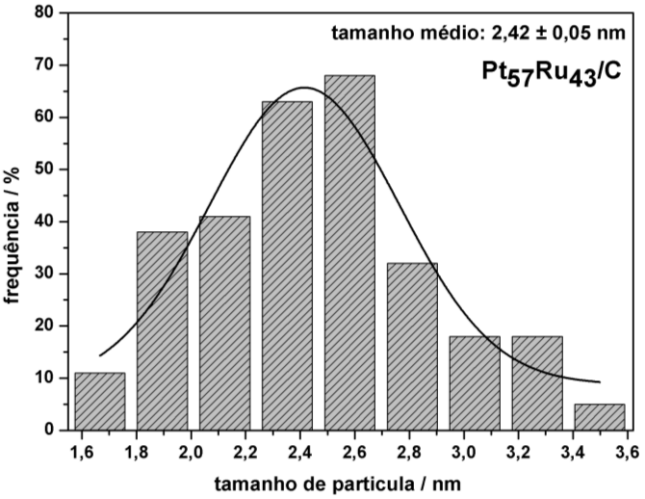
(B)


10 nm

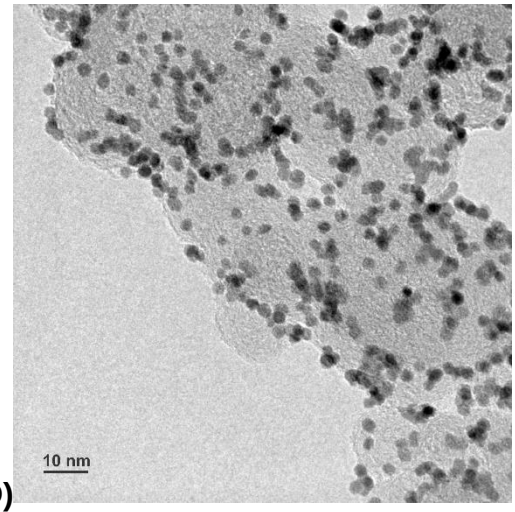

tamanho médio: 3,26 ± 0,03 nm
Pt71Sn29/C
frequência / %
tamanho de particula / nm

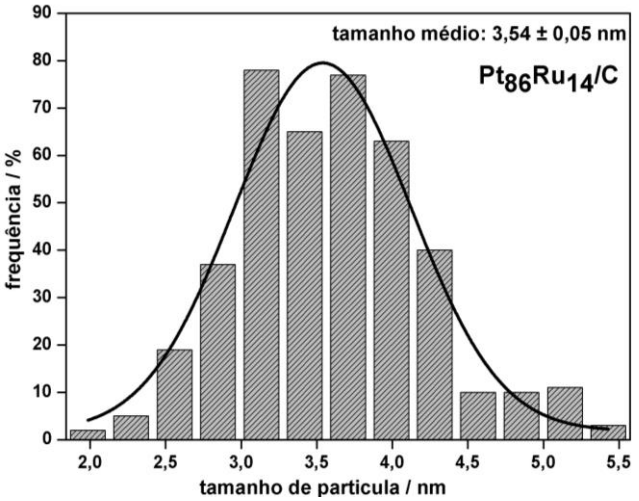
(C)


10 nm


tamanho médio: 2,42 ± 0,05 nm
Pt57Ru43/C
frequência / %
tamanho de particula / nm

(D)


10 nm


tamanho médio: 3,54 ± 0,05 nm
Pt86Ru14/C
frequência / %
tamanho de particula / nm

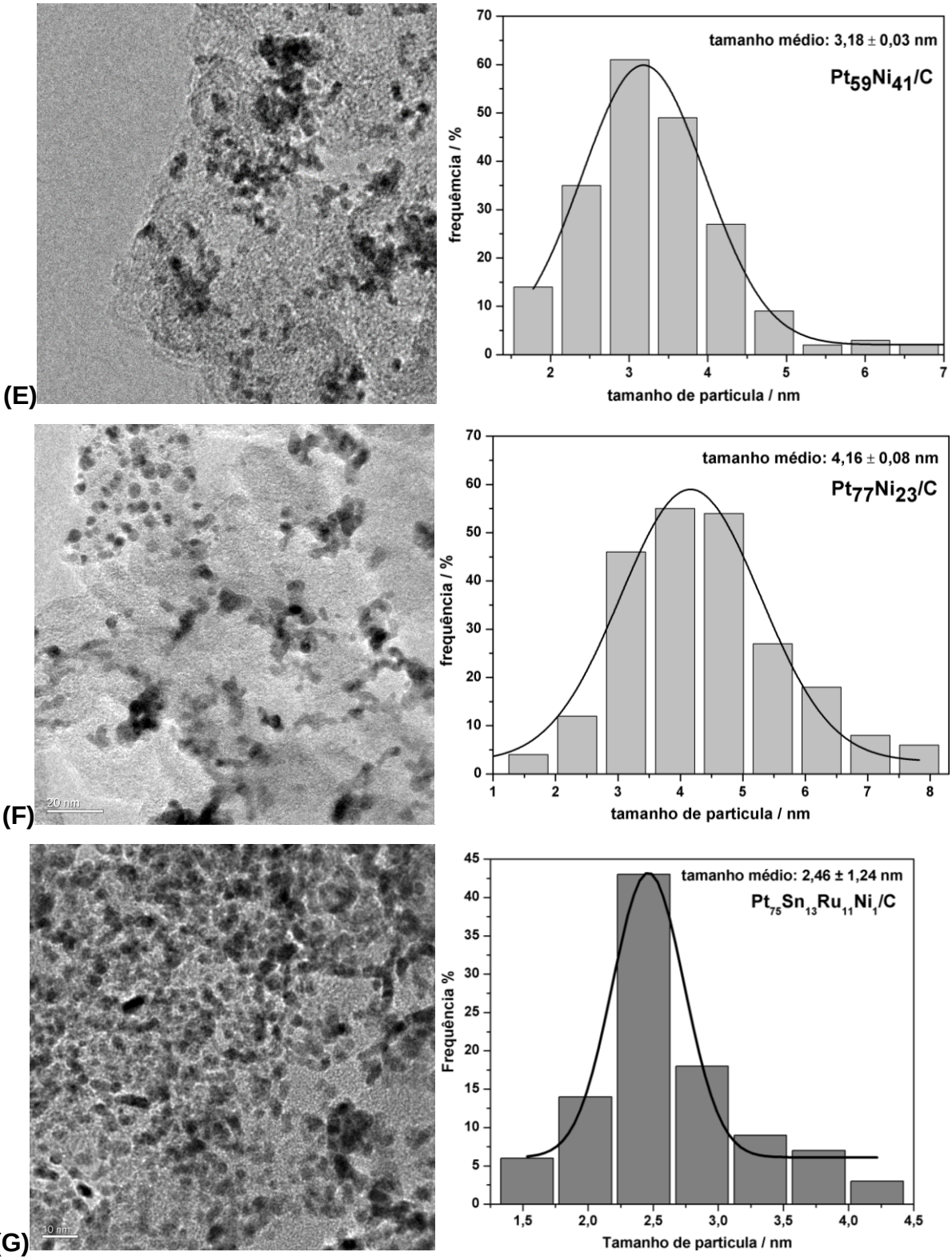


Figura 7. Imagens de MET e histogramas representativos para os catalisadores **(A)**$Pt_{45}Sn_{55}$/C, **(B)**$Pt_{71}Sn_{29}$/C, **(C)**$Pt_{57}Ru_{43}$/C, **(D)**$Pt_{86}Ru_{14}$/C, **(E)**$Pt_{59}Ni_{41}$/C, **(F)**$Pt_{77}Ni_{23}$/C e **(G)**$Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_{1}$/C.

4.1.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt na ausência de álcoois

A Figura 8 apresenta os voltamogramas cíclicos (VC) para os catalisadores a base de Pt em eletrólito suporte ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}). Os picos compreendidos na região entre - 1,0 a - 0,6 V vs Hg/HgO são referentes a adsorção/dessorção de hidrogênio[81], já o pico na região de – 0,15 V vs Hg/HgO é atribuído a adsorção reversível das hidroxilas, provenientes do eletrólito suporte na superfície do catalisador (Equação 6), seguida por um pico de formação e redução dos óxidos de platina em altos sobrepotenciais (~ 0,4 V vs Hg/HgO) (Equação 7 eEquação 8). Para os catalisadores $Pt_{86}Ru_{14}/C$, $Pt_{45}Sn_{55}/C$ e $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$ esses picos são bem definidos, já para os demais esses picos são pouco pronunciados, indicando que a superfície da platina está recoberta com espécies de Ru, Sn e Ni[81]. Os catalisadores $Pt_{77}Ni_{23}/C$ e $Pt_{59}Ni_{41}/C$ apresentaram baixa intensidade de correntes nas regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio e da dupla camada elétrica. O estado de oxidação do níquel mais importante é o Ni^{2+}, e encontra-se na forma de $Ni(OH)_2$, o qual é um hidróxido estável[82]. Em meio altamente alcalino, a oxidação dessa forma produz soluções sólidas de óxidos com elevado estado de oxidação. Essa oxidação ocorre de acordo com a Equação 9 e na região compreendida entre 0,2 a 0,4 V vs Hg/HgO, portanto, para os catalisadores de Ni os picos observados nessa região são evidências da formação e redução de óxido-hidróxido de níquel[61,82-85].

Equação 6 $Pt + OH^- \rightarrow Pt - OH + e^-$

Equação 7 $Pt - OH + OH^- \rightarrow Pt - O^- + H_2O$

Equação 8 $Pt - O^- \rightarrow Pt - O + e^-$

Equação 9 $Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

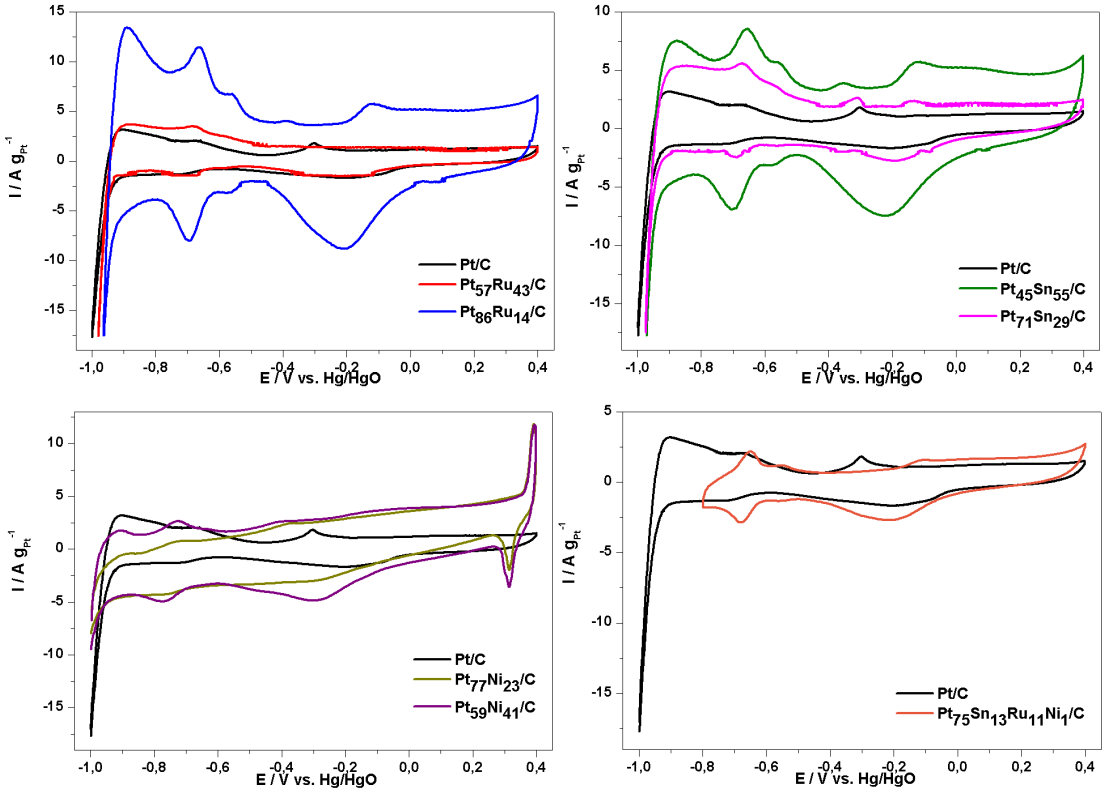


Figura 8. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}; v=10 mV s^{-1}).

4.1.3. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt na presença de etanol

Na Figura 9 estão apresentados os voltamogramas cíclicos (VC) para todos os catalisadores de Pt em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1}). Os VC mostram características típicas de oxidação de etanol em meio básico[35,81,86]: na varredura no sentido positivo, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio foi suprimida, devido ao bloqueio da superfície pela adsorção de etanol (Equação 10); o pico na varredura anôdica (pico I) é devido à oxidação de etanol a espécies CH_3CO_{ad} (Equação 11). Essas espécies podem oxidar novamente, devido a presença de espécies OH_{ad} produzindo CH_3COOH (Equação 12), ocasionando a liberação dos sítios ativos, como também podem ficar adsorvidas, bloqueando esses sítios ativos, e consequentemente, ocorrendo a queda da corrente. Já na varredura no sentido negativo observou-se uma corrente de oxidação de etanol (pico II). Quando o potencial é revertido libera os sítios ativos para re-oxidação de etanol e intermediários (Equação 11 -Equação 13). Outro intermediário que pode ser adsorvido na superfície

do catalisador e bloquear os sítios ativo é o carbonato. Sua formação ocorre da seguinte maneira: durante a oxidação de etanol pode ocorrer a quebra da ligação C – C, e o C é convertido a CO_{ad} e esse a CO_3^{2-} (Equação 14).

Equação 10 $CH_3CH_2OH_{sol} \rightarrow CH_3CH_2OH_{ad}$

Equação 11 $CH_3CH_2OH_{ad} + 3\ OH_{ad} \rightarrow CH_3CO_{ad} + 3\ H_2O + 3e^-$

Equação 12 $CH_3CO_{ad} + OH_{ad} \rightarrow CH_3COOH$

Equação 13 $OH_{ad} + e^- \rightarrow OH^-$

Equação 14 $CO_{ad} + OH_{ad} + 3\ OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2\ H_2O + e^-$

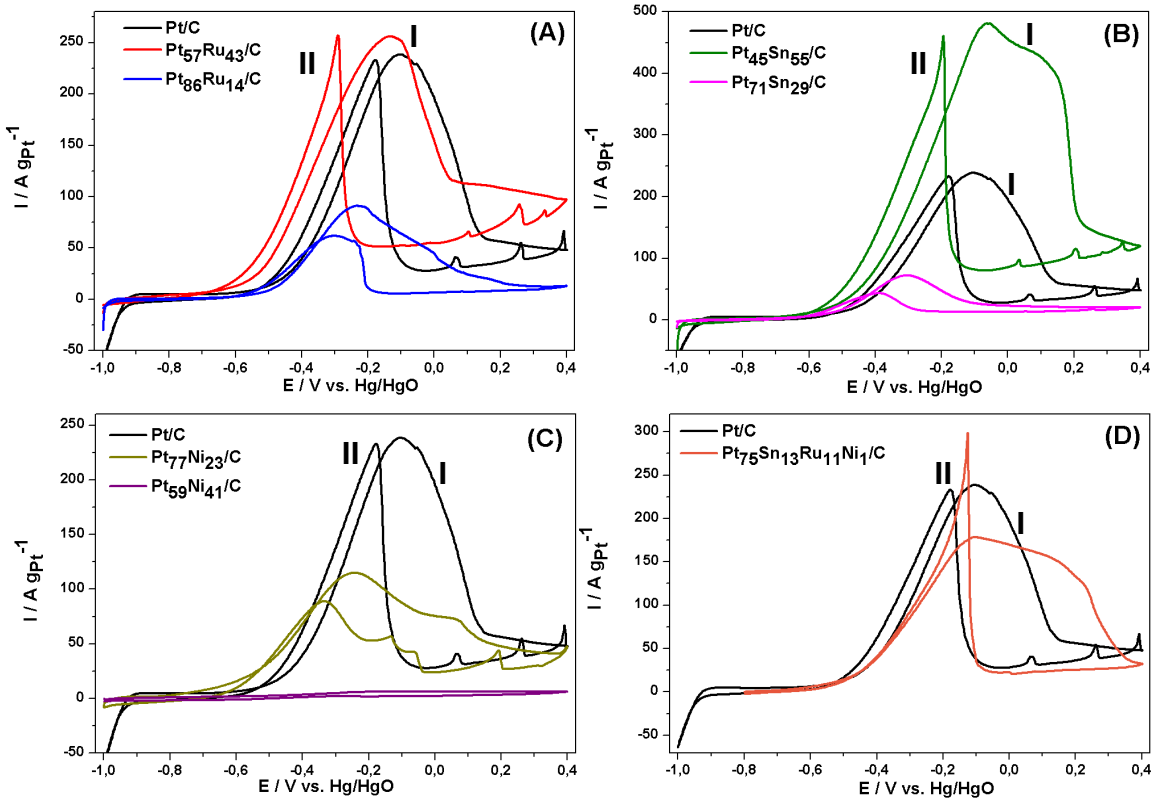


Figura 9. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v= 10 mV s^{-1}).

Notou-se na Figura 9 (B e D) o aparecimento de um ombro na corrente do pico I na região de 0 a 0,2 V vs Hg/HgO, que está associado com a ocorrência da eletro-oxidação de etanol em ambiente ácido, que foi gerado pela diminuição de espécies OH^- e consumo de moléculas de água na vizinhança da superfície do catalisador [35]. A corrente de oxidação para o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}/C$ (Figura 9B) é o dobro da apresentada pelos demais catalisadores. Este comportamento pode ser explicado

assumindo que as moléculas de etanol são primeiramente adsorvidas e dehidrogenadas nos sítios ativos da Pt e as espécies OH^- adsorvidas nos sítios ativos do Sn facilitando a oxidação das espécies de etanol.

Os menores valores dos potenciais de início de oxidação de etanol, Tabela 8, foram obtidos para os catalisadores $Pt_{57}Ru_{43}/C$ e $Pt_{45}Sn_{55}/C$ (~ - 0,54 e - 0,51 V vs Hg/HgO, respectivamente). Observou-se que os VCs para os catalisadores de níquel apresentam correntes de oxidação de etanol inferiores ao catalisador de Pt. Entretanto, a presença de Ni favoreceu o início de oxidação de etanol. Provavelmente, ocorreu uma forte adsorção de etanol nos catalisadores PtNi/C, e como a superfície desses pode estar bloqueada por espécies óxido-hidróxido de níquel, a oxidação de etanol ocorre lentamente e não contribui para o aumento da corrente. A oxidação de etanol sobre nanopartículas de níquel é complexa e forma vários intermediários[84-85].

Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos para oxidação de etanol em solução alcalina pelos catalisadores PtM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1})

Catalisador	$E_{i.o.}$ / V vs. Hg/HgO	Atividade* / A g_{Pt}^{-1}		
		30min	60 min	90 min
Pt/C	- 0,40	0,33	0,21	0,12
$Pt_{45}Sn_{55}/C$	- 0,51	27,5	16,96	12,77
$Pt_{71}Sn_{29}/C$	- 0,50	6,03	4,64	3,88
$Pt_{57}Ru_{43}/C$	- 0,54	21,88	15,58	12,67
$Pt_{86}Ru_{14}/C$	- 0,47	6,70	4,25	3,24
$Pt_{59}Ni_{41}/C$	- 0,47	0,27	0,26	0,24
$Pt_{77}Ni_{23}/C$	- 0,53	2,00	1,78	1,68
$Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$	- 0,43	4,05	2,71	2,26

*$E_{aplic.}$= - 0,4 V vs. Hg/HgO

Curvas cronoamperométricas (CA), corrente vs. tempo, foram registradas para os catalisadores de Pt na presença de etanol, com potencial aplicado de – 0,40 V vs. Hg/HgO durante 90 minutos. A análise da Figura 10 mostrou que o comportamento em meio alcalino é semelhante ao observado para meio ácido para catalisadores plurimetálicos[87-91]. Assim, com a aplicação do potencial, nos primeiros minutos das CA, as moléculas de etanol adsorvem fortemente nos sítios do catalisador ocorrendo uma queda abrupta da corrente em função da diminuição do número de sítios ativos

do catalisador. A redução dos sítios ativos também pode ocorrer devido a outros fatores como: instabilidade na superfície das nanopartículas devido à recristalização e segregação dos metais e partículas aglomeradas, e isso causa após os primeiros minutos uma queda gradativa e continua nos valores de corrente até o final do experimento (90 min)[3,87-88].

Os catalisadores $Pt_{57}Ru_{43}/C$ e $Pt_{45}Sn_{55}/C$ mostraram queda de corrente menos abrupta. Consequentemente apresentaram melhores valores de atividade catalíticas ~ 12,5 A g_{Pt}^{-1} (~ 4 mA cm^{-2}), Tabela 8. Embora seja difícil comparar estes valores com a literatura devido a grandes alterações nas condições experimentais, os valores da Tabela 8 são significativos frente ao apresentado por Jiang e colaboradores[81] para o catalisador $Pt_{75}Sn_{25}/C$ (0,091 mA cm^{-2} / [Etanol]=0,01mol L^{-1}) ou similar ao apresentado por Ma e colaboradores[86] para Pt/C (14,7 mA mg^{-1}_{metal} / [Etanol]=1,0 mol L^{-1}).

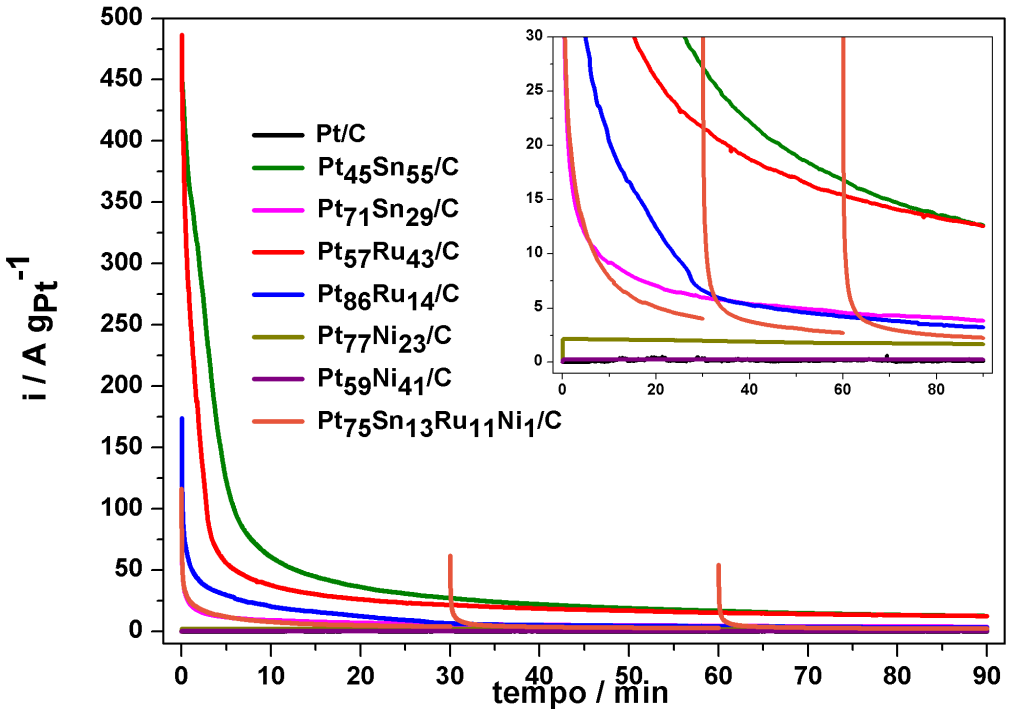


Figura 10. Curvas de corrente vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$= - 0,4 V vs. Hg/HgO).

Os resultados de VC e CA apresentados para os catalisadores binários em relação ao catalisador $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$, nos permitiu concluir que não ocorreu o

efeito sinérgico com a introdução do terceiro ou quarto metal, pois este apresentou resultados inferiores aos catalisadores binários. Este comportamento diverge dos resultados em meio ácido[69], onde a introdução de um terceiro ou quarto metal introduziu um aumento significativo dos parâmetros de corrente e potencial. A análise dos parâmetros eletroquímicos mostraram pouca seletividade em relação ao metal inserido (Ru ou Sn) na Pt, já que os resultados para os catalisadores ($Pt_{57}Ru_{43}$/C e $Pt_{45}Sn_{55}$/C) foram similares.

Curvas cronopotenciométricas (CP) com aplicação de densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} durante 60 horas para os catalisadores binários de Pt em solução alcalina de etanol (1,0 mol L^{-1}) estão representados na Figura 11. Para todas as CP nas primeiras horas de experimento o potencial de oxidação de etanol aumenta, pois à medida que o etanol é oxidado ocorre o envenenamento dos sítios catalíticos por espécies adsorvidas como CO_{ads} e intermediários de etanol. Após, aproximadamente, 8 horas de experimento os catalisadores se comportam de maneira diferente para a renovação dos sítios catalíticos, $Pt_{86}Ru_{14}$/C, $Pt_{71}Sn_{29}$/C, $Pt_{45}Sn_{55}$/C e $Pt_{59}Ni_{41}$/C apresentaram um comportamento oscilatório do potencial com o tempo, $Pt_{77}Ni_{23}$/C apresentou o potencial de oxidação crescente com o tempo, já $Pt_{57}Ru_{43}$/C atingiu um potencial semi-estacionário de - 0,45 V vs Hg/HgO.

O comportamento oscilatório em curvas de potencial vs. tempo para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como metanol e ácido fórmico por catalisadores de Pt é comum, e tem seu mecanismo bem elucidado para alguns álcoois[92-93]. A oscilação é estimulada pela presença de CO_{ads} proveniente da oxidação do álcool, sendo que, essa oscilação previne o ânodo de ser completamente envenenado por estas espécies, pois, a superfície do catalisador é periodicamente renovada com as oscilações. Grandes amplitudes de oscilação estão relacionadas com uma baixa atividade catalítica para a eletro-oxidação de CO_{ads}. Além disso, quando submetidos a altos potenciais durante a oscilação, pode causar degradação do catalisador, dissolução ou reconstrução da superfície, como também pode alternar a atividade catalítica e mudar o comportamento dinâmico de oxidação na presença de CO, apesar do curto tempo de submissão em cada período. O suporte de carbono e o tempo de vida de operação em célula também podem ser afetados. A baixa frequência de oscilação é consequência da baixa concentração de CO no ânodo[94-96].

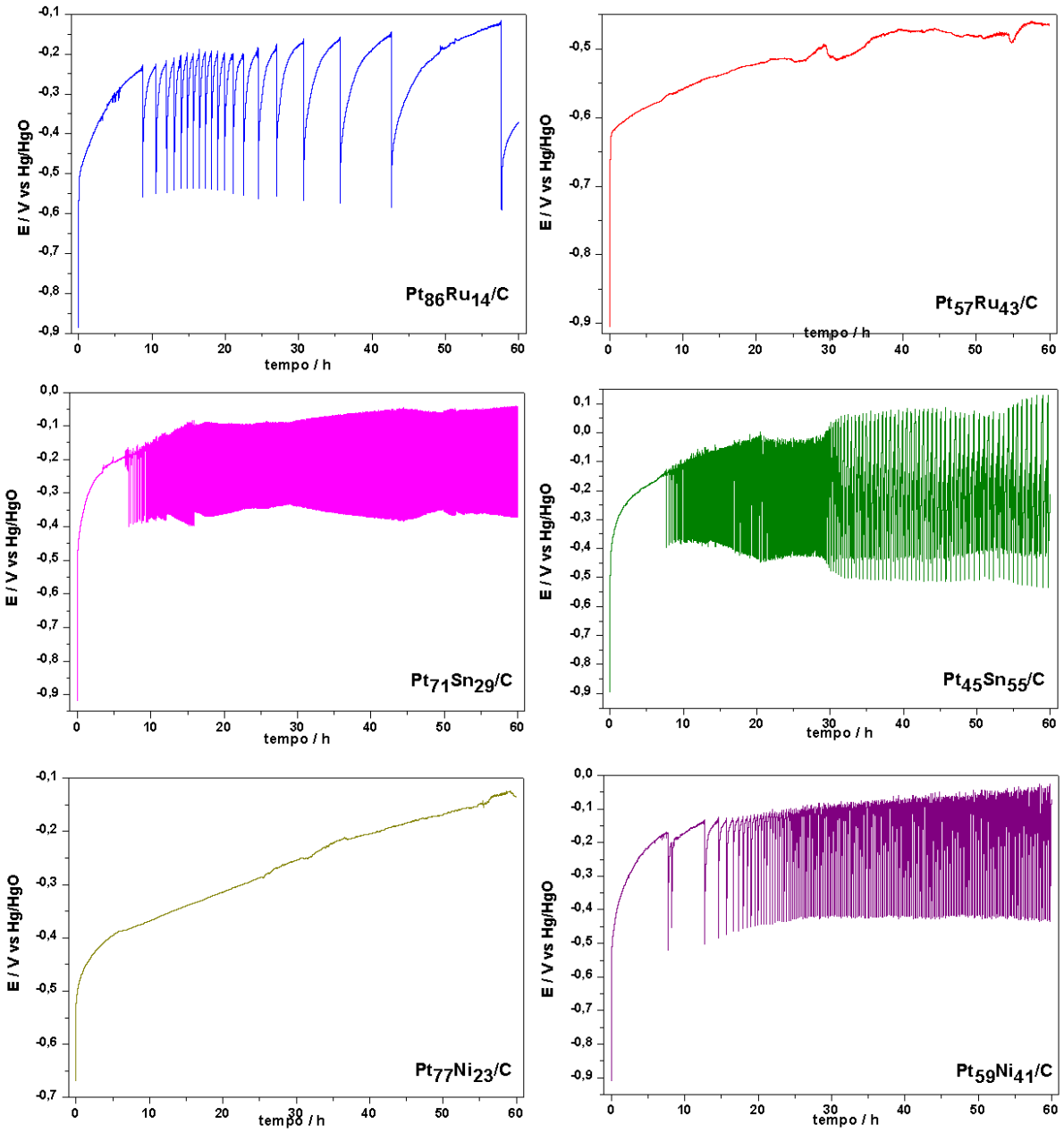


Figura 11. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, j_{aplic}=3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$=2 mg_{Pt} cm^{-2}).

As oscilações para $Pt_{86}Ru_{14}$/C revelam que esse catalisador tem sua atividade catalítica reduzida após 25h (aumento da amplitude), consequência da diminuição da concentração de CO (queda da frequência). $Pt_{71}Sn_{29}$/C e $Pt_{45}Sn_{55}$/C indicam uma alta concentração de CO sendo formado após, aproximadamente, 10h de experimento ocasionando uma diminuição da atividade catalítica. Entretanto, ocorreu o aumento da amplitude de oscilação após 30 h de experimento para $Pt_{45}Sn_{55}$/C, indicando queda

na atividade catalítica em longos tempos de experimento. $Pt_{59}Ni_{41}/C$ após 10 h de experimento aumentou gradativamente a concentração de CO, porém manteve o potencial de oxidação quase inalterado durante o longo tempo do experimento (60h).

Sitta e colaboradores[97] estudaram a eletro-oxidação de etilenoglicol em platina variando o pH e seus efeitos no comportamento oscilatório. Concluíram que em altos valores de pH (pH=14) o processo de envenenamento do catalisador por espécies intermediárias é mais rápido que em outros valores, além disso, a frequência das oscilações é maior, já a amplitude é menor e o catalisador se encontra no estado quasi-harmônico. Demolde e colaboradores[93] estudaram a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em meio ácido por análise dos produtos voláteis por DEMS, e obtiveram um comportamento oscilatório, no qual indicam que, durante a eletro-oxidação de etanol o comportamento oscilatório é, provavelmente, ocasionado pela formação de ácido acético. De fato, o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}/C$ forma ácido acético (resultado apresentado mais adiante) e portanto, sua formação pode ser responsável pelo comportamento oscilatório apresentado.

Antes das cronopotenciometrias (CP), voltamogramas cíclicos (VC) em eletrólito suporte em três momentos diferentes, Figura 12, foram realizados: (1º) antes da CP (linha preta), (2º) depois da CP (linha vermelha) e (3º) depois da realização de 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo (linha azul). O intuito desse experimento foi analisar a estabilidade do catalisador após 60 h aplicando-se uma densidade de corrente constante (3 mA cm^{-2}). Logo após o experimento de cronopotenciometria (linha vermelha) notou-se a presença de ombros na região de – 0,6 V vs Hg/HgO que podem ser atribuídos a oxidação de etanol ou outras espécies adsorvidas (CO_{ads} ou intermediário de etanol) na superfície do catalisador. Esses desapareceram após a limpeza eletroquímica do eletrodo (linha azul). É evidente também, para todos os catalisadores uma diminuição da carga voltamétrica. Isso está de acordo com o discutido acima, ou seja, ocorreu uma acomodação do metais na superfície do catalisador.

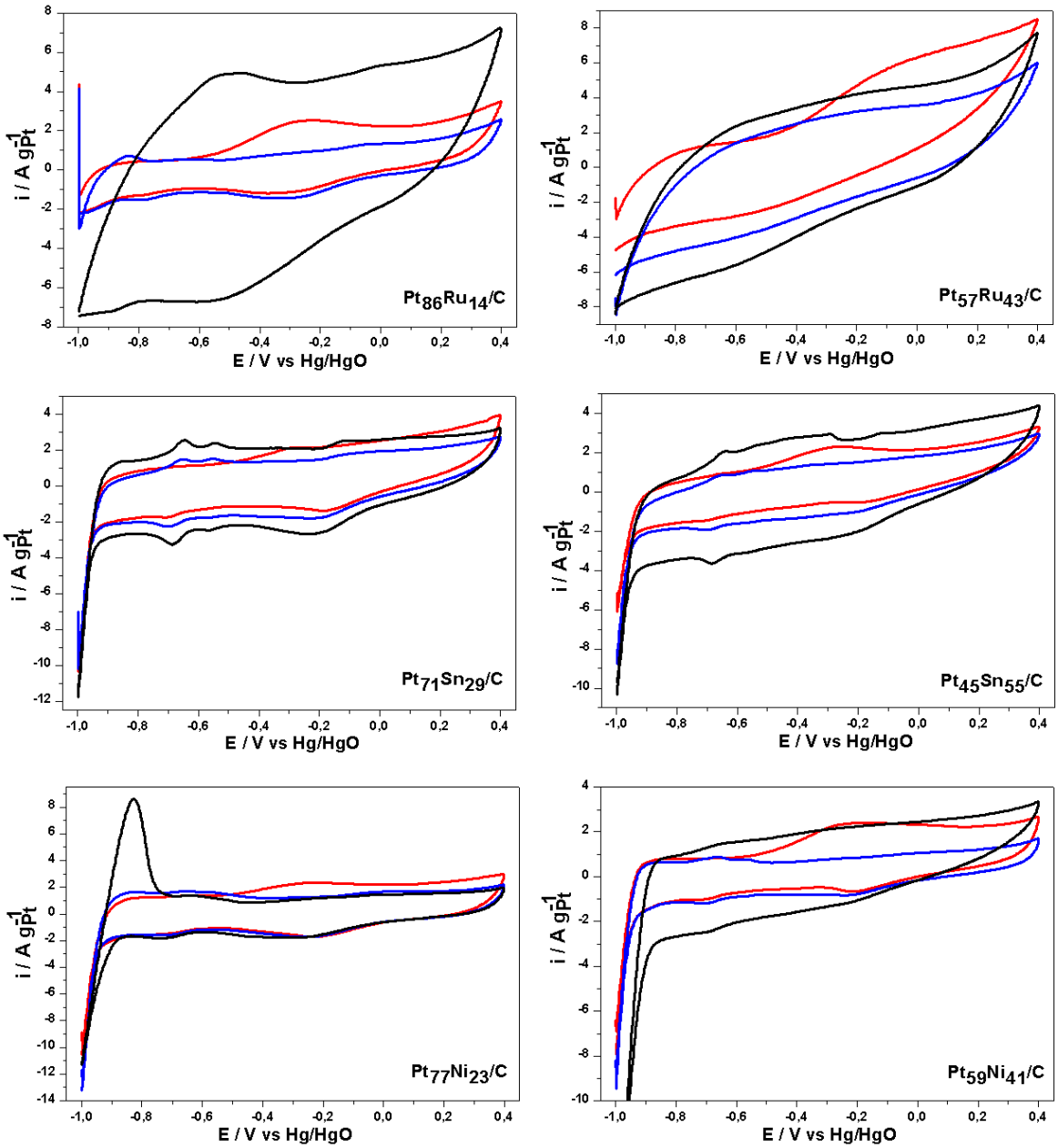


Figura 12. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul: depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}).

Os catalisadores $Pt_{45}Sn_{55}$/C e $Pt_{57}Ru_{43}$/C apresentaram os melhores resultados eletroquímicos para a oxidação de etanol em meio alcalino entre os catalisadores a base de Pt. Por isso, foram selecionados, juntamente com o catalisador Pt/C, para

análise dos produtos formados durante a oxidação de etanol sob potencial constante de 0,7 V vs ERH (- 0,4 V vs Hg/HgO) por 4 horas de eletrólises.

Os prováveis produtos formados na oxidação de etanol em meio alcalino são acetaldeído, acetato (identificado como ácido acético) e íon carbonato[46,98]. A Figura 13 apresenta um cromatograma representativo do etanol juntamente com os possíveis produtos majoritários formados.

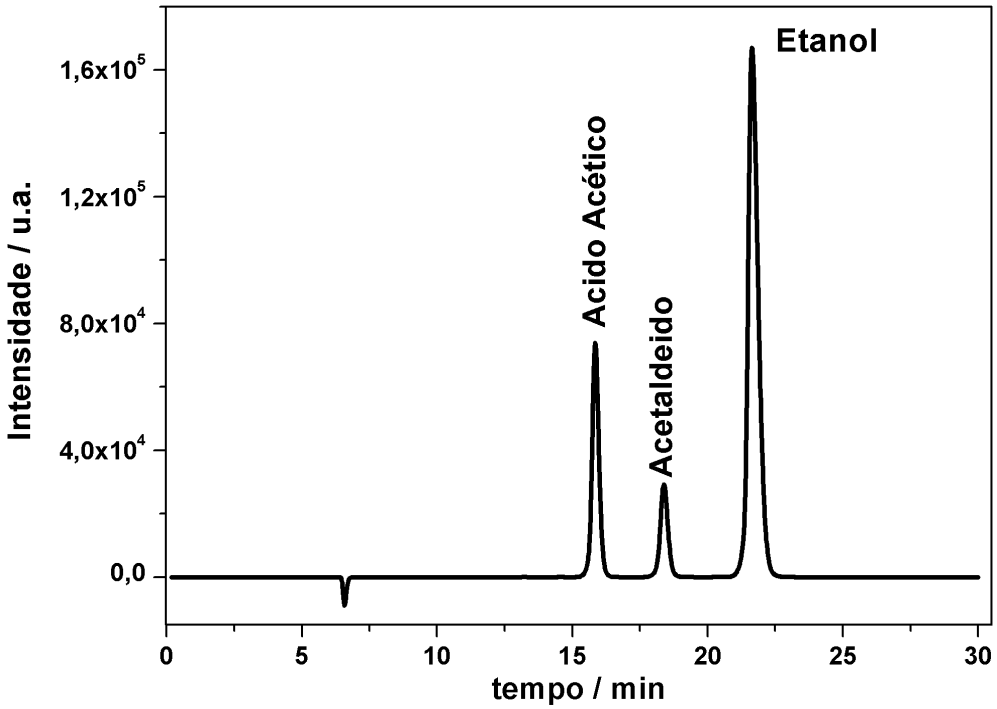


Figura 13. Cromatograma representativo para produtos formados na oxidação de etanol em meio alcalino.

Nas curvas de corrente vs tempo (Figura 14) para as eletrólises de oxidação de etanol para os catalisadores de Pt notou-se que o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}$/C apresentou ao final das 4 horas de eletrólise uma corrente superior aos catalisadores de Pt/C e $Pt_{57}Ru_{43}$/C. O comportamento do catalisador $Pt_{57}Ru_{43}$/C quando se aplicou 0,7 V vs ERH, diferentemente dos testes cronoamperométricos, apresentou corrente semelhante ao catalisador Pt/C.

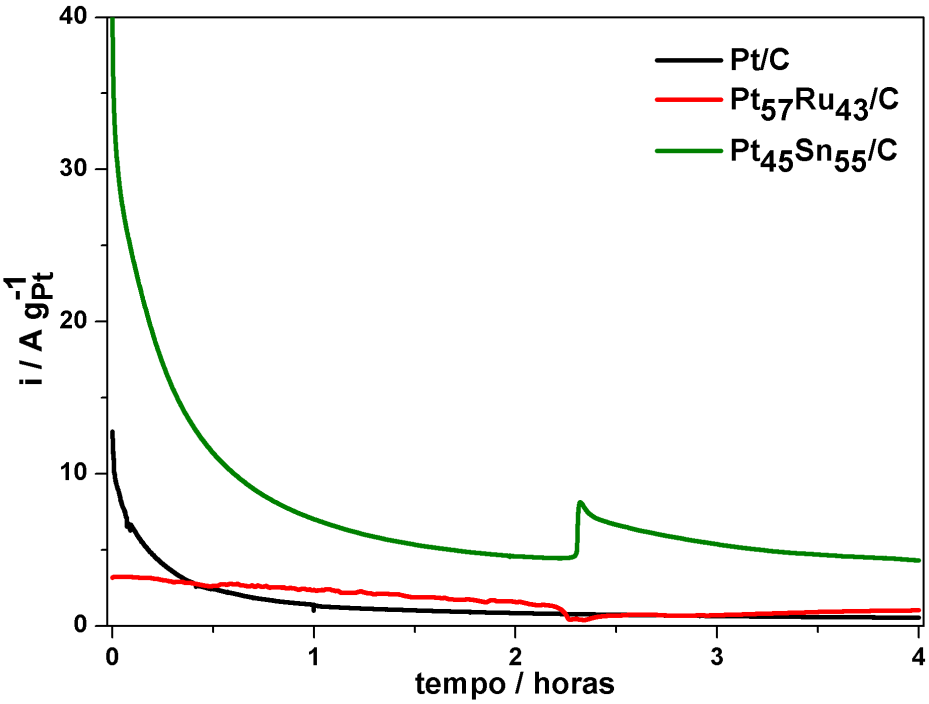


Figura 14. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de etanol em pelos catalisadores PtM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$=0,7 V vs. ERH).

De fato, os produtos observados para oxidação de etanol pelos catalisadores de Pt foram acetaldeído e ácido acético. O mecanismo de oxidação de etanol em meio alcalino proposto por Lai e colaboradores[98] através da combinação de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas para eletrodos de Pt em vários pH de eletrólito está elucidado na Figura 15. Eles concluíram que a seletividade das reações dependem fortemente da natureza do eletrólito e seu pH. Sabe-se que a oxidação de etanol pode ocorrer através de dois mecanismos[35,46,98]: C_1 e C_2. O primeiro passo para oxidação de etanol a acetaldeído em meio alcalino é a formação da espécie etóxi (passo [1] Figura 15). Lai e colaboradores[98] concluíram em seu trabalho que esta é a espécie dominante para formação de acetaldeído e que a cinética de equilíbrio etanol ↔ etóxi é rápida com o aumento do pH. Sibille e colaboradores[99] concluíram que em alto valores de pH a espécie reativa para oxidação de acetaldeido a acetato é a forma desprotonada do diol geminal (CH_3CHOHO^-) formada no passo [3] da Figura 15. Lai e colaboradores[98] confirmaram o impacto do pH do eletrólito na seletividade dos produtos obtidos.

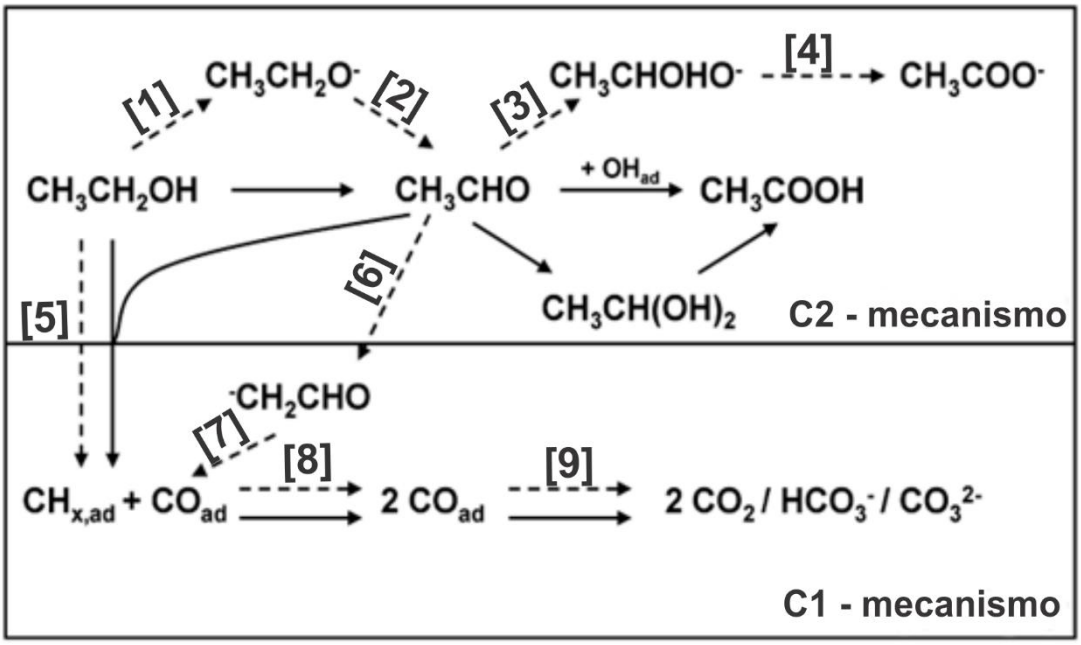


Figura 15. Mecanismo de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino (----) e meio ácido (____) elucinado por Lai e colaboradores[98].

Não foi observada para nenhum dos catalisadores investigados a formação de CO_2. Este fato concorda com a proposta de Tarasevich e colaboradores[46], que mostra que altas concentrações de etanol não favorece a formação de CO_2 (mecanismo C_1). As etapas de [5] a [9] no mecanismo C_1 são favorecidas em eletrólitos muito alcalino[98], entretanto, isso não foi observado nas eletrólises realizadas. Porém, acredita-se que a quebra da ligação C – C está relacionada com a elevação da temperatura[100], e como as eletrólises foram realizadas a temperatura ambiente está rota pode não ter sido favorecida.

Para nenhuma das eletrólises realizadas não se observou variação quantitativa de etanol inicial, isto pode ser atribuído a problemas experimentais devido a elevada concentração inicial de etanol (1,0 mol L^{-1}) frente às pequenas quantidades de produtos formados em função do pequeno tempo de eletrólise (4 horas), área do eletrodo, baixa eficiência dos catalisadores de Pt, que apresentam como consequência pequenas quantidades de produtos formados. Desta forma, as análises dos catalisadores de Pt para oxidação de etanol foram consideradas qualitativa. De uma maneira geral, no catalisador $Pt_{57}Ru_{43}/C$ detectou-se, preferencialmente acetaldeído. Nos catalisadores Pt/C e $Pt_{45}Sn_{55}/C$ detectou-se ácido acético e acetaldeído. Entretanto, para $Pt_{45}Sn_{55}/C$ observou-se maior proporção dos produtos

formados. Assim, podemos concluir que o melhor catalisador de Pt para oxidação de etanol, em meio alcalino, foi $Pt_{45}Sn_{55}/C$, pois apresentou os melhores resultados eletroquímicos e, formação de ácido acético e acetaldeído. Assim o número de elétrons envolvido na oxidação de etanol é maior, e provavelmente maior energia deverá ser gerada em teste de célula a combustível.

Análise dos produtos formados para eletro-oxidação de etanol em meio ácido com catalisadores de Pt (PtSnW/C, PtSnNi/C, PtRuNi/C e PtSnRuNi/C) realizados anteriormente pelo grupo[37,69,72,87,101] apresentam ácido acético, acetaldeído e traços de CO_2 em quantidades mais acentuadas quem em meio alcalino.

4.1.4. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt na presença de glicerol

Na Figura 16 estão apresentados os voltamogramas cíclicos em solução alcalina de glicerol (0,5 mol L^{-1}) para os catalisadores a base de Pt. Observou-se voltamogramas cíclicos com características típicas de oxidação de glicerol em meio alcalino[102-104]. Na varredura no sentido positivo, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio foi suprimida, devido ao bloqueio da superfície pela adsorção de glicerol (Equação 15); o pico I observado é referente à oxidação de glicerol na superfície da platina (Equação 16 -Equação 18), seguido da queda da corrente, ocasionado pela adsorção de glicerol e/ou espécies intermediárias que bloqueiam os sítios ativos. Na varredura no sentido negativo, o aumento da corrente é devido a re-oxidação de glicerol de maneira análoga ao discutido anteriormente para a oxidação de etanol.

Equação 15 $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH_{sol} \rightarrow CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH_{ad}$

Equação 16 $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH_{ad} + 2OH_{ad} \rightarrow CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CHO_{ad} + 2H_2O + 2e^-$

Equação 17 $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH_{ad} + 5OH_{ad} \rightarrow CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}COO^-_{ad} + 4H_2O + 4e^-$

Equação 18 $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH_{ad} + 20\ OH_{ad} \rightarrow 3\ CO_3^{2-} + 14\ H_2O + 14\ e^-$

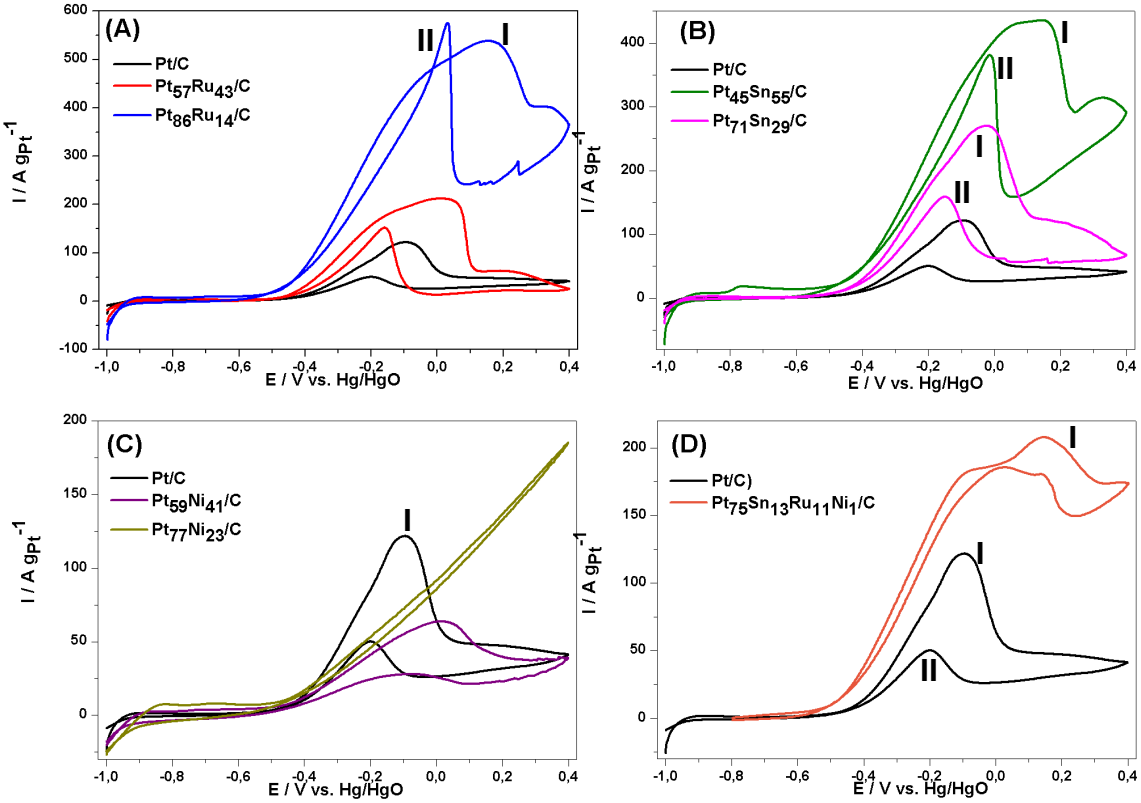


Figura 16. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + NaOH=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}).

Para os catalisadores $Pt_{86}Ru_{14}/C$ e $Pt_{45}Sn_{55}/C$ observa-se ombro bem evidente, em potenciais acima de 0,2 V vs Hg/HgO, referente a oxidação de glicerol na presença de espécies Pt-O[103], além de apresentarem as maiores correntes de oxidação. Mais uma vez, os catalisadores binários na presença de níquel não apresentaram resultados satisfatórios. O catalisador $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1/C$ apresentou correntes de oxidação superior a Pt, entretanto, inferior aos catalisadores binários (Ru e Sn). Em relação ao potencial de início de oxidação de glicerol, Tabela 9, não se observou diferenças significativas em função do material.

As curvas de corrente vs. tempo, Figura 17, para oxidação de glicerol nos catalisadores de Pt, apresentaram as mesmas características que as curvas cronoamperometricas para oxidação de etanol (Figura 10). Com a aplicação do potencial as moléculas de glicerol foram adsorvidas na superfície do catalisador, e oxidadas. Entretanto, algumas moléculas ou intermediários formados ficam adsorvidos, inativando os sítios catalíticos, envenenando o catalisador e, consequentemente, observa-se queda continua da corrente. Os catalisadores

$Pt_{86}Ru_{14}$/C e $Pt_{45}Sn_{55}$/C evidenciaram a queda de corrente de oxidação menos abrupta, consequentemente, são menos susceptíveis ao envenenamento, ou seja, maior renovação dos sítios catalíticos e também maiores atividades catalíticas, ~ 81 e 52 A g_{Pt}^{-1}, após 90 minutos de atividade, Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros eletroquímicos para oxidação de glicerol em solução alcalina pelos catalisadores PtM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1})

Catalisador	$E_{i.o.}$ / V vs. Hg/HgO	Atividade* / A g_{Pt}^{-1}		
		30 min	60 min	90 min
Pt/C	- 0,40	14,27	10,72	9,25
$Pt_{45}Sn_{55}$/C	- 0,40	73,68	59,61	52,14
$Pt_{71}Sn_{29}$/C	- 0,42	44,97	36,01	31,46
$Pt_{57}Ru_{43}$/C	- 0,44	28,68	20,67	16,51
$Pt_{86}Ru_{14}$/C	- 0,45	104,13	89,30	81,10
$Pt_{59}Ni_{41}$/C	- 0,43	6,22	5,58	5,22
$Pt_{77}Ni_{23}$/C	- 0,43	16,58	14,21	10,83
$Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_{1}$/C	- 0,47	24,25	20,82	18,43

*$E_{aplic.}$= - 0,4 V vs Hg/HgO

As atividades catalíticas encontradas para o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}$/C são 4 vezes maiores que o catalisador quaternário. Isso nos revela que não ocorreu o efeito sinérgico dos metais inseridos no catalisador quaternário. Esses resultados estão de acordo com Falase e colaboradores[55], que estudaram catalisadores binários e ternários de PtSn, PtRu e PtSnRu para a oxidação de glicerol 0,1 mol L^{-1} em eletrólito suporte de KOH 1,0 mol L^{-1}. Eles concluíram que o melhor catalisador para oxidação de glicerol era o $Pt_{84}Ru_{16}$ e que na presença simultânea de Ru e Sn ($Pt_{88}Ru_6Sn_6$) não apresenta nenhum efeito benéfico nas densidades de corrente. Pode-se concluir que a proporção de 14 - 16% de Ru na Pt é promissor para oxidação de glicerol. Os valores de correntes para oxidação de glicerol obtidos nesse trabalho (176 mA cm^{-2}) é aproximadamente 6 vezes maior que para o catalisador preparado por Falase e colaboradores[55] (30,8 mA cm^{-2}).

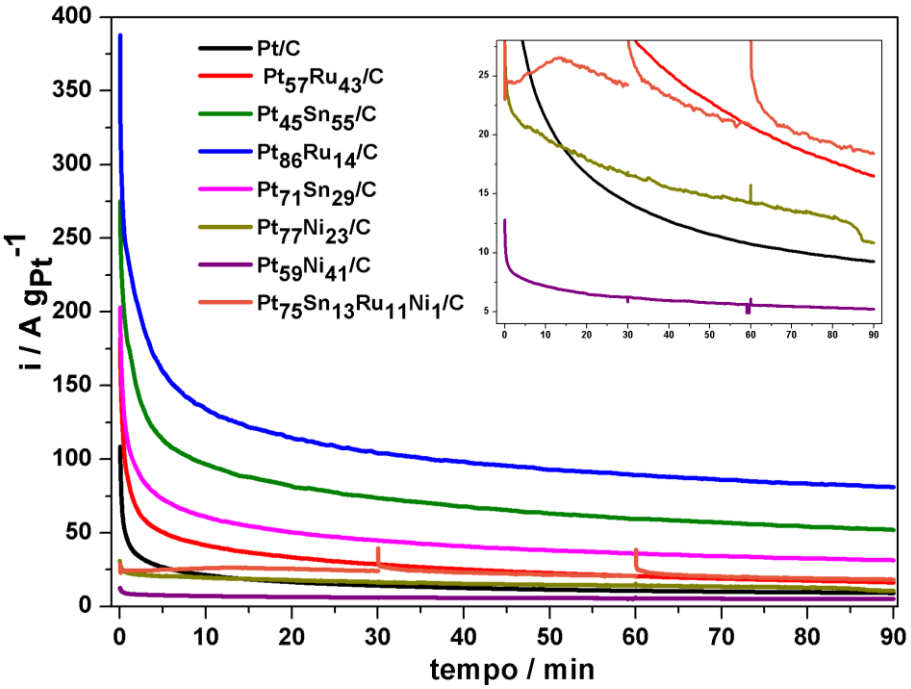


Figura 17. Curvas corrente vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$= - 0,4 V vs. Hg/HgO).

Curvas cronopotenciométricas (CP) com aplicação de densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} durante 60 horas para os catalisadores binários de Pt em solução de glicerol (0,5 mol L^{-1}) estão representados na Tabela 18. O comportamento CP na presença de glicerol é bem diferente do apresentado para o etanol, em quase todos os materiais, após o carregamento inicial da dupla camada, o potencial tende a um valor semi-estacionário durante as 60 h. É importante salientar que para todos os catalisadores o potencial de oxidação de glicerol permaneceu na faixa de – 0,6 a - 0,5 V vs Hg/HgO, com exceção do catalisador $Pt_{57}Ru_{43}$/C que teve o potencial superior em 200 mV.

Diferentemente das cronopotenciometrias obtidas para oxidação de etanol pelos catalisadores binários de Pt, a oxidação de glicerol não apresentou comportamento oscilatório do potencial em função do tempo. De acordo com Oliveira e colaboradores[105] que estudaram a eletro-oxidação oscilatória de glicerol na platina existe uma complexa dependência entre: distribuição dos produtos formados, potencial do eletrodo, concentração de glicerol e corrente aplicada com o mecanismo de oscilação. De acordo com esses autores, o movimento oscilatório para o glicerol ocorre em potenciais maiores que – 0,25 V vs Hg/HgO. A análise da Figura 21 mostra que em todos os casos os potenciais atingidos foram bem inferiores (– 0,6 a - 0,5 V

vs Hg/HgO). Além disso, o movimento oscilatório é evidenciado quando ocorre a formação de ácido glicérico (produto de 4 elétrons), será discutido mais adiante que o principal produto formado na eletro-oxidação de glicerol por esses catalisadores de Pt é a 1,3 – dihidroxiacetona, produto menos oxidado (2 elétrons).

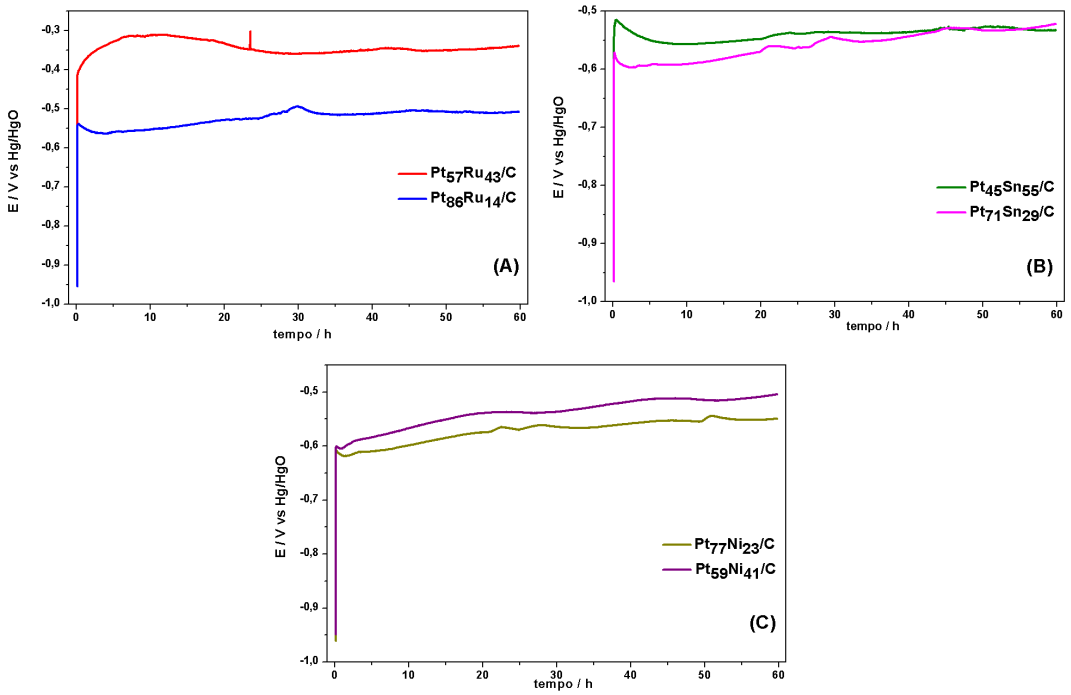


Figura 18. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PtM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $j_{aplic.}$=3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$=2mg_{Pt} cm^{-2}).

Antes e depois das CP voltamogramas cíclicos (Figura 19) em eletrólito suporte foram realizados em três momentos diferentes, de maneira similar a citado anteriormente para etanol. Nos VC realizados após as cronopotenciometrias (linha vermelha) notou-se a presença de picos na região de – 0,5 V vs Hg/HgO que desapareceram após a limpeza eletroquímica do eletrodo (linha azul). Isto é atribuído a oxidação de glicerol adsorvido e/ou de espécies intermediárias como CO_{ads} entre outras na superfície do catalisador[106-108]. A formação dessas espécies na oxidação de glicerol é confirmada através dos estudos de Schell e colaboradores[48]. Esses encontraram fortes evidências que as reações determinantes de oxidação de glicerol são as mesmas que a de metanol, ou seja, o caminho da reação de oxidação de uma molécula de glicerol, mais provável, é a formação de 3 complexos Pt – CO (Equação 19), subsequente reação com Pt – OH (Equação 20 e Equação 21), para a formação

de carbonato (Equação 22) e a conversão em Pt - OH a óxidos de platina (Equação 23 e Equação 24) que inibem a formação e reação de Pt – CO.

Equação 19 $Pt + C_3H_5(OH)_3 + 8\ OH^- \rightarrow 3\ Pt - CO + 8\ H_2O + 8\ e^-$

Equação 20 $Pt + OH^- \rightarrow Pt - OH + e^-$

Equação 21 $Pt - CO + Pt - OH + OH^- \rightarrow Pt + CO_2 + H_2O + e^-$

Equação 22 $CO_2 + 2\ OH^- \rightarrow CO_3^{-2} + H_2O + e^-$

Equação 23 $Pt - OH + OH^- \rightarrow Pt - O^- + H_2O$

Equação 24 $Pt - O^- \rightarrow PtO + e^-$

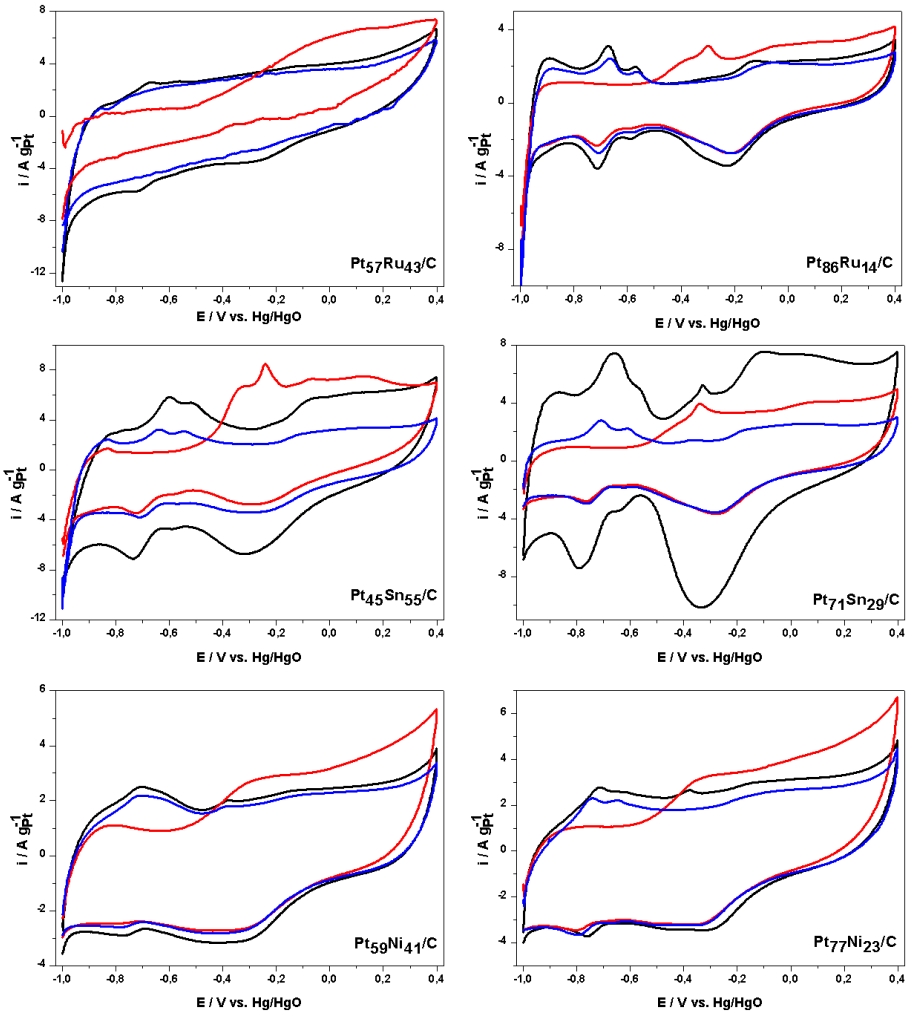


Figura 19. Voltamogramas cíclicos representativos dos catalisadores PtM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}).

Os catalisadores $Pt_{86}Ru_{14}/C$, $Pt_{45}Sn_{55}C$ e $Pt_{71}Sn_{29}/C$ apresentaram até o momento os melhores resultados eletroquímicos para oxidação de glicerol em meio alcalino entre os catalisadores a base de Pt. Por isso, foram selecionados, juntamente com o catalisador Pt/C, para análise dos produtos formados durante a oxidação de glicerol sob potencial constante de 0,7 V vs ERH (- 0,4 V vs Hg/HgO) por 4 horas de eletrólises.

Como já citado anteriormente a oxidação completa de glicerol em meio alcalino produz íons carbonatos, entretanto, é muito difícil de ocorrer a oxidação total até este íon nas condições eletroquímicas aplicadas em células a combustível, isto é, baixa temperatura. No entanto, o mecanismo de oxidação de glicerol pode levar a um grande número de intermediários e produtos que apresentam diferentes aplicações industriais, tornando-os produtos com alto valor agregado, obtenção interessante, do ponto de vista de eletrossíntese acoplada à geração de energia[19,109]. Na Figura 20 tem-se um cromatograma representativo do glicerol e dos possíveis produtos majoritários formados na sua oxidação.

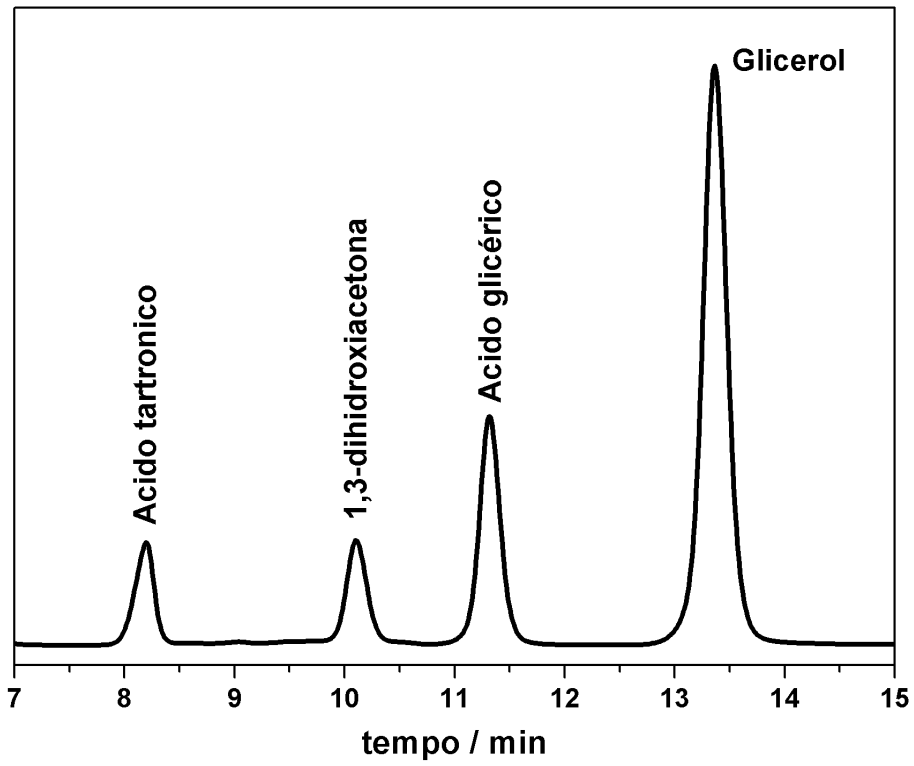


Figura 20. Cromatograma representativo para produtos formados na oxidação de glicerol em meio alcalino.

O catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ apresentou uma queda gradativa e constante da corrente ao longo das 4 horas, com valores de corrente superiores aos demais (Figura 21). Os catalisadores na presença de Sn apresentaram comportamento similar, porém com menores correntes que PtRu/C. Sem adição de um co-catalisador (Pt/C) a corrente observada é muito pequena.

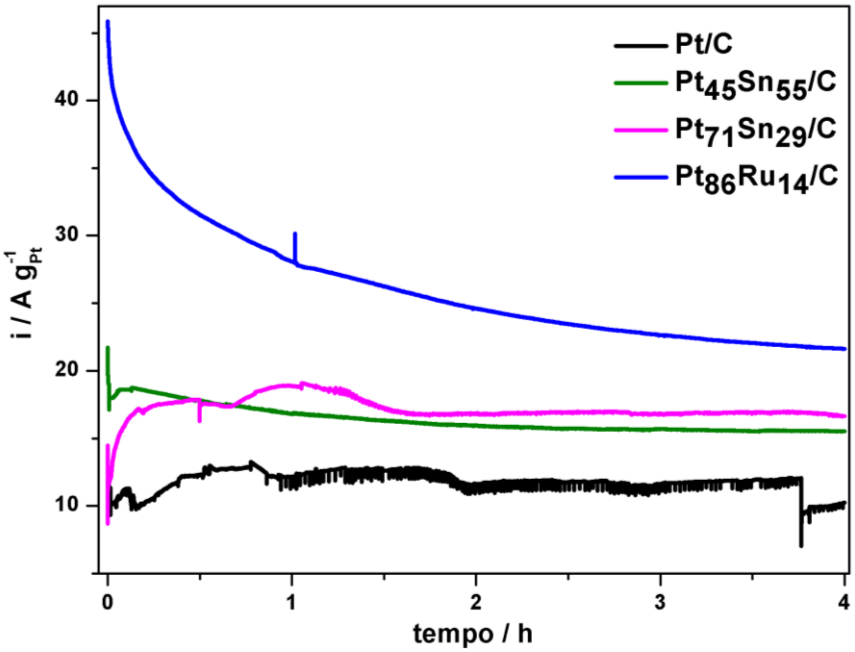


Figura 21. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de glicerol pelos catalisadores PtM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic}=0,7 V vs ERH.

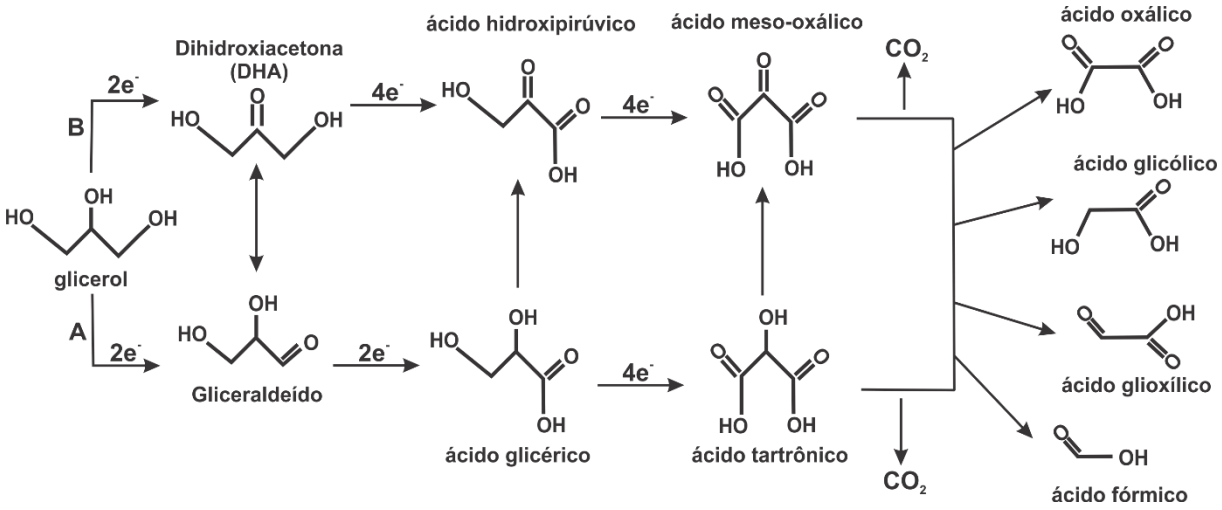


Figura 22. Mecanismo de eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino elucidado por Simões e colaboradores[109].

A eletro-oxidação de glicerol tem sido estudada por muitas décadas. Se acreditava que a atividade e seletividade era fortemente dependente do metal do catalisador, do pH do meio reacional e do potencial aplicado[102,104,110-112]. Nos últimos anos resultados contraditórios tem sido publicados na literatura em relação a seletividade, pH do meio e natureza do catalisador[113-114]. Acredita-se que a eletro-oxidação de glicerol se processa através de dois mecanismo (Figura 22): mecanismo A: passo inicial envolve a adsorção e oxidação da hidroxila do átomo de carbono primário formando gliceraldeído seguido de ácido glicérico, e o mecanismo B: adsorção e oxidação da hidroxila do átomo de carbono secundário ocorrendo a formação de 1,3 dihidroxiacetona (DHA)[109].

A Tabela 10 mostra que a faixa de conversão de glicerol em 4 horas de eletrólise, foi de 3 a 7%. Além disso, os balanços de massa estão acima de 96% o que nos sugere que os métodos de captação/detecção dos produtos formados foram adequados.

Tabela 10. Conversão de glicerol e balanço de massa (%) para os catalisadores PtM/C para oxidação de glicerol

Catalisador	% Conversão de glicerol	Balanço de massa (%)
Pt/C	4,65	96,04
$Pt_{45}Sn_{55}$/C	7,00	93,68
$Pt_{71}Sn_{29}$/C	3,94**	96,99**
$Pt_{86}Ru_{14}$/C	3,55	99,46

** problemas na identificação

As Tabela 11 a Tabela 14 apresentam as quantidades dos produtos formados para os catalisadores em estudo a base de Pt. Notou-se, para todos os catalisadores, a formação de ácido glicérico e DHA logo nos 30 minutos iniciais de eletrólise. Já ácido tartrônico teve formação a partir de uma hora de eletrólise, exceto para os catalisadores que apresentam Sn em sua composição. Notou-se para esses mesmos catalisadores uma oscilação nas quantidade de glicerol, isto nos sugere que os catalisadores de Sn podem estar formando algum intermediário que não foi possível identificar, como também esse fato pode estar relacionado com alguma instabilidade na superfície desses catalisadores durante a eletro-oxidação de glicerol.

Tabela 11. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador Pt/C

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mmol/L	[DHA]* / mmol/L
0	0,683	-----	-----	-----
0,5	0,677	0,088	-----	2,09
1	0,676	0,258	traços	2,10
2	0,660	0,997	traços	2,33
3	0,640	1,39	traços	2,47
4	0,652	1,88	traços	2,62

*AGC= ácido glicérico; ATT=ácido tartrônico; DHA=1,3-dihidroxiacetona

Tabela 12. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mmol/L	[DHA]* / mmol/L
0	0,671	-----	-----	-----
0,5	0,543	0,130	-----	2,10
1	0,651	0,631	-----	2,18
2	0,662	1,04	-----	2,25
3	0,620	1,45	-----	2,30
4	0,624	1,92	traços	2,36

*AGC= ácido glicérico; ATT=ácido tartrônico; DHA=1,3-dihidroxiacetona

Tabela 13. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pt_{71}Sn_{29}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mmol/L	[DHA]* / mmol/L
0	0,637	-----	-----	-----
0,5	0,663	0,180	-----	2,11
1	0,659	0,718	-----	2,23
2	0,658	1,50	-----	2,46
3	0,617	2,26	-----	2,67
4	0,637	2,97	traços	2,84

*AGC= ácido glicérico; ATT=ácido tartrônico; DHA=1,3-dihidroxiacetona

Tabela 14. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mmol/L	[DHA]* / mmol/L
0	0,660	-----	-----	-----
0,5	0,657	0,446	-----	2,13
1	0,657	0,787	traços	2,14
2	0,647	1,96	traços	2,33
3	0,643	3,05	0,015	2,52
4	0,637	6,22	3,98	7,62

*AGC= ácido glicérico; ATT=ácido tartrônico; DHA=1,3-dihidroxiacetona

O catalisador Pt/C formou 1,3-DHA, fato esse contraditório ao encontrado por Gomes e Tremiliosi[113] que não observou a formação de 1,3-DHA na superfície policristalina da Pt. A inserção de Sn ou Ru na Pt não nos revelou nenhuma evidencia de seletividade, pois ácido glicérico e 1,3-DHA formaram em quantidades similares para os dois catalisadores. A introdução de Ru na Pt, levou a uma maior formação do produto mais oxidado (ácido tartrônico – 8 elétrons). Isto nos indica que a liga PtRu favoreceua formação de produtos mais oxidados (ácido glicérico ←→ ácido tartrônico), ou seja, ocorre a liberação de 6 elétrons. Vale ressaltar que não observamos evidencias da formação de CO_2, ou seja, da quebra da ligação C – C. Este fato, concorda com os resultados da análise dos parâmetros eletroquímicos que mostram que o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ é mais ativo para oxidação de glicerol. Este apresenta maiores valores de atividades catalíticas, e os produtos formados durante a eletrólise apresentam maior número de elétrons envolvidos (6 elétrons). Além do que um dos produtos formados (1,3-DHA) é de grande interesse para a indústria, tendo assim um alto valor agregado.

Comparando a oxidação de glicerol e de etanol, podemos concluir que os valores de atividades catalíticas para glicerol são 6,5 vezes maiores que para o etanol, mesmo empregando, uma menor concentração de glicerol (0,5 mol L^{-1}) frente ao etanol (1,0 mol L^{-1}). É importante enfatizar que observamos uma seletividade para oxidação desses álcoois, ou seja, o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}/C$ foi o melhor para oxidar etanol, e $Pt_{86}Ru_{14}/C$ para oxidação glicerol.

4.2. Catalisadores a base de Pd

4.2.1. Otimização da síntese do catalisador PdSn/C

O catalisador PdSn/C foi sintetizado de maneira similar aos catalisadores a base de Pt, entretanto, o pH da solução foi, inicialmente, mantido em 13 (síntese 0). Os resultados, através da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX), mostraram que não ocorreu a redução do Sn em nenhuma proporção, Tabela 15.

Tabela 15. Composições nominais e experimentais obtido por EDX para os catalisadores PdSn/C preparados pela síntese 0

Catalisador	Composição do catalisador / % molar			
	Nominal		Experimental	
	Pd	Sn	Pd	Sn
Pd/C	100	---	100	---
PdSn/C	90	10	99	1
PdSn/C	80	20	100	---
PdSn/C	70	30	100	---
PdSn/C	60	40	100	---
PdSn/C	50	50	100	---

Diante desses resultados, amostras de Pd/C, Sn/C e $Pd_{50}Sn_{50}$/C foram sintetizados deixando o pH próximo de 0 (síntese 1). Esses catalisadores foram analisados por EDX e analise termogravimétrica (TG), Figura 23, nas seguintes condições de rampa de aquecimento: temperatura inicial de 800 ^{o}C, de 800 a 1200 ^{o}C com velocidade de 10 ^{o}C min^{-1} e permanece durante 60 minutos a 1200 ^{o}C, com fluxo de nitrogênio de 50 mL $min^{-.1}$. A Figura 23A mostra o TG para o catalisador Pd/C onde foi possível observar a eliminação do carbono e confirmar a redução completa do metal (porcentagem em massa de metal de 37,9%, valor próximo ao nominal - 40 %). Portanto, verifica-se que a alteração na metodologia de síntese (pH=0) possibilitou a redução efetiva de todo o conteúdo de Pd. Na Figura 23B, os resultados para PdSn/C ficaram em 27,9% em massa. Considerando que todo o Pd foi detectado anteriormente, podemos inferir que a diferença deve-se a redução parcial de Sn

durante a síntese. Fato esse confirmado através do TG de Sn/C, Figura 23C, onde se obteve uma carga metálica de 12,8 %, sendo que a massa esperada era de 40 %. Portanto, a redução de Sn na síntese de micro-ondas com pH igual a 0 não foi efetiva. Os resultados de energia dispersiva de raios X, para a composição PdSn/C, confirmam os resultados obtidos por TG, onde se obteve a razão Pd:Sn em mol de 81:19; portanto, não ocorreu a redução completa do Sn, e alterações do pH são necessárias.

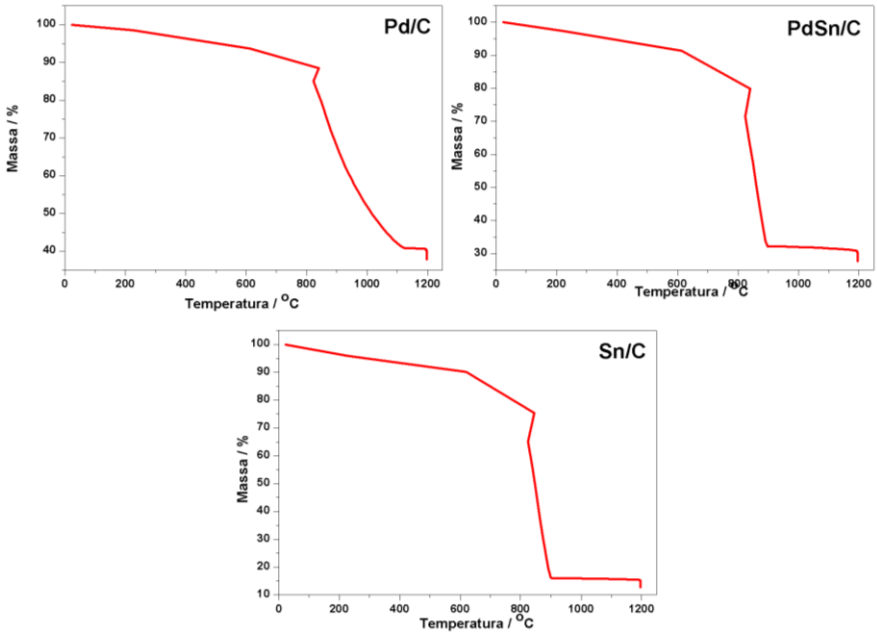


Figura 23. Termogravimetrias realizadas para os catalisadores Pd/C, PdSn/C e Sn/C preparados pela síntese 1.

Tendo como objetivo a redução quantitativa do Sn, novos procedimentos foram realizados alterando: pH do meio, tempo de aquecimento no micro-ondas, síntese em duas etapas, troca do agente redutor e adição de segundo agente redutor (Tabela 3 a Tabela 5). As amostras foram caracterizadas através de energia dispersiva de raios X (EDX), onde se determinou a porcentagem dos metais nos catalisadores (Tabela 16).

Após variar diferentes condições experimentais tais como pH (sínteses 2 e 3), tempo de síntese (3 e 4) e sal precursor de Sn (síntese 3 e 5), verificou-se que a alteração do pH para 10 (síntese 3) levou a uma maior redução de Sn^{2+}. Assim visando atingir valores próximos ao nominal, realizou-se a redução em duas etapas (sínteses 6, 7 e 8). A redução de Sn, adotando-se diferentes propostas da literatura, e posterior redução do Pd pela síntese 3. Na síntese 6 o Sn/C foi preparado através do método

utilizado por DandanTu e colaboradores[71], os resultados de EDX não revelaram a presença de Sn. Na síntese 7 a primeira etapa foi realizada através do método de decomposição de precursores poliméricos (DPP)[115]. A redução de Sn por este método é bastante conhecida e apresenta valores de composições experimentais próximos as nominais. A redução em duas etapas para PdSn/C confirma esta observação, pois esta foi a síntese que apresentou valor mais próximo do esperado (53:47). As condições da síntese 7 (irradiação de micro-ondas de forma pulsada para Sn e posterior adição de Pd) também mostrou resultado satisfatório (56:44). Portanto, pode-se concluir até o momento que as sínteses 3, 7 e 8 apresentaram os resultados das composições experimentais mais próximos das nominais.

Tabela 16. Composições experimentais obtidas pelo EDX para os catalisadores PdSn/C preparados pelas sínteses 1 – 11

Síntese	pH da síntese	$Pd_{50}Sn_{50}$/C / razão molar	
		Pd	Sn
1	0	81	19
2	13	78	22
3	10	61	39
4	10	68	32
5	10	72	28
6	9	100	0
7	-----	53	47
8	-----	56	44
9	10	63	37
10	10	69	31
11	10	68	32

Diante dos resultados encontrados por EDX para os catalisadores Pd/C e PdSn/C preparados pelas sínteses 3, 7 e 8, os catalisadores destas sínteses foram analisados por DRX e os resultados se encontram na Figura 24. Observou-se, nas Figura 24A e B, um ombro para valores de 2θ na região de 25º, associado ao plano (002) do carbono grafite[3], já para as figuras C e D essa região ficou encoberta pela fase de SnO_2. No difratograma do Pd/C observou-se picos estreitos com alta intensidade, indicando boa cristalinidade do material com características de cristais

de Pd com geometria cúbica de face-centrada (FCC / Fm-3m) (JCPDS#00-046-1043), representada pelas linhas pontilhadas vermelha. PdSn/C obtido através da síntese 3, Figura 24B, apresentou picos largos e de baixa intensidade em relação ao catalisador Pd/C, notou-se a ausência de picos que caracterizam os planos de Pd puro, entretanto, observou-se picos referentes a cristais com características de Pd_2Sn com geometria ortorrômbica (Pnma 62 - JCPDS#00-052-1515). Para os catalisadores PdSn/C, preparados pelas sínteses 7 e 8 (Figura 24C e D), observou-se a formação de fases segregadas características de cristais de Pd de geometria cúbica de face centrada (FCC / Fm-3m) (JCPDS#00-046-1043), além de, cristais com características de SnO_2 com geometria tetragonal de fase centrada (P42/mnm (136) - JCPDS#00-046-1088). A formação dessas fases provavelmente se deve a utilização durante as sínteses de etapas sucessivas. Assim na primeira etapa ocorreu a formação de cristais de SnO_2/C, seguida da formação de cristais de Pd. A formação de cristais de SnO_2/C foi confirmada pela síntese de Sn/C através das sínteses 7 e 8, onde se observou somente a formação de fases de SnO_2, representada pelo círculo preto nas Figura 24C e D.

A partir dos valores de parâmetro de rede e tamanho de cristalito, Tabela 17, observou-se que para os catalisadores Pd/C, $Pd_{53}Sn_{47}$/C (síntese 6) e $Pd_{56}Sn_{44}$/C (síntese 8) ocorreu um deslocamento do parâmetro de rede comparado com o padrão de Pd puro (a= 3,89019 Å), $Pd_{61}Sn_{39}$/C (síntese 3) também teve seus parâmetros de rede deslocados em relação ao cristal com geometria ortorrômbica. Para $Pd_{53}Sn_{47}$/C e $Pd_{56}Sn_{44}$/C os parâmetros de rede em relação a fase de SnO_2 também deslocaram. Estes deslocamentos se devem provavelmente a presença de interações entre Pd e C[44]. Portanto, a formação de liga de PdSn/C não ficou evidente através de nenhum método de síntese. É importante dizer que os catalisadores preparados por DandanTu e colaboradores[71] também apresentaram cristais com características de SnO_2 quando preparados pela síntese 8. Já em relação a síntese 7, alguns catalisadores descritos na literatura[37,87,101] obtidos por DPP não apresentam características de óxidos. O tamanho de cristalito para todos esses catalisadores de PdSn/C, considerando o plano (200) do Pd, apresentou a mesma ordem de grandeza preparados por essas sínteses, ou seja, na ordem de 2 a 7 nm.

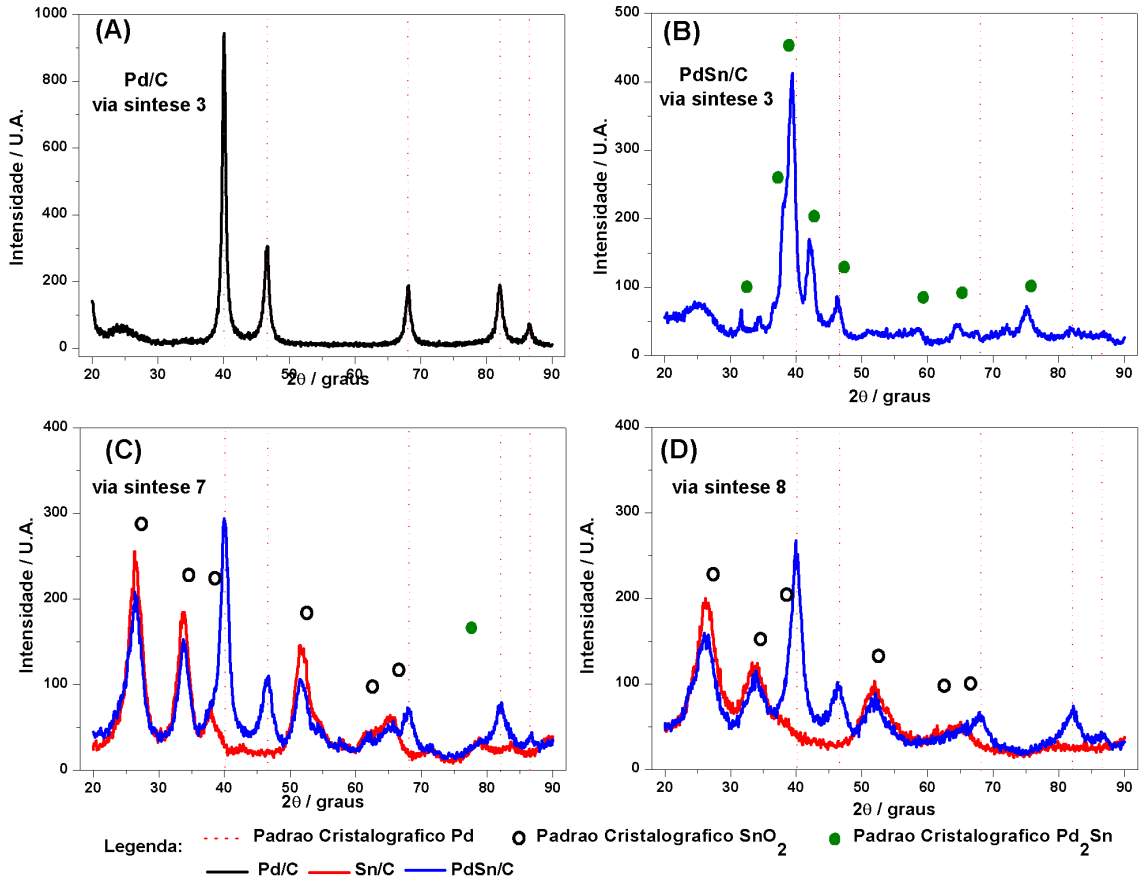


Figura 24. Padrões de DRX para os catalisadores Pd/C, PdSn/C e Sn/C preparados através das **(A)** e **(B)** síntese 3, **(C)** síntese 7 e **(D)** síntese 8.

Tabela 17. Parâmetro de rede e tamanho de cristalito (D) para os catalisadores Pd/C e PdSn/C preparados pelas sínteses 3, 7 e 8

Síntese	Composição	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (200) / nm	D (101) / nm
3	**Pd/C**	Pd	3,8968	-----	-----	6,87	-----
	$Pd_{61}Sn_{39}$/C	Pd_2Sn	5,4069	4,2978	8,2502	7,27	-----
7	**$Pd_{53}Sn_{47}$/C**	Pd	3,9043	-----	-----	4,16	-----
		SnO_2	4,7629	-----	3,1785	-----	3,59
8	**$Pd_{56}Sn_{44}$/C**	Pd	3,9037	-----	-----	2,78	-----
		SnO_2	4,7789	-----	3,1497	----	2,01

Antes de prosseguir com os estudos eletroquímicos outras tentativas de redução de Sn foram realizadas (sínteses 9, 10 e 11). De acordo com os resultados de DRX,

Tabela 16, não notou-se mudança significativa nas proporções obtidas por essas sínteses, ou seja, a alteração do agente redutor (propilenoglicol ou etilenoglicol), adição de segundo agente redutor (hidrazina) e mudança no tempo de redução no forno de micro-ondas não interferiram na redução do Sn.

4.2.2. Caracterização física dos catalisadores binários de Pd

As sínteses 3, 9 e 11 (proporção de Pd:Sn mais próxima da desejada) foram as escolhidas para a síntese do demais catalisadores binários de PdM/C (M= Ru, Ni, Mn e Fe) na proporção Pd:Metal de 50:50 % em massa. A síntese de PdRh foi realizada posteriormente, e somente pela síntese 3.

Tabela 18. Composição experimental obtida por EDX para os catalisadores PdM/C preparados pelas sínteses 3, 9 e 11

Composição	**Razão molar obtida experimentalmente**			
	EDX			
	Síntese	**3**	**9**	**11**
$Pd_{50}Sn_{50}/C$	**Pd**	61	63	68
	Sn	39	37	32
$Pd_{50}Ru_{50}/C$	**Pd**	80	70	71
	Ru	20	30	29
$Pd_{50}Ni_{50}/C$	**Pd**	57	58	58
	Ni	43	42	42
$Pd_{50}Fe_{50}/C$	**Pd**	54	54	53
	Fe	46	46	47
$Pd_{50}Mn_{50}/C$	**Pd**	53	53	51
	Mn	47	47	49
$Pd_{50}Rh_{50}/C$	**Pd**	66	----	----
	Rh	34	----	----

A Tabela 18 mostra os resultados de EDX para todos os catalisadores a base de Pd. As composições experimentais de todas as sínteses dos catalisadores com Mn, Ni e Fe ficaram próximas dos valores nominais. Entretanto, para Sn, Ru e Rh ocorreu a redução de metade da quantidade desejada, independente da síntese

utilizada. Assim, a composições da síntese (3) de $Pd_{61}Sn_{39}$/C, $Pd_{54}Fe_{46}$/C, $Pd_{53}Mn_{47}$/C, $Pd_{57}Ni_{43}$/C, $Pd_{66}Rh_{34}$/C, e síntese (11) do $Pd_{71}Ru_{29}$/C foram utilizadas para prosseguir as caracterizações. É importante enfatizar que as análises de EDX fornecem dados semi-quantitativo e pode ocorrer uma mudança da razão exata presente na amostra.

A Figura 25 representa os difratogramas de raios X (DRX) para os diversos catalisadores. Um pequeno pico atribuído ao plano (002) do Carbono grafite está presente ao redor de 25°[3]. Todos os catalisadores apresentam picos largos, que indicam baixa cristalinidade dos materiais ou pequeno tamanho de cristalito. Pd/C apresenta pico estreito, sugerindo boa cristalinidade. Os catalisadores Pd/C, $Pd_{54}Fe_{46}$/C, $Pd_{71}Ru_{29}$/C, $Pd_{57}Ni_{43}$/C, $Pd_{53}Mn_{47}$/C e $Pd_{66}Rh_{34}$/C exibem picos que podem ser atribuídos aos planos de reflexão cristalográfico (111), (200), (220), (311) do Pd puro com geometria cúbica de face centrada (FCC / Fm-3m), representada pelas linhas pontilhadas vermelha[116]. Não foi detectado pico relativo ao plano de reflexão (222) em aproximadamente 86°[116] para todos os catalisadores. Picos característicos das fases de NiO, Ni, Mn, MnO_2, Mn_3O_4, Mn_2O_3 e Rh isolado não foram observados. Entretanto, não se pode afirmar que estas fases não estão presentes, pois podem estar com tamanho de cristalito muito pequeno ou na forma amorfa.

O catalisador $Pd_{54}Fe_{46}$/C apresentou picos em 35º, 57º, e 63º, os quais foram atribuídos à fase de Fe_2O_3[117]. $Pd_{71}Ru_{29}$/C apresentou pequenos picos em 35º e 46º, os quais podem ser atribuídos ao cristalino de RuO_2 com estrutura tetragonal (P42/mnm) e cristalinos de Ru puro com estrutura hexagonal (HCP) (P63/mmc), respectivamente. De acordo com o diagrama de fases do PdRu (50:50), pode ocorrer uma mistura de fases: liga de PdRu (FCC) + Ru isolado (HCP). Wu e colaboradores[51] confirmam a dificuldade de controlar a forma do catalisador de PdRu, porque Ru é insolúvel em Pd em temperaturas abaixo de 773 K. Além disso, Pd e Ru possuem estruturas diferentes e o potencial redox do par Pd(II)/Pd(0) é muito mais positivo que para Ru(III)/Ru(0) (0,95 vs 0,62 V), o qual favorece a redução rápida de Pd na mistura destes metais. $Pd_{61}Sn_{39}$/C mostraram picos que podem ser atribuídos a fase de Pd_2Sn[118], o qual é o principal componente do mineral Paolovita com geometria ortorrômbica (Pnma), cuja composição está entre 32 - 42% para Sn e 58 – 68% de Pd[60,118-119]. A facilidade de formação desta fase explica a dificuldade de obtenção da razão 50:50 para o catalisador de PdSn/C. Para obter a liga Pd_2Sn por métodos convencionais é necessário o uso de altas temperaturas (250 - 290 ºC)[60]. O método

de MO facilitou a preparação de Pd_2Sn, além disso, é um método rápido comparado a outros da literatura[60].

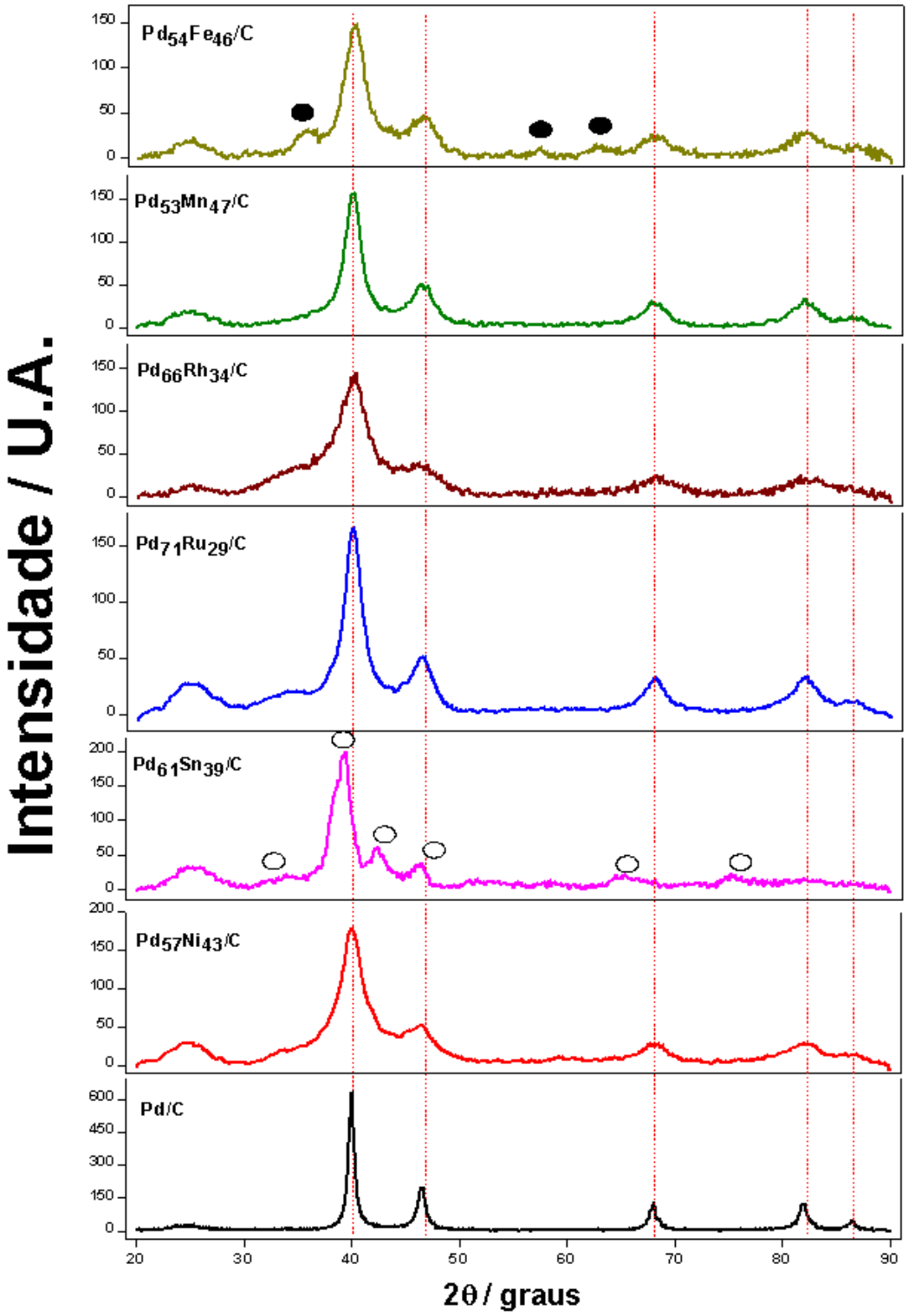


Figura 25. Padrões de DRX para os catalisadores PdM/C; (----) valores de 2θ para Pd puro, (●) fase de Fe_2O_3, (○) fase de Pd_2Sn, (☆) fase de RuO_2, e (▼) fase de Ru (HCP).

A Tabela 19 lista os parâmetros de rede e tamanho de cristalito para os catalisadores a base de Pd. Os parâmetros de rede dos catalisadores binários de Pd são maiores que do Pd puro (a_{Pd}=3,89019 Å) encontrado na literatura[75], o que evidencia a presença de espécies metálicas e oxigenadas nos catalisadores, pois não encontrou-se uma relação clara entre o tamanho do raio atômico do segundo metal com o do Pd, que justificasse esses dados. Os catalisadores possuem tamanho de cristalito médio de 3,0 a 7,0 nm, independentemente do plano de referência.

Tabela 19. Parâmetro de rede e tamanho de cristalito/partícula para os catalisadores PdM/C

Catalisador	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho de cristalito / nm	Tamanho de partícula / nm
		a / Å	b / Å	c / Å		
Pd/C	Pd	3,8968	-----	-----	6,87	4,16
$Pd_{63}Sn_{37}$/C	Pd	3,9452	-----	-----	4,93	-----
	Pd_2Sn	5,8710	4,4807	9,2119	4,32[b]	
$Pd_{54}Fe_{46}$/C	Pd	3,8931	-----	-----	3,12	4,82
$Pd_{53}Mn_{47}$/C	Pd	3,8939	-----	-----	4,90	3,81
$Pd_{57}Ni_{43}$/C	Pd	3,8925	-----	-----	3,11	-----
$Pd_{71}Ru_{29}$/C	Pd	3,8942	-----	-----	3,85	-----
$Pd_{66}Rh_{34}$/C	Pd	3,9240	-----	-----	4,42	-----

[b] Considerando o plano (0 2 0)

A Figura 26 mostra as imagens representativas de MET e histogramas obtidos para os catalisadores $Pd_{61}Sn_{39}$/C, $Pd_{54}Fe_{46}$/C e $Pd_{53}Mn_{47}$/C realizados em parceria com a Universidade de Poitier na França. O catalisador Pd/C apresentou a fase metálica em duas formas: clusters de partículas com diâmetro em torno de 10 a algumas centenas de nanômetros, e partículas com diâmetros entre 3 e 40 nm. A fase metálica e o tamanho de partícula estão distribuídos heterogeneamente na superfície do carbono e o tamanho médio das partículas é 4,2 nm (Figura 26A). Os metais no catalisador $Pd_{53}Mn_{47}$/C estão distribuídos de duas formas: partículas de Pd puro com diâmetro entre 2 a 4 nm e MnO_2 na forma de bastão. As partículas de Pd aparecem sobre a superfície do carbono e também sobre os bastões de MnO_2; o tamanho de partícula médio é 3,8 nm (Figura 26B). O catalisador $Pd_{54}Fe_{46}$/C também apresenta estrutura de duas formas distintas: esferas de Pd com diâmetro entre 2 a 4 nm, e

clusters constituídos principalmente de FeO_3 com diâmetro de 4 a 10 nm. Ambos os metais também podem ser encontrados no mesmo cluster, a fase metálica está bem distribuída na superfície do carbono, o tamanho médio das partículas é de 4,8 nm (Figura 26C). A fase metálica de $Pd_{63}Sn_{37}/C$ está distribuída em grandes clusters policristalinos variando de dez a centenas de nanômetros, além disso, algumas partículas dispersas de Sn podem ser encontradas na superfície do carbono (Figura 26D). A grande quantidade de aglomerados não permitiu obter a distribuição do tamanho de partícula médio deste material.

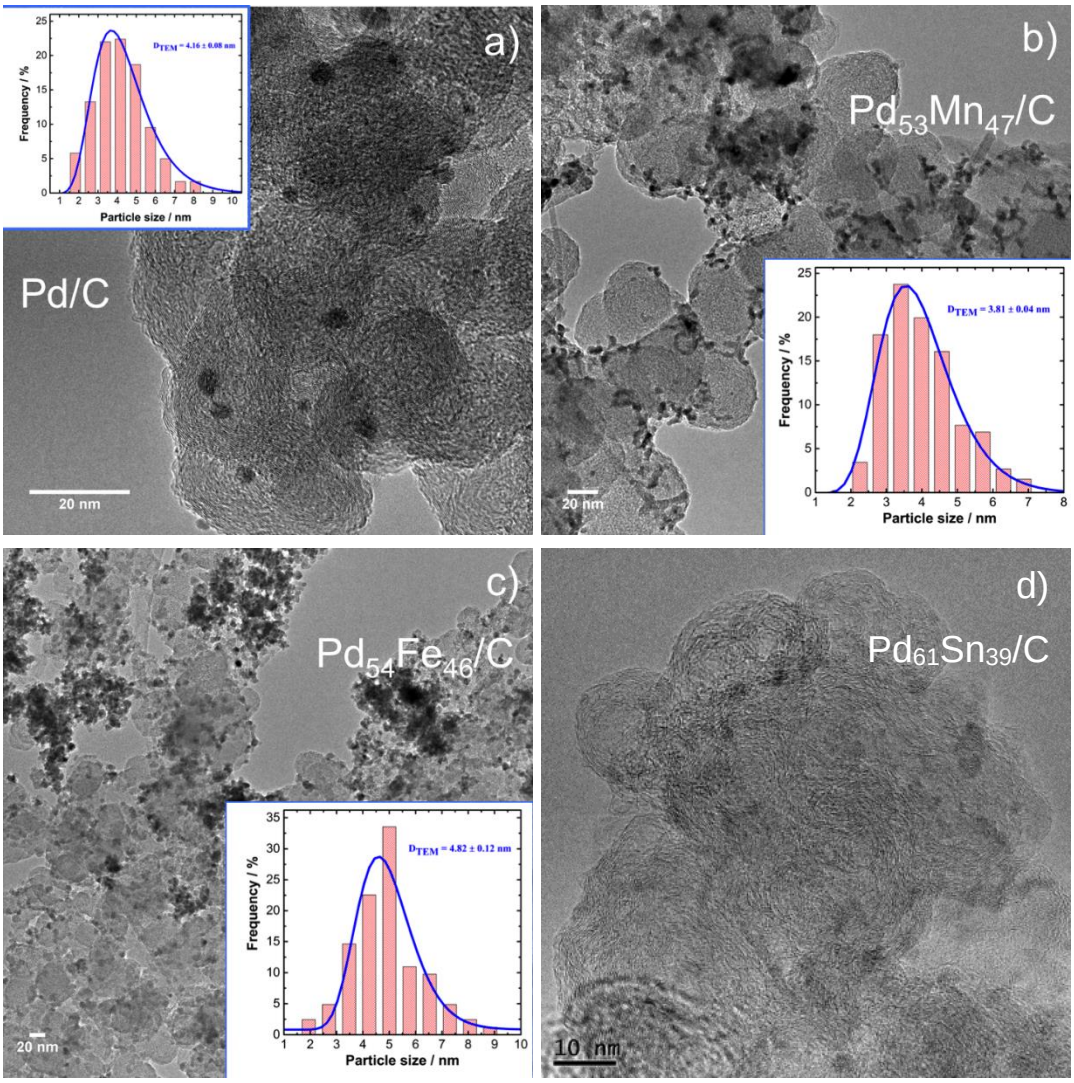


Figura 26. Imagens de MET representativas para os catalisadores **(A)** Pd/C, **(B)** $Pd_{53}Mn_{47}/C$, **(C)** $Pd_{54}Fe_{46}/C$ e **(D)** $Pd_{61}Sn_{39}/C$. Inset: histogramas representativos da distribuição do tamanho de partícula[120].

O tamanho das partículas e de cristalito para todos os catalisadores preparados nesse trabalho (a base de Pd e Pt) tem diâmetro médio entre 2 a 7 nm, o que torna isso uma característica do material preparado através do método de micro-ondas[68]. Portanto, os catalisadores apresentam duas propriedades importantes na síntese de nanopartículas: alta homogeneidade e boa distribuição.

4.2.3. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pd na ausência de álcoois

A Figura 27 ilustra os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos para todos os catalisadores de Pd em eletrólito suporte ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}). Todos os catalisadores apresentaram picos característicos de reações na superfície de Pd em meio alcalino[121]: picos na região entre – 1,0 a – 0,7 V vs Hg/HgO podem ser atribuídos para a oxidação de hidrogênio adsorvido nos sítios de Pd (Equação 25); picos na região entre – 0,7 a – 0,2 V vs Hg/HgO são devido a adsorção de OH^- na superfície de Pd (Equação 26); picos na região acima de – 0,2 V vs Hg/HgO correspondem a formação de Pd – O na superfície (Equação 27 e Equação 28). Durante a varredura no sentido negativo, o pico com máximo em – 0,2 V vs Hg/HgO refere-se a redução de óxido de Pd(II) (Equação 29)[121].

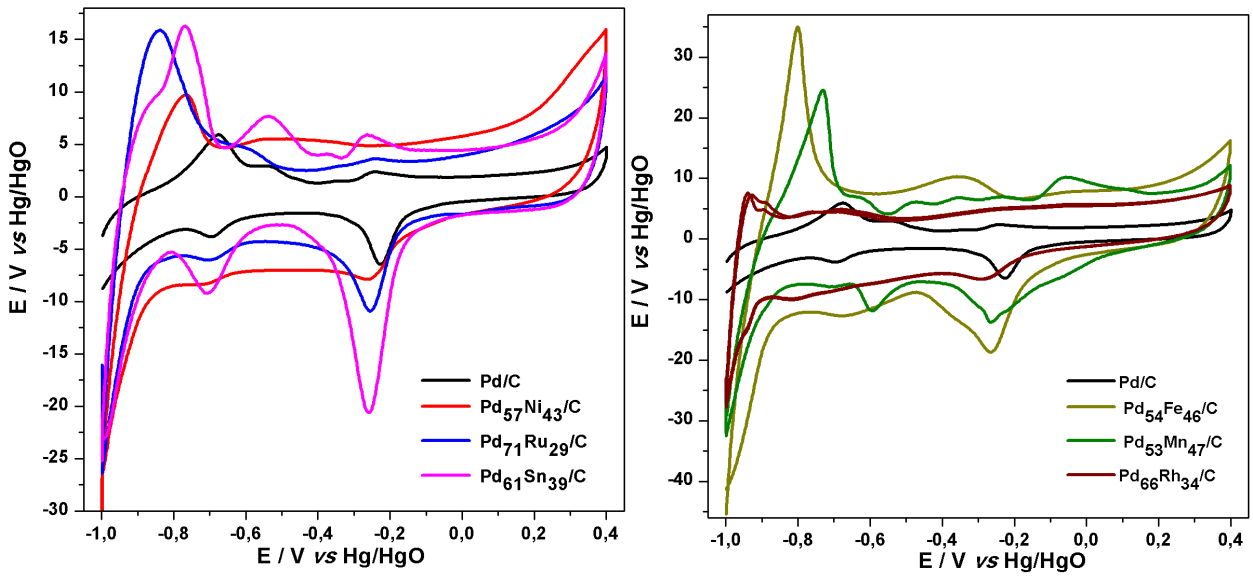


Figura 27. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, ν=10 mV s^{-1}).

Equação 25 $Pd - H_{abs/ads} + OH^- \rightarrow Pd + H_2O + e^-$

Equação 26 $Pd + OH^- \rightarrow Pd - OH_{ads} + e^-$

Equação 27 $Pd - OH_{ads} + OH^- \rightarrow Pd - O + H_2O + e^-$

Equação 28 $Pd - OH_{ads} + Pd - OH_{ads} \rightarrow Pd - O + H_2O$

Equação 29 $Pd - O + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Pd + 2\ OH^-$

Os VC dos catalisadores a base de Pd contendo Fe, Ni, Sn, Ru, e Mn mostram picos e ombros na região compreendida entre – 0,7 a – 0,2 V vs Hg/HgO característicos da formação e transição destes metais em hidróxidos e óxidos[122]. O catalisador $Pd_{53}Mn_{47}/C$ apresentou cinco picos com máximo em – 0,63, - 0,48, - 0,35, - 0,22, e – 0,06 V vs Hg/HgO; $Pd_{54}Fe_{46}/C$ um pico em – 0,35 V vs Hg/HgO; $Pd_{61}Sn_{39}/C$ três picos em – 0,54, - 0,37, - 0,27 V vs Hg/HgO; e $Pd_{71}Ru_{29}/C$ e $Pd_{57}Ni_{43}/C$ exibem ombros, respectivamente, em – 0,24 e – 0,54 V vs Hg/HgO. Para o catalisador $Pd_{66}Rh_{34}/C$ não observamos nitidamente esses picos, pois pode ter ocorrido sobreposição de Pd no Rh. Zhao e colaboradores[59] observaram picos característicos das reações redox (Equação 30 a Equação 32) quando estudaram o catalisador de Pd-Mn_3O_4/MWCNTs preparado pelo método de impregnação em meio alcalino, ou seja, picos semelhantes ao catalisador de $Pd_{53}Mn_{47}/C$. Nos resultados de MET observou-se a formação de partículas de MnO_2, não identificadas por DRX, outras espécies de Mn como Mn_3O_4, MnO, Mn_2O_3 podem estar presentes, pois estudos de XANES realizados por Lima e colaboradores[123] concluíram que no caso de dióxido de manganês, sua composição nunca corresponde estritamente a MnO_2, devido a desvios estequiométricos, pode conter íons manganês com baixa valência juntamente com Mn(IV). Os autores realizaram estudos de voltametria e observaram picos de conversão de óxidos nas mesmas regiões que as observadas por nós e acreditam que se referem as Equação 33 e Equação 34[123]. Em meio alcalino, $Pd_{54}Fe_{46}/C$ apresentou o mesmo comportamento voltamétrico relatado para Fe e óxido de Fe contendo nanopartículas de Pd[57]. Todavia, o catalisador de $Pd_{57}Ni_{43}/C$ não apresentou pico característico da oxidação – redução de $Ni(OH)_2$ – NiOOH na região de 0,2 – 0,4 V vs Hg/HgO[61].

Equação 30 $Mn_3O_4.2\ H_2O + OH^- \leftrightarrow 2\ MnOOH + Mn(OH)_3 + e^-$

Equação 31 $2\ (2\ MnOOH + Mn(OH)_3) + 3\ OH^- \leftrightarrow (6\ MnO_2).5\ H_2O + 3\ H^+ + 6\ e^-$

Equação 32 $Mn_3O_4.2\ H_2O + 2\ H^+ + 2e^- \leftrightarrow 3\ Mn(OH)_2$

Equação 33 $2MnO + 2OH \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O + 2e^-$

Equação 34 $Mn_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2MnO_2 + H_2O + 2e^-$

A Tabela 20 apresenta os valores da área superficial experimental, obtida através da carga relativa de redução de PdO (pico com máximo em – 0,2 V vs Hg/HgO) dos catalisadores a base de Pd em meio alcalino. Catalisadores contendo uma alta quantidade de Pd ($Pd_{71}Ru_{29}$/C, $Pd_{61}Sn_{39}$/C, $Pd_{66}Rh_{34}$/C) apresentaram uma carga voltamétrica menor (Figura 27). Empregou-se o valor padrão de 424 μC cm^{-2} para a densidade de carga associada à redução de uma monocamada de PdO[124]. Com a adição do segundo metal no Pd/C ocorreu um aumento da área superficial experimental, exceto, para o catalisador na presença de Rh. $Pd_{61}Sn_{39}$/C foi o catalisador com maior área superficial quando se adota este parâmetro.

Tabela 20. Área superficial experimental para os catalisadores PdM/C obtido em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1})

Catalisador	Área superficial experimental / m^2 g_{Pd}^-
Pd/C	13,49
$Pd_{61}Sn_{39}$/C	67,47
$Pd_{71}Ru_{29}$/C	25,08
$Pd_{54}Fe_{46}$/C	47,32
$Pd_{57}Ni_{43}$/C	17,95
$Pd_{53}Mn_{47}$/C	35,74
$Pd_{66}Rh_{34}$/C	7,50

4.2.4. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pd na presença de etanol

A Figura 28 mostra os resultados para os catalisadores a base de Pd para a eletro-oxidação de etanol (1,0 mol L^{-1}) em meio alcalino. Em baixos potenciais, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio foi suprimida, pois ocorreu adsorção de moléculas de etanol (Equação 35). Os picos na varredura no sentido positivo são característicos de oxidação de etanol (Equação 36), alguns intermediários ficam

adsorvidos na superfície e envenenam o catalisador. Já os picos positivos na varredura no sentido negativo, de maneira análoga ao descrito para catalisadores de Pt, se referem a re-oxidação de etanol e intermediários (Equação 37 e Equação 38) nos sítios catalíticos ocupados com Pd-O que foram reativados[121].

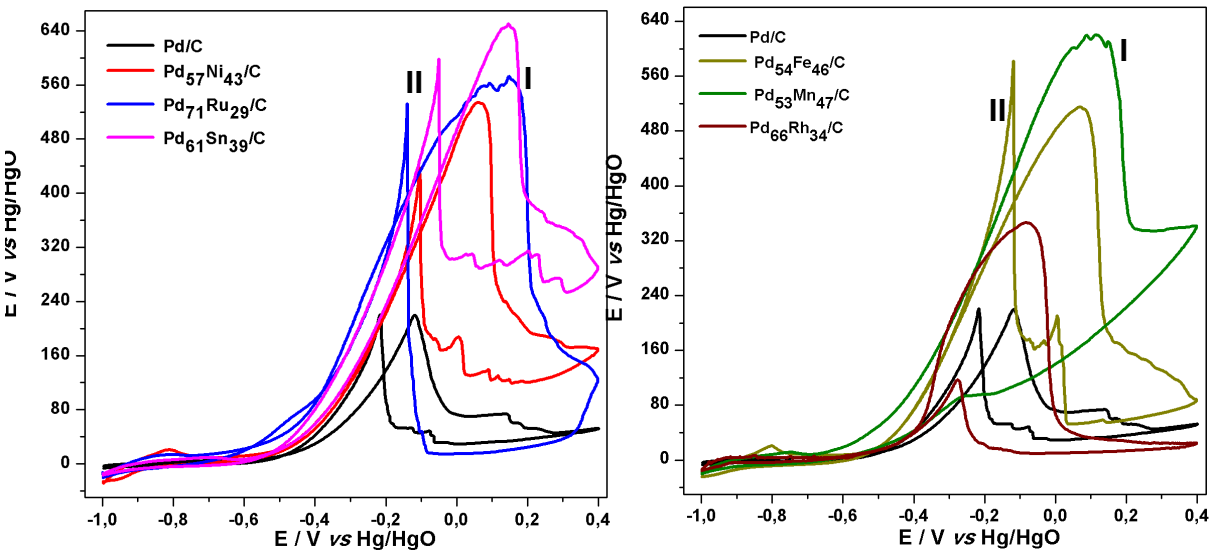


Figura 28. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}).

Equação 35 $Pd + CH_3CH_2OH \rightarrow Pd\text{-}(CH_3CH_2OH)_{ads}$

Equação 36 $Pd\text{-}(CH_3CH_2OH)_{ads} + 3\ OH^- \rightarrow Pd\text{-}(CH_3CO)_{ads} + 3\ H_2O + 3\ e^-$

Equação 37 $Pd\text{-}(CH_3CO)_{ads} + Pd\text{-}OH_{ads} \rightarrow Pd\text{-}CH_3COOH + Pd$

Equação 38 $Pd\text{-}CH_3COOH + OH^- \rightarrow Pd + CH_3COO^- + H_2O$

Os potenciais de início de oxidação de etanol (Tabela 21) se deslocaram para valores mais negativos com a adição do segundo metal no Pd/C, exceto para o catalisador na presença de Rh. O catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$ apresentou os menores valores para o início da oxidação de etanol (~ - 0,7 V vs Hg/HgO), 100 mV a menos que os demais. Comparando os VC para oxidação de etanol em catalisadores binários de Pt e Pd (Figura 9 e Figura 28), observa-se uma vantagem expressiva nos valores de corrente com a troca da Pt por Pd. Nota-se que as correntes são maiores nos catalisadores binários de Pd. Já os potenciais de início de oxidação de etanol para os catalisadores de Pd ocorrem em valores maiores quando comparados com composição similar aos catalisadores de Pt.

Tabela 21. Parâmetros eletroquímicos para a oxidação de etanol em meio alcalino pelos catalisadores PdM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1})

Catalisador	$E_{i.o.}$ / V vs Hg/HgO	Atividade mássica* / mA mg_{Pd}^{-1}			Atividade geométrica / mA cm^{-2}			Atividade Intrínseca / mA cm^{-2}		
		30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Pd/C	- 0,392	38	26	20	13	9	7	0,29	0,19	0,15
$Pd_{61}Sn_{39}$/C	- 0,596	192	178	168	62	57	55	0,28	0,26	0,25
$Pd_{71}Ru_{29}$/C	- 0,690	143	128	119	47	41	38	0,57	0,51	0,47
$Pd_{54}Fe_{46}$/C	- 0,568	192	169	160	62	55	51	0,41	0,36	0,34
$Pd_{57}Ni_{43}$/C	- 0,577	116	103	96	37	33	32	0,65	0,57	0,53
$Pd_{53}Mn_{47}$/C	- 0,659	89	89	84	29	29	27	0,25	0,25	0,24
$Pd_{66}Rh_{34}$/C	– 0,376	16	14	12	6	5	4	0,21	0,19	0,16

* E_{aplic} = - 0,2 V vs Hg/HgO

A Figura 29 demonstra as curvas cronoamperometricas para os catalisadores binários de Pd para oxidação de etanol com potencial aplicado de - 0,2 V vs Hg/HgO. As curvas apresentam as mesmas características que durante a oxidação de etanol nos catalisadores de Pt. Os catalisadores na presença de Sn, Ru e Fe tiveram uma queda menos abrupta, ou seja, queda mais gradativa em função do tempo do experimento. Isso é um indício que são menos susceptíveis ao envenenamento, ou seja, maior capacidade de renovação dos sítios catalíticos. As atividades catalíticas (Tabela 21) apresentaram a seguinte ordem: $Pd_{61}Sn_{39}$/C ~ $Pd_{54}Fe_{46}$/C > $Pd_{71}Ru_{29}$/C > $Pd_{57}Ni_{43}$/C > $Pd_{53}Mn_{47}$/C >> Pd/C > $Pd_{66}Rh_{34}$/C. Assim, $Pd_{63}Sn_{37}$/C foi o melhor catalisador para oxidação de etanol em meio alcalino dentre os catalisadores a base de Pd. Notou-se também que após 30 minutos de aplicação de potencial, o catalisador $Pd_{63}Sn_{37}$/C ainda apresentava os maiores valores de atividade catalítica, ou seja, maior estabilidade em relação ao demais. A comparação direta dos catalisadores de Pd e Pt fica prejudicada uma vez que houve diferenças nos potenciais de início de oxidação de etanol (- 0,2 V para Pd e - 0,4 V para Pt). Mas de uma maneira geral, os valores de atividades para oxidação de etanol para o conjunto de catalisadores de Pd são até 8 vezes maiores que para os catalisadores a base de Pt. No entanto, a introdução de Sn, independente do metal nobre investigado (Pt ou Pd), apresenta os

melhores resultados de atividade catalítica. Esses resultados comprovam que para oxidação de etanol independente do meio (ácido [45,90] ou alcalino) a introdução de Sn atua de forma positiva.

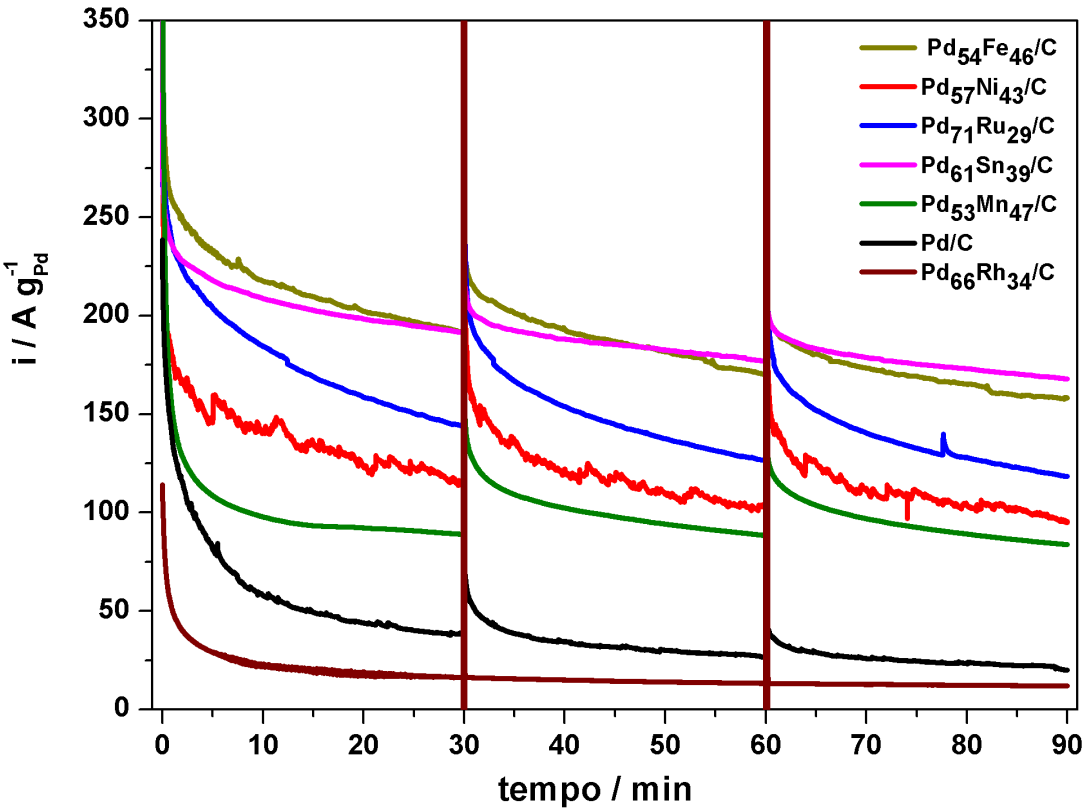


Figura 29. Curvas de corrente vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $E_{aplic.}$=-0,2 V vs Hg/HgO).

De acordo com a literatura, a oxidação catalítica está relacionada com a estrutura do catalisador, e isto pode ser comprovada pelos resultados obtidos para a oxidação de etanol. Du e colaboradores[34] afirmam que o maior grau de liga muda a estrutura eletrônica do Pd, porque ocorre retro-doação de elétrons dos átomos de Sn para o Pd (efeito eletrônico). Além disso, as espécies de Sn e SnO_x favorecem a forte interação dos grupos hidroxilas (OH_{ads}) com as moléculas de etanol adsorvidas no Pd (efeito bifuncional). Portanto, os efeitos eletrônicos e bifuncionais são os responsáveis por esse comportamento no catalisador $Pd_{61}Sn_{39}$/C. Tarasevich e colaboradores[46] propuseram estas mesmas hipóteses da atuação do Sn para os catalisadores a base de Pt. Zhang e colaboradores[57] prepararam várias razões de catalisadores nanoporosos de PdFe para oxidação de metanol e etanol. Eles concluíram que

durante a síntese ocorre formação da liga de PdFe e de fases isoladas de óxido de Fe, que melhoram a oxidação do combustível. Além disso, o fato do Pd e Fe terem uma diferença de eletronegatividade considerável (Pd = 2,20 e Fe = 1,83) contribui para intensificar o efeito eletrônico [80]. Quanto maior a densidade de elétrons na banda d do Pd, devido à transferência de elétrons dos átomos de Fe, mais fraca será a ligação Pd – $CH_3CH_2OH_{ads}$, aumentando a velocidade da oxidação da espécie orgânica. A presença da fase Fe_3O_4 também auxilia na adsorção de espécies OH^-, facilitando a oxidação de etanol.

A composição $Pd_{54}Fe_{46}$/C apresenta valores de atividade catalítica para oxidação de etanol próximos ao $Pd_{61}Sn_{39}$/C seguida de $Pd_{71}Ru_{29}$/C. Os bons resultados de atividades catalíticas destes catalisadores se deve, provavelmente, porque possuem fases que adsorvem OH^- facilmente, favorecendo o efeito bifuncional. Shen e Xu[125] afirmaram que a presença de óxidos (NiO and Mn_3O_4) nos catalisadores de Pd/C melhoram a cinética de oxidação do etanol. Entretanto, os VC para o catalisador de $Pd_{57}Ni_{43}$/C não evidenciou a formação de $Ni(OH)_2$ corroborando para a baixa atividade catalítica deste catalisador. De acordo com a literatura, a existência dessas espécies na superfície do catalisador favorecem a oxidação de combustíveis[61-62,126]. O eletrodo de Pd–NiO/C com proporção de Pd de 0,30 mg cm^{-2} em 1,0 mol L^{-1} etanol + 1,0 mol L^{-1} KOH apresentam potencial de início de oxidação perto de – 0,5 V vs Hg/HgO[125] próximo do catalisador $Pd_{57}Ni_{43}$/C relatado nesta tese. Todos os catalisadores a base de Pd, preparados aqui, tem o potencial de início de oxidação menor que os relatados para nanocompositos de Pd, PdSn/MWCNT and PdNi/MWCNT[52]. Bambagioni e colaboradores[49] observaram o deslocamento do potencial de início de oxidação de 100 mV para valores menores que os encontrados aqui para os eletrocatalisadores de Pd suportados em nanotubos (MWCNT). Cui e colaboradores[127] observaram o mesmo deslocamento do potencial de início de oxidação para o catalisador Pd-Mn_3O_4/CNTs.

Três tipos de atividades catalíticas foram calculadas a partir das curvas cronoamperométricas (Tabela 21). Atividade intrínseca relaciona corrente por área superficial real ativa, no caso específico foi utilizada o pico de redução do PdO para normalização (Tabela 20); atividade geométrica que é obtida pela relação da corrente pela área geométrica (área = 0,07 cm^2), e atividade catalítica mássica que é a razão da corrente pela massa de Pd depositada (22,62 µg). Embora esses parâmetros envolvam várias variáveis que dependem da precisão da determinação correta de

uma determinada área, da massa depositada; a escolha depende de como será a utilização dos catalisadores. Por exemplo, para fins comerciais é utilizada a atividade mássica, já para fins acadêmicos, a atividade intrínseca ou geométrica são parâmetros que descrevem melhor as interações entre os diferentes catalisadores. Assim encontrou-se a seguinte ordem para cada tipo de atividade:

Atividade Mássica

$Pd_{61}Sn_{39}/C$ ~ $Pd_{54}Fe_{46}/C$ > $Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{57}Ni_{43}/C$ > $Pd_{53}Mn_{47}/C$ >> Pd/C >> $Pd_{66}Rh_{34}/C$

Atividade Geométrica

$Pd_{61}Sn_{39}/C$ > $Pd_{54}Fe_{46}/C$ > $Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{57}Ni_{43}/C$ > $Pd_{53}Mn_{47}/C$ >> Pd/C >> $Pd_{66}Rh_{34}/C$

Atividade Intrínseca

$Pd_{57}Ni_{43}/C$ > $Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{54}Fe_{46}/C$ > $Pd_{61}Sn_{39}/C$ ~ $Pd_{53}Mn_{47}/C$ > $Pd_{66}Rh_{34}/C$ > Pd/C

Observa-se, a mesma ordem para as atividades mássica e geométrica, e diferente para a atividade intrínseca. O que confirma que a área superficial experimental alterou o desempenho da atividade, pois o catalisador $Pd_{57}Ni_{43}/C$ apresentou os maiores valores para a atividade intrínseca.

Os valores de atividades (Tabela 21) são maiores ou na mesma ordem de magnitude que os encontrados na literatura. Por exemplo, Mehta e colaboradores[34] obtiveram para o catalisador $Pd_{86}Sn_{14}/C$ densidades de corrente de 68,7 mA cm^{-2} para oxidação de etanol (0,5 mol L^{-1} KOH + 0,5 mol L^{-1}), vale lembrar que o potencial aplicado é 100 mV maior (– 0,1 V vs Hg/HgO) do que empregado nesse trabalho. Cui e colaboradores[127] obtiveram valores de densidade mássica de corrente de ~ 70 mA mg_{Pd}^{-1} para o catalisador Pd-Mn_3O_4/CNCs (0,1 mol L^{-1} KOH + 1 mol L^{-1}) com potencial aplicado de - 0,1 V vs ECS. Ma e colaboradores[128] prepararam diversas proporções dos catalisadores de PdRu/C para oxidação de etanol em meio alcalino, e concluíram que a melhor composição é a Pd_3Ru/C, pois o potencial de início de oxidação de etanol encontrado é ~ – 0,8 V vs Hg/HgO e a atividade catalítica com aplicação de ~ – 0,5 V vs Hg/HgO é de 120 mA mg_{Pd}^{-1} (1,0 mol L^{-1} NaOH + 1,0 mol L^{-1} etanol), os autores atribuíram a melhora frente ao catalisador de Pd/C devido a (1) formação de RuOxHy a baixo potenciais e (2) fraca adsorção de CO na superfície do Pd_3Ru/C. Esses valores estão muito próximos aos encontrados para o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$.

Curvas cronopotenciométricas (Figura 30) também foram realizadas nas mesmas condições já citadas para os catalisadores de Pt. Nas primeiras 10 horas de

experimento o potencial de eletro-oxidação de etanol aumentou, à medida que o etanol era oxidado ocorreu o envenenamento dos sítios catalíticos, e consequentemente, mais energia era necessária para oxidação das moléculas adsorvidas dos sítios catalíticos, e assim o potencial de oxidação aumentou. Não foi observado comportamento oscilatório para os catalisadores de Pd durante a eletro-oxidação de etanol. O catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$ apresentou o menor potencial de eletro-oxidação de etanol (~ - 0,5 V vs Hg/HgO) após as 60 horas de experimento. Os catalisadores de Pd na presença de Sn, Ru e Fe apresentaram, após 60 h, potenciais de oxidação de etanol, em média, 200 mV maiores em relação aos potenciais de início de oxidação (Tabela 21).

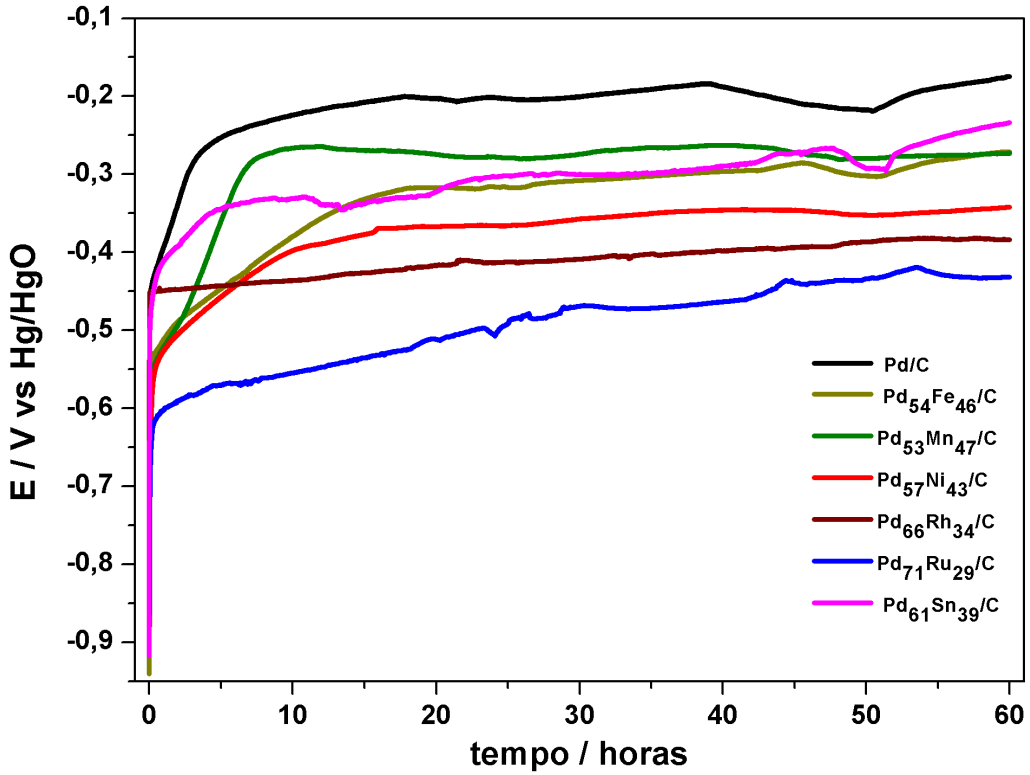


Figura 30. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de etanol ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $j_{aplic.}$= 3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$= 2 mg_{Pd} cm^{-2}).

Antes e depois das CP voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte foram realizados em três momentos diferentes como já citado anteriormente (Figura 31). Mais uma vez os VC após as CP (linha vermelha) apresentaram características de oxidação das espécies que estavam adsorvidas na superfície do catalisador. Para

alguns catalisadores (Fe, Ni, Mn e Sn) observamos uma melhor definição do pico de redução de Pd-O. Na presença de Sn, adicionalmente, observou-se o deslocamento desse pico para potenciais mais positivos após a oxidação de etanol e/ou intermediários adsorvidos na superfície do eletrodo. Podemos afirmar também que os catalisadores na presença de Ni e Sn não apresentaram modificações na sua estrutura após as CP.

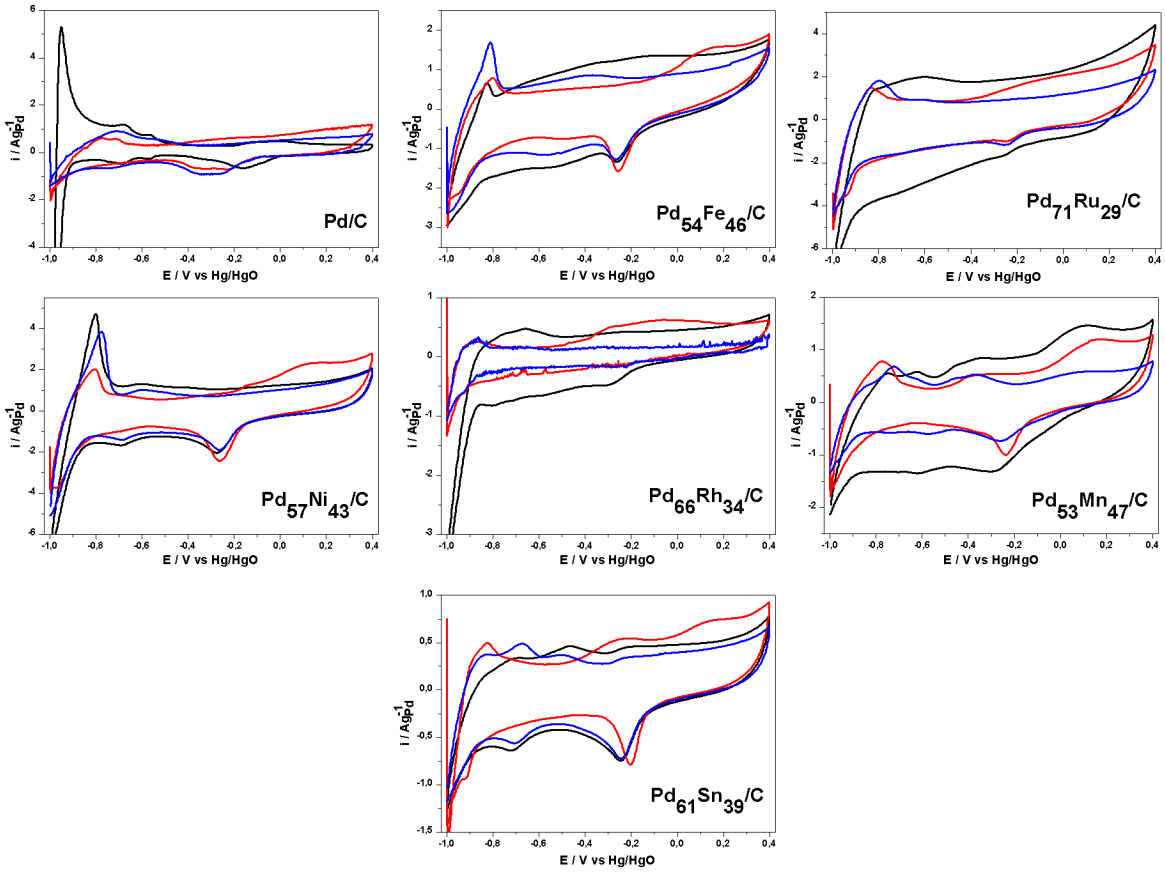


Figura 31. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul: depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}).

Os catalisadores $Pd_{61}Sn_{39}$/C, $Pd_{54}Fe_{46}$/C e $Pd_{71}Ru_{29}$/C apresentaram os melhores resultados eletroquímicos para oxidação de etanol em meio alcalino entre os catalisadores a base de Pd. Por isso, foram selecionados, juntamente com o catalisador Pd/C, para análise dos produtos formados durante a oxidação de etanol

sob potencial constante de 0,7 V vs ERH (- 0,4 V vs Hg/HgO) por 4 horas de eletrólises (mesmas condições que os catalisadores de Pt). Os produtos majoritários formados durante as eletrólises de oxidação de etanol por catalisadores de Pd, assim como para os catalisadores de Pt, foram acetaldeído e ácido acético. Observou-se traços da presença de formação de formaldeído e ácido fórmico, entretanto, não foi possível quantificar. Diferentemente das eletrólises de oxidação de etanol por catalisadores de Pt, para os catalisadores de Pd, efetuou-se o balanço de massa que ficou acima de 98% (Tabela 22). O catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$ apresentou a maior porcentagem de conversão de etanol (3,19%).

Tabela 22. Conversão de etanol e balanço de massa (%) para os catalisadores PdM/C para oxidação de etanol

Catalisador	Conversão de etanol / %	Balanço de massa / %
Pd/C	1,48	98,91
$Pd_{61}Sn_{39}/C$	1,23	99,12
$Pd_{71}Ru_{29}/C$	3,19	98,59
$Pd_{54}Fe_{46}/C$	2,21	98,81

Nas curvas de corrente vs tempo das eletrólises de oxidação de etanol por catalisadores de Pd (Figura 32), notou-se queda da corrente a medida que a eletro-oxidação de etanol ocorria, comportamento característico do envenenamento da superfície do catalisador por intermediários formados. Entretanto, para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$ notou-se um aumento da corrente na primeira hora de eletrólise e depois uma queda gradativa, indicativo do menor envenenamento deste material. Este catalisador também apresentou maior atividade ao final das 4 horas de eletrólise. Em relação aos produtos formados (Tabela 22), esse catalisador formou mais ácido acético (4 elétrons) que acetaldeído (2 elétrons). A menor formação de acetaldeído, principal responsável pelo envenenamento da superfície do catalisador[35,46], colabora para este comportamento. A inserção de Sn e Ru no Pd favoreceu a formação de produtos mais oxidados (ácido acético), ou seja, aumentou o número de elétrons envolvidos na reação (2 elétrons para acetaldeído + 4 elétrons para ácido acético).

Diferentemente dos catalisadores de Pt, a eletro-oxidação de etanol por catalisadores de Pd ocorre preferencialmente via mecanismo C_2 (Figura 15). Estudos de DEMS e FTIR para a eletro-oxidação de etanol com catalisadores de Pd[32,128-129]

mostram que o mecanismo de oxidação de etanol está em função da concentração do eletrólito suporte, e a natureza do metal inserido. Martinez e colaboradores[32] concluíram que 1,0 mol L^{-1} de KOH oxida etanol a acetato, como produto final (mecanismo via C_2). Já em soluções de 0,1 mol L^{-1} de KOH, limita a formação de acetato e permite espécies adsorvidas de etanol a proceder a completa oxidação e produzir CO_2 pela formação de Pd-OH a altos potenciais (mecanismo C_1). Esses autores confirmam, também, a importância da presença de espécies do tipo SnO_2, pois essas providenciam espécies OH^- na superfície do catalisador, aumentando a frequência de renovação dos sítios catalíticos e favorecendo a formação de íons acetato, consequentemente, inibem a oxidação completa de etanol a CO_2.

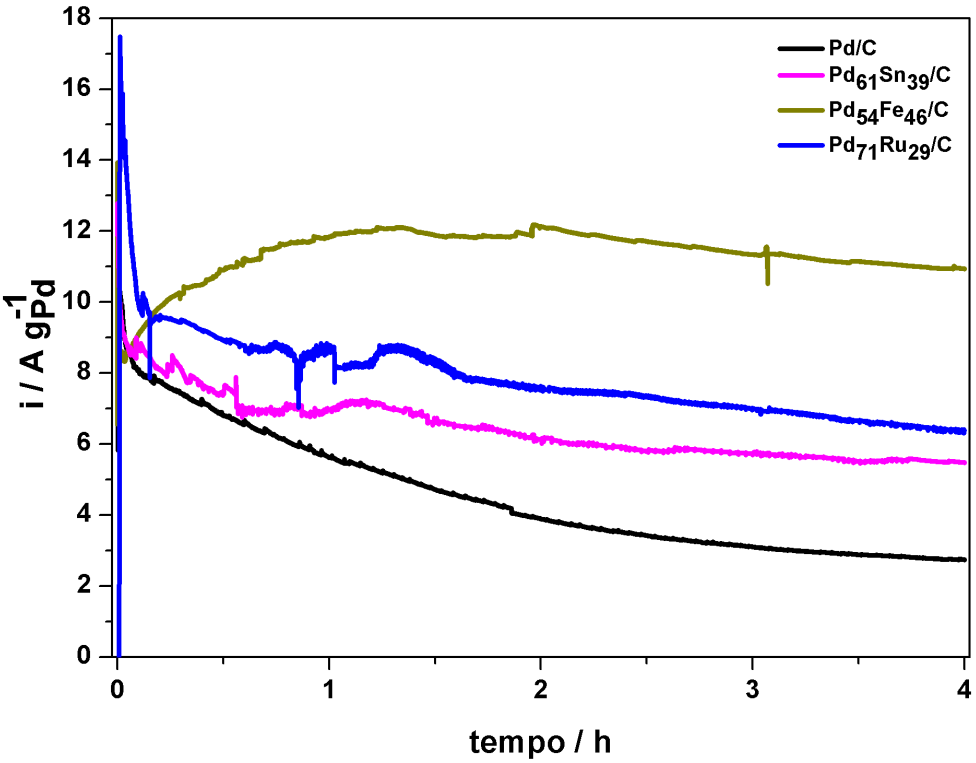


Figura 32. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de etanol em meio alcalino pelos catalisadores PdM/C ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic}=0,7 V vs ERH).

A partir das Tabela 23 a Tabela 26 verifica-se que para os catalisadores binários a quantidade de produtos formados foi superior ao catalisador de Pd/C.

Tabela 23. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador Pd/C

Tempo eletrólise / h	[Etanol] / mol/L	[Acetaldeído] / mmol/L	[Ácido Acético] / mmol/L
0	1,11	12,2	------
0,5	1,11	12,0	traços
1	1,12	12,3	1,46
2	1,09	12,1	2,06
3	1,10	11,7	2,69
4	1,10	12,1	3,36

Tabela 24. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pd_{61}Sn_{39}/C$

Tempo eletrólise / h	[Etanol] / mol/L	[Acetaldeído] / mmol/L	[Ácido Acético] / mmol/L
0	1,15	14,1	-----
0,5	1,16	13,4	0,23
1	1,13	12,2	1,36
2	1,64	12,6	3,16
3	1,14	11,1	4,45
4	1,13	11,9	4,72

Tabela 25. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$

Tempo eletrólise / h	[Etanol] / mol/L	[Acetaldeído] / mmol/L	[Ácido Acético] / mmol/L
0	1,17	14,3	------
0,5	1,16	13,5	traços
1	1,12	13,8	2,02
2	1,11	14,2	3,62
3	1,12	12,8	5,76
4	1,13	12,4	6,78

Tabela 26. Concentração de etanol e dos produtos formados durante as 4 horas de eletrólises para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$

Tempo eletrólise / h	[Etanol] / mol/L	[Acetaldeído] / mmol/L	[Ácido Acético] / mmol/L
0	1,13	12,5	------
0,5	1,13	12,4	traços
1	1,08	10,6	1,77
2	1,11	13,0	6,22
3	1,01	10,7	6,97
4	1,11	11,0	9,86

Durante a eletro-oxidação de etanol para os catalisadores de Pt, somente detectou-se a formação de ácido acético para os catalisadores PtSn/C. Já a introdução de um segundo metal no catalisador Pd/C favoreceu a formação de ácido acético, a seguinte ordem de reatividade foi observada: $Pd_{54}Fe_{46}/C$ > $Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{61}Sn_{39}/C$ > Pd/C. Em nenhuma das eletrólises realizadas detectou-se a formação de CO_2. Esses resultados confirmam que as espécies hidróxidos formadas na superfície do catalisador favorecem a formação de íons acetato, e inibem a completa oxidação de etanol a CO_2[32].

Finalizando, podemos concluir que o melhor catalisador para oxidação de etanol, dentre os catalisadores de Pd, é o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$. Pois apresentou um dos maiores valores de atividades catalíticas (160 A g_{Pd}^{-1}), além de apresentar maior quantidade de ácido acético formado (4 elétrons) frente aos demais catalisadores. Entretanto, este catalisador não apresentou o menor valor de potencial de início de oxidação, fato relacionado a termodinâmica da célula combustível. Os valores de corrente obtido e o número de elétrons envolvidos na oxidação de etanol aos produtos por ele formado, o tornam cineticamente favorável. Além disso, em relação ao custo do material, o ferro é um metal de custo bem menor que Sn e Ru.

4.2.5. Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pd na presença de glicerol

A Figura 33 ilustra os VC dos catalisadores de Pd em meio alcalino para a oxidação de glicerol (0,5 mol L^{-1}). A região de adsorção/desorção de hidrogênio

desapareceu para todos os catalisadores, exceto para $Pd_{54}Fe_{46}/C$ e $Pd_{53}Mn_{47}/C$, o qual mostraram pequenos picos nesta região, provavelmente devido ao fato que esses metais adsorvem H fortemente. Isso ficou evidente nos VC em eletrólito suporte (Figura 27). Os VC apresentaram picos na varredura no sentido positivo, característicos da oxidação de glicerol e picos de oxidação no sentido negativo atribuídos a re-oxidação do glicerol e/ou produtos formados. É importante lembrar que nessa região ocorreu a redução de PdO e reativação dos sítios ativos[109,121,130]. As Equação 39 e Equação 40 descrevem a eletro-oxidação de glicerol em Pd para meio alcalino. Estas equações explicam a importância da presença dos íons OH^- na superfície do Pd para melhorar a cinética da reação de eletro-oxidação de glicerol.

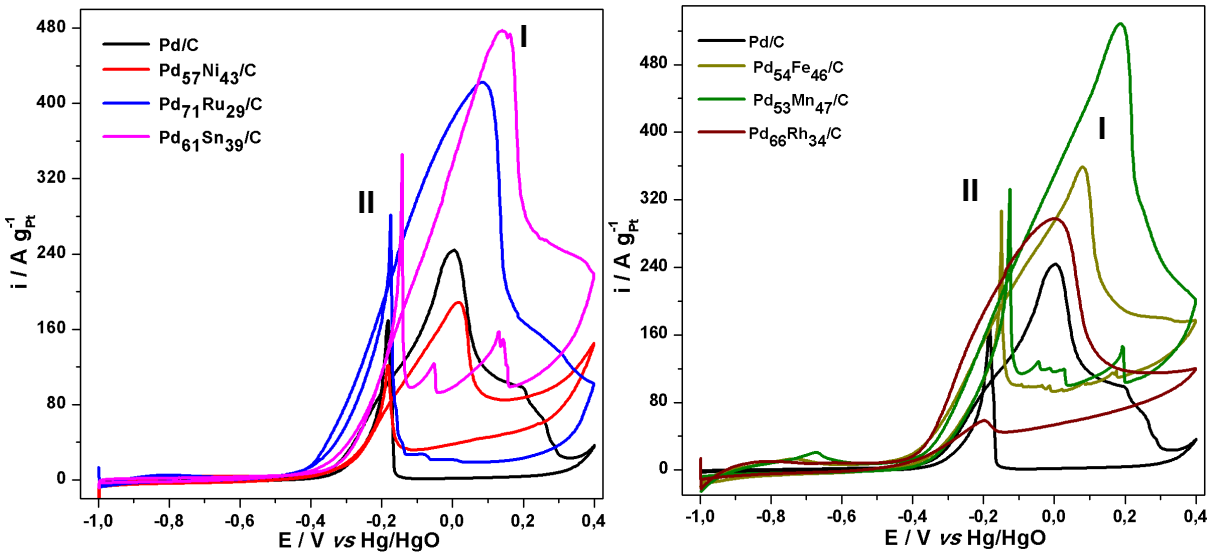


Figura 33. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mVs^{-1}).

Equação 39

$$Pd + CH_2(OH)C(OH)CH_2(OH) + 3OH^- \rightarrow Pd\text{-}(CH_2(OH)CH(OH)CO)_{ads} + 3\,H_2O + 3\,e^-$$

Equação 40

$$Pd\text{-}OH_{ads} + Pd\text{-}(CH_2(OH)CH(OH)CO)_{ads} \rightarrow CH_2(OH)CH(OH)COOH + 2\,Pd$$

A Tabela 27 apresenta os potenciais de início de oxidação de glicerol para os catalisadores de Pd. A introdução do segundo metal no catalisador Pd/C deslocou o potencial de início de oxidação para valores menores, mais que 100 mV de deslocamento, exceto quando ocorreu a introdução de Ni e Rh, deslocamento de 50

mV. Os valores de potencial de início de oxidação de glicerol para os catalisadores de Pd são menores que os descritos para catalisadores bimetálicos PdAu[109,131]. Desta forma catalisadores de PdAu apresentaram potencial de início de oxidação de glicerol perto de – 0,5 V vs Hg/HgO (0,1 mol L^{-1} glicerol + 1,0 mol L^{-1} NaOH)[109], valores próximo dos aqui apresentados. Já, Jeffery e Camara[131] apresentaram valores maiores que os nossos (– 0,11 V vs Hg/HgO) para as seguintes condições experimentais (0,1 mol L^{-1} glicerol + 0,1 mol L^{-1} KOH). Ferreira Jr e colaboradores[132] estudaram a eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino e obtiveram potencial de início de oxidação ~ - 0,6 V vs Hg/HgO (0,45 V vs ERH, 0,1 mol L^{-1} glicerol + 0,1 mol L^{-1} KOH), resultados 300 mV menor que os obtidos pelo catalisador $Pd_{66}Rh_{34}/C$, entretanto, afirmaram que Rh atua como co-catalisador promovendo a quebra da ligação C – C.

Tabela 27. Parâmetros eletroquímicos para oxidação de glicerol em meio alcalino para os catalisadores PdM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1})

Catalisador	$E_{i.o.}$ / V vs Hg/HgO	Atividade mássica* / mA mg_{Pd}^{-1}			Atividade Intrínseca / mA cm^{-2}			Atividade Geométrica / mA cm^{-2}		
		30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
Pd/C	- 0,490	37	32	27	0,27	0,24	0,20	12	10	9
$Pd_{61}Sn_{39}/C$	- 0,454	72	71	59	0,11	0,11	0,09	23	23	19
$Pd_{71}Ru_{29}/C$	- 0,491	93	91	85	0,37	0,36	0,34	30	29	28
$Pd_{54}Fe_{46}/C$	- 0,494	80	76	73	0,17	0,16	0,15	26	24	24
$Pd_{57}Ni_{43}/C$	- 0,387	39	37	35	0,22	0,21	0,20	12	11	11
$Pd_{53}Mn_{47}/C$	- 0,471	80	76	72	0,22	0,21	0,20	26	24	24
$Pd_{66}Rh_{34}/C$	- 0,377	91	78	69	1,21	1,04	0,92	29	25	22

*E_{aplic} = - 0,2 V vs Hg/HgO

As curvas de corrente vs tempo (Figura 34) para a eletro-oxidação de glicerol por catalisadores de Pd nos revelaram o mesmo comportamento já descrito anteriormente para os catalisadores de Pt. Quando o potencial é aplicado ocorre uma queda abrupta da corrente, seguida de uma queda gradativa. Observou-se uma queda menos abrupta para os catalisadores na presença de Ru. As atividades catalíticas (Tabela 27) obtidas pelas CA com potencial aplicado de – 0,2 V vs Hg/HgO, por 90 min,

mostraram que a inserção do segundo metal é benéfica. A ordem da atividade catalítica obtida é: $Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{54}Fe_{46}/C$ ~ $Pd_{53}Mn_{47}/C$ > $Pd_{66}Rh_{34}/C$ > $Pd_{61}Sn_{39}/C$ >> $Pd_{57}Ni_{43}/C$ > Pd/C. Os dois melhores catalisadores para oxidação de glicerol contém mistura de fase na sua composição: liga PdRu (FCC) + fase Ru isolado (HCP) para $Pd_{71}Ru_{29}/C$, e liga PdFe (FCC) + fases Fe_2O_3 para $Pd_{54}Fe_{46}/C$. Zhao e colaboradores[59] estudaram a oxidação de metanol em catalisadores de $PdMn_3O_4$/MWCNT e concluíram que óxido de Mn modifica a atividade catalítica. Isto explica a atividade catalítica obtida para o catalisador $Pd_{53}Mn_{47}/C$, apesar de não observamos nas análises de DRX evidencias de óxidos de Mn, as análises de MET nos forneceram indícios da presença de MnO_2, que provavelmente através dos equilíbrios das Equação 30 a Equação 32 se transformam em Mn_3O_4[123]. O catalisador de $Pd_{61}Sn_{39}/C$ apresentou a fase de Pd_2Sn que pode ter contribuído para melhorar a atividade catalítica da oxidação de glicerol. Liu e colaboradores[51] relataram resultados similares para oxidação de ácido fórmico com catalisadores de PdSn. A estabilidade dos catalisadores de Pd foi obtida através da comparação das quedas das atividades catalíticas pelas três sucessivas CA (Tabela 27). Depois de 90 min, a atividade catalítica decai somente 9% para $Pd_{71}Ru_{29}/C$, $Pd_{54}Fe_{46}/C$, e $Pd_{53}Mn_{47}/C$ indicando que esses materiais são bastante promissores para a eletro-oxidação de glicerol.

A Tabela 27 apresenta os três tipos de atividades calculadas a partir das curvas cronoamperométricas. Foi possível obter as seguintes ordens para os diferentes tipos de atividade:

<u>Atividade Mássica</u>

$Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{54}Fe_{46}/C$ ~ $Pd_{53}Mn_{47}/C$ > $Pd_{66}Rh_{34}/C$ > $Pd_{61}Sn_{39}/C$ >> $Pd_{57}Ni_{43}/C$ > Pd/C

<u>Atividade Geométrica</u>

$Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{54}Fe_{46}/C$ ~ $Pd_{53}Mn_{47}/C$ > $Pd_{66}Rh_{34}/C$ > $Pd_{61}Sn_{39}/C$ >> $Pd_{57}Ni_{43}/C$ > Pd/C

<u>Atividade Intrínseca</u>

$Pd_{66}Rh_{34}/C$ >$Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{57}Ni_{43}/C$ ~ Pd/C ~ $Pd_{53}Mn_{47}/C$ > $Pd_{54}Fe_{46}/C$ > $Pd_{61}Sn_{39}/C$

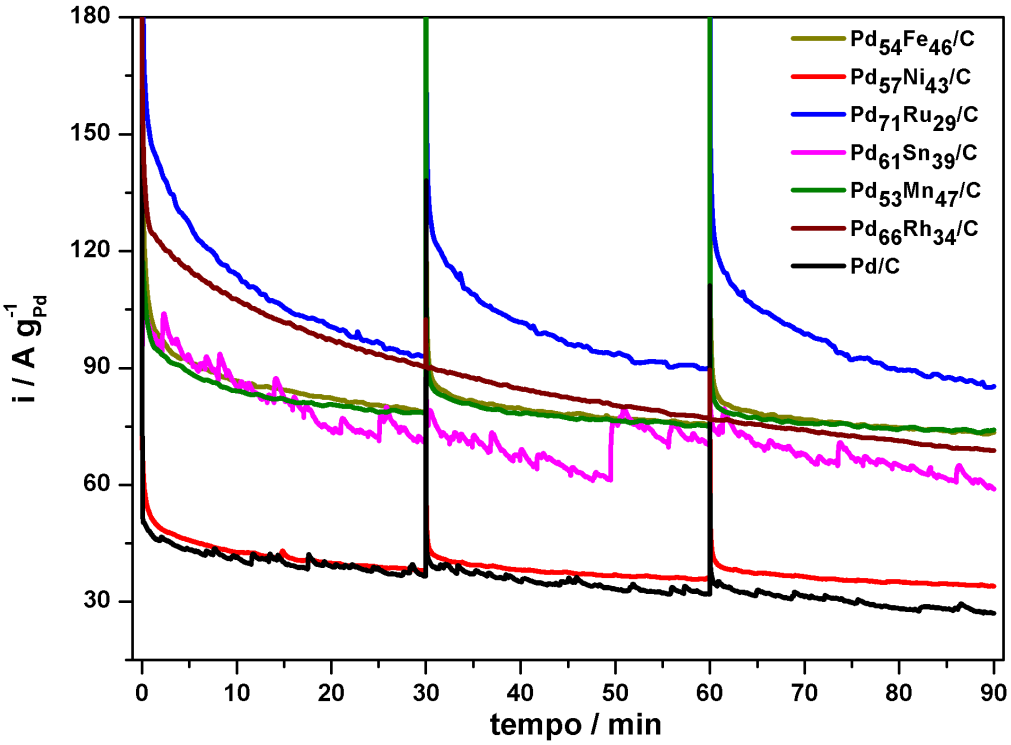


Figura 34. Curvas de corrente vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de glicerol (([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic} = - 0,2 V vs Hg/HgO).

Observa-se a mesma ordem para as atividades mássica e geométrica, o que indica que o desempenho dos catalisadores não depende da massa depositada e da área do eletrodo, isso se torna compreensível uma vez que neste estudo tomou-se o cuidado de manter fixa a quantidade de paládio nos diferentes catalisadores. Vale lembrar que o mesmo resultado foi observado para os catalisadores de Pd na presença de etanol. Em relação à atividade intrínseca observa-se uma sequência diferente, indicando mais uma vez que a área superficial real altera o desempenho dos catalisador. É importante ressaltar que independentemente do tipo de atividade escolhida o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}$/C apresentou um dos melhores resultados.

As curvas de potencial *vs.* tempo para eletro-oxidação de glicerol por catalisadores de Pd (Figura 35) nos indicaram que nas primeiras horas de experimento o potencial de oxidação de glicerol aumentou, pois à medida que o glicerol era oxidado ocorreu o envenenamento dos sítios catalíticos. Após isso cada catalisador se comportou de uma maneira diferente para renovação desses sítios catalíticos: $Pd_{57}Ni_{43}$/C e Pd/C a renovação desses sítios não foi tão eficaz, uma vez que o potencial aumentou continuamente; entretanto, mesmo com esse aumento após

60 horas o $Pd_{57}Ni_{43}/C$ apresentou potencial de oxidação de glicerol baixo (~ - 0,45 v vs Hg/HgO), já Pd/C apresentou o pior potencial (~ - 0,35 V vs Hg/HgO); $Pd_{61}Sn_{39}/C$ e $Pd_{66}Rh_{34}/C$ a renovação desses sítios foi constante, pois o potencial de oxidação se manteve a maior parte do tempo de experimento constante e próximo de - 0,40 V vs Hg/HgO; $Pd_{54}Fe_{46}/C$ no início do experimento tinha potencial de oxidação de glicerol bem alto, já na metade do experimento esse potencial sofreu uma queda, provavelmente, devido a reorganização da superfície catalítica, e manteve-se constante até o final do experimento próximo de - 0,45 v vs Hg/HgO; o $Pd_{53}Mn_{47}/C$ teve a renovação desses sítios na metade do experimento, entretanto, essa renovação não foi suficiente para manter o potencial de oxidação baixo, terminando o experimento com potencial de oxidação de glicerol ~ - 0,41 v vs Hg/HgO; $Pd_{71}Ru_{29}/C$ na metade do experimento o potencial de oxidação teve uma elevação abrupta chegando em – 0,37 V vs Hg/HgO, entretanto, logo em seguida a renovação dos sítios foi eficiente e o potencial de oxidação de glicerol se manteve próximo de – 0,47 V vs Hg/HgO, este foi o potencial de oxidação de glicerol mais baixo. É importante ressaltar que os catalisadores $Pd_{71}Ru_{29}/C$, $Pd_{54}Fe_{46}/C$ e $Pd_{53}Mn_{47}/C$ apresentaram, após 60 horas de eletro-oxidação de glicerol, potencial de oxidação de glicerol muito próximo aos potenciais de início de oxidação apresentados na Tabela 27, isso é um indicio que esses catalisadores são estáveis para oxidação de glicerol.

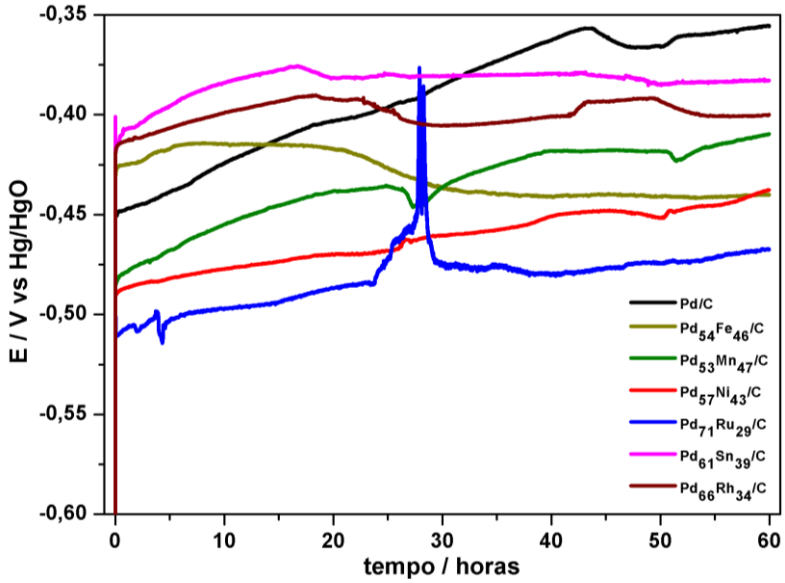


Figura 35. Curvas de potencial vs. tempo para os catalisadores PdM/C em solução alcalina de glicerol ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, $j_{aplic.}$= 3 mA cm^{-2}, $m_{dep.}$= 2 mg_{Pt} cm^{-2}).

A Figura 36 apresenta voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte em três situações diferentes das cronopotenciometrias. Para todos os catalisadores, os VC realizados antes das cronopotenciometrias (linha preta) apresentaram picos característicos de reações na superfície de Pd, porém o catalisador $Pd_{57}Ni_{43}/C$ apresentou nesse VC, tanto no sentido positivo como no sentido negativo, picos na região de 0,20 a 0,40 V vs Hg/HgO que são característicos de óxido-hidróxido de níquel[61,83]. Isso provavelmente contribuiu para que esse catalisador mantivesse a renovação dos sítios durante as cronopotenciometrias. Os VC, realizados após 60 horas de experimento (linha vermelha) apresentaram intensidade de corrente menores que as correntes dos eletrodos recém-preparados, isso porque estes perdem suas atividades. Duas hipóteses podem colaborar para isso (i) sítios catalíticos do Pd e / ou do segundo metal durante a oxidação de glicerol sofreram envenenamento, (ii) lixiviação ou erosão do catalisador durante o experimento de CP. É evidente nesses voltamogramas (linha vermelha) a presença de pico ou ombros a partir de – 0,4 V vs Hg/HgO, podemos atribuir isso a oxidação de glicerol adsorvido na superfície do catalisador ou subprodutos de oxidação entre eles (CO). Este material é eliminado da superfície do catalisador com as varreduras subsequentes, ao realizar a limpeza do eletrodo e outro VC (linha azul) observamos a reorganização dos sítios catalíticos e retorno dos voltamogramas as características dos VC iniciais (linha preta). Vale ressaltar que pequenas diferenças de carga ocorreram. Nota-se que o catalisador $Pd_{57}Ni_{43}/C$ teve o pico de óxido-hidróxido de níquel suprimido após a cronopotenciometria.

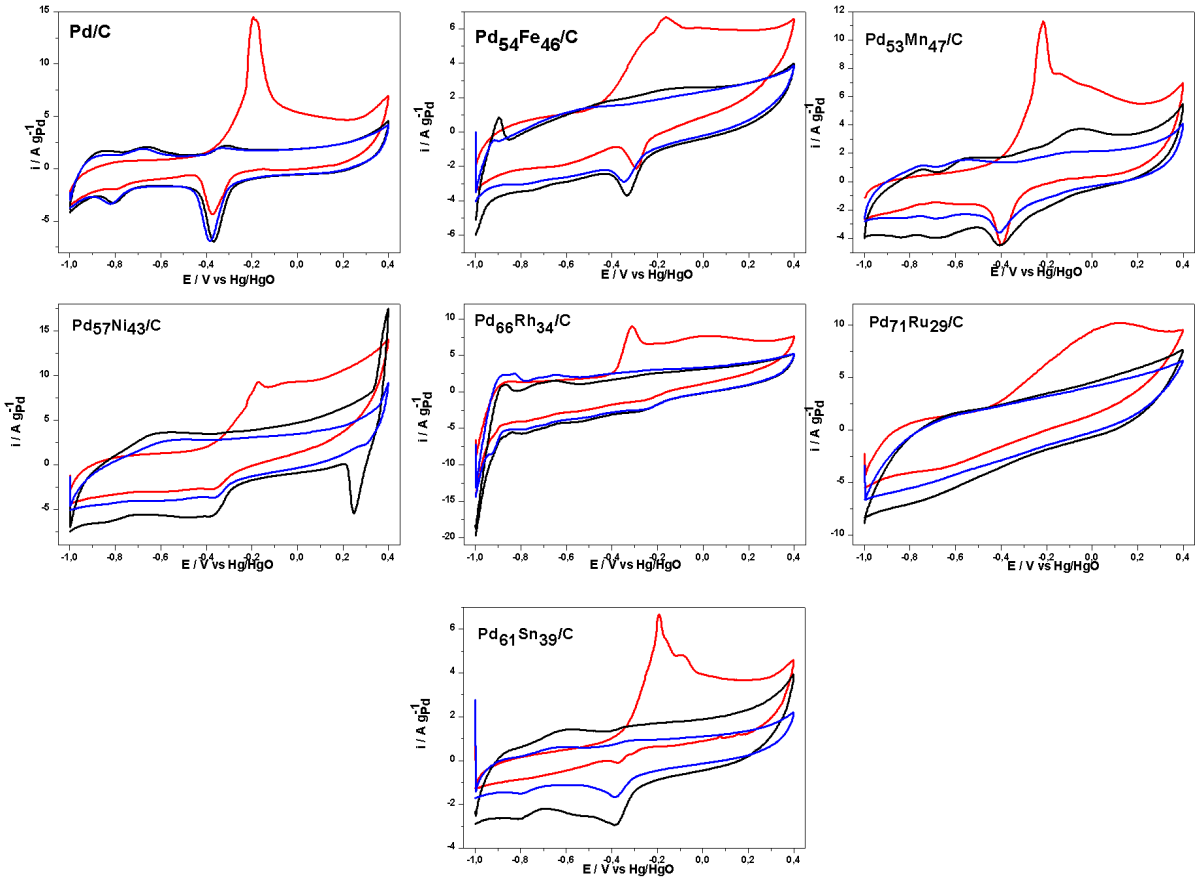


Figura 36. Voltamogramas cíclicos representativos para os catalisadores PdM/C em eletrólito suporte em três situações diferentes: (1) linha preta: antes da cronopotenciometria, (2) linha vermelha: depois da cronopotenciometria e (3) linha azul: depois de (2), onde realizou-se 100 VC a 200 mV s^{-1} para limpeza do eletrodo, ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}, v=10 mV s^{-1}).

Os melhores resultados eletroquímicos para eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino foram apresentados por $Pd_{71}Ru_{29}$/C, $Pd_{54}Fe_{46}$/C, $Pd_{53}Mn_{47}$/C e $Pd_{66}Rh_{34}$/C. O potencial de início de oxidação e atividade catalítica para os catalisadores na presença de Ru, Fe e Mn apresentaram valores muito semelhantes. Assim, foram selecionados para a realização de eletrólises a potencial constante de 0,7 V vs ERH (- 0,4 V vs Hg/HgO) durante 4 horas (mesmas condições das demais eletrólises já citadas).

O catalisador $Pd_{53}Mn_{47}$/C apresentou a maior taxa de conversão de glicerol. Os balanços de massa ficaram mais uma vez acima de 95%. Os catalisadores a base de Pd oxidaram glicerol principalmente a ácido glicérico (AGC), ácido tartrônico (ATT) e

1,3-dihidroxiacetona (DHA), também foi evidenciado a presença de traços de mesoxalato, ácido oxálico, carbonato e ácido beta-hidropirúvico.

Tabela 28. Conversão de etanol e balanço de massa (%) para os catalisadores PdM/C para oxidação de glicerol

Catalisador	Conversão de glicerol / %	Balanço de massa / %
Pd/C	1,81	98,24
$Pd_{54}Fe_{46}$/C	2,81	98,80
$Pd_{53}Mn_{47}$/C	4,50	95,58
$Pd_{71}Ru_{29}$/C	1,23	98,99
$Pd_{66}Rh_{34}$/C	2,44	98,23

Para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}$/C o número de elétrons envolvidos na oxidação de glicerol foi maior, consequentemente, valores de corrente crescentes durante todo o tempo de eletrólise (Figura 37). Assim, observa-se a formação de produtos envolvendo no total até 12 elétrons. Este catalisador mostrou a presença de ácido β-hidropirúvico (4 elétrons a partir do 1,3 DHA), também observou-se traços de mesoxalato. O catalisador $Pd_{66}Rh_{34}$/C apresentou os 3 produtos principais, entretanto, a formação de ácido tartrônico foi muito baixa ao final das 4 horas (0,048 $mmol^{-1}$). Vale ressaltar que para esse catalisador também notou-se a presença de traços de oxalato e carbonato indicando que a oxidação total ocorre em pequenas escala. Para os catalisadores $Pd_{71}Ru_{29}$/C e $Pd_{53}Mn_{47}$/C somente ficou evidente a formação de ácido glicérico, mas notou-se a presença de traços de ácido tartrônico, mesoxalato e carbonato. Na Figura 37 nota-se que o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}$/C apresentou maiores valores de corrente, como consequência, da quantidade de ácido glicérico formado, que é o dobro da composição $Pd_{53}Mn_{47}$/C.

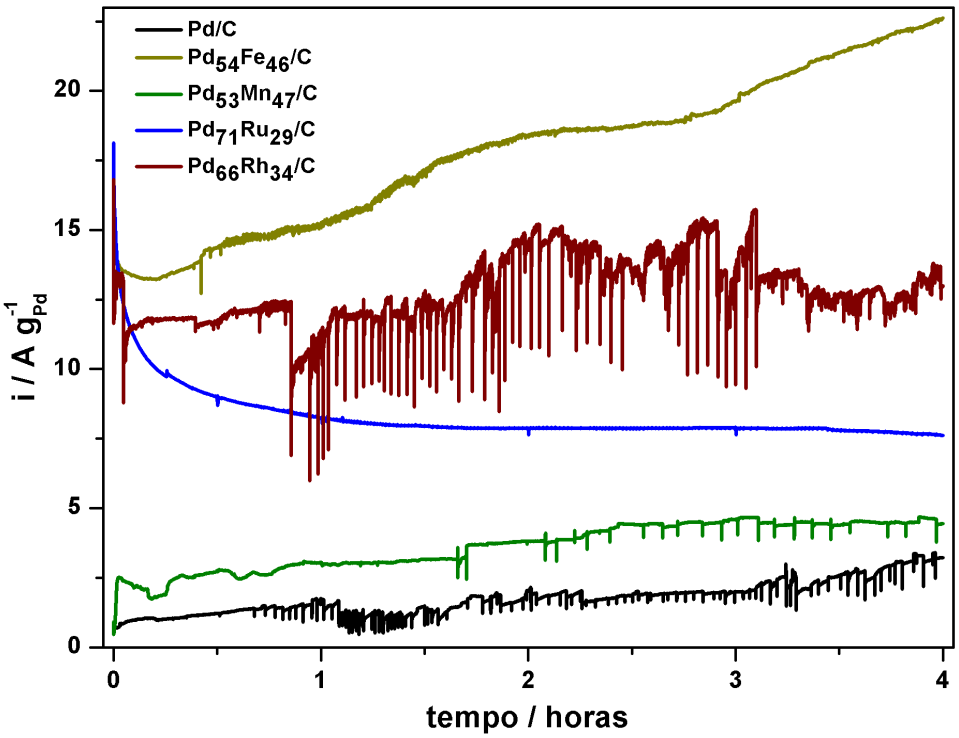


Figura 37. Curva de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de glicerol pelos catalisadores PdM/C ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}, E_{aplic}=0,7 V vs ERH).

As Tabela 29 a Tabela 33 mostram a distribuição dos produtos da eletrólise de glicerol pelos catalisadores de Pd em função do tempo de eletrólise.

Tabela 29. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador Pd/C

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC] / mmol/L	[ATT] / mol/L	[DHA] / mol/L
0	0,667	-----	-----	-----
0,5	0,664	-----	-----	-----
1	0,648	traços	-----	-----
2	0,651	traços	-----	-----
3	0,645	0,128	-----	-----
4	0,655	0,290	-----	-----

*ácido glicérico (AGC), ácido tartrônico (ATT) e 1,3 dihidroxiacetona (DHA)

Tabela 30. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{53}Mn_{47}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mol/L	[DHA]* / mol/L
0	0,663	------	------	------
0,5	0,538	------	------	------
1	0,567	traços	------	------
2	0,643	0,033	traços	------
3	0,632	0,214	traços	------
4	0,634	0,468	traços	------

*ácido glicérico (AGC), ácido tartrônico (ATT) e 1,3 dihidroxiacetona (DHA)

Tabela 31. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mol/L	[DHA]* / mol/L
0	0,663	------	------	------
0,5	0,658	0,130	------	------
1	0,635	0,211	------	------
2	0,629	0,459	------	------
3	0,626	0,897	------	------
4	0,655	1,22	------	------

*ácido glicérico (AGC), ácido tartrônico (ATT) e 1,3 dihidroxiacetona (DHA)

Tabela 32. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mmol/L	[DHA]* / mmol/L
0	0,665	------	------	-----
0,5	0,668	0,123	0,104	------
1	0,661	0,747	0,114	------
2	0,657	1,77	0,115	2,09
3	0,653	2,35	0,120	2,11
4	0,647	3,45	2,45	3,65

*ácido glicérico (AGC), ácido tartrônico (ATT) e 1,3 dihidroxiacetona (DHA)

Tabela 33. Concentração de glicerol e dos produtos formados durante 4 horas de eletrólise para o catalisador $Pd_{66}Rh_{34}/C$

Tempo eletrólise / h	[Glicerol] / mol/L	[AGC]* / mmol/L	[ATT]* / mmol/L	[DHA]* / mmol/L
0	0,682	-----	-----	-----
0,5	0,665	traços	-----	-----
1	0,521	0,316	-----	-----
2	0,665	0,987	traços	-----
3	0,634	1,55	traços	2,10
4	0,666	2,11	0,048	2,11

*ácido glicérico (AGC), ácido tartrônico (ATT) e 1,3 dihidroxiacetona (DHA)

Diversos autores[19,109,132-135] relatam que para oxidação de glicerol, o controle da atividade e seletividade a um dado produto depende da composição, estrutura do catalisador e do potencial aplicado. Em um trabalho prévio, realizado em parceria com a Universidade de Poitier, os catalisadores $Pd_{54}Fe_{46}/C$ e $Pd_{53}Mn_{47}/C$ foram empregados para oxidar glicerol em meio alcalino, entretanto, em condições mais diluídas (0,1 mol L^{-1} de glicerol + 0,1 mol L^{-1} NaOH) e um potencial de 0,8 V vs ERH[120]. Observou-se a conversão seletiva de glicerol a glicerato, mas também ocorreu a formação de oxalato, tartronato, glicolato e formato. Analises de FTIR *in situ* evidenciaram a formação de CO_2 nos catalisadores de Pd/C e PdFe/C somente em altos sobrepotenciais, acima de potencial de 1,0 V vs ERH. A comparação direta, destes resultados, fica complexa uma vez que, além da variação do meio reacional (diluição de um fator de 10 vezes), houve um aumento do potencial aplicado. Mas temos que nas duas condições o produto majoritário é ácido glicérico. Menor potencial aplicado (0,7 V VS ERH) e maior concentração de glicerol e pH do meio favorecem a obtenção de intermediários com maior valor agregado para aplicação industrial (1,3-dihidroxiacetona e β-hidropiruvato,).

Ferreira Jr. e colaboradores[132] investigaram a eletro-oxidação de glicerol em catalisadores de PdRh em meio alcalino usando *in situ* FTIR e os resultados revelaram que carbonato é o principal produto quando investigado em baixa concentrações de OH^- e sua formação ocorre a altos potenciais, e que sua formação está associada ao consumo de OH^- na fina camada do catalisador durante a eletro-oxidação de glicerol, ou seja, a presença do Rh é capaz de quebrar a ligação C – C em catalisadores de Pd.

Simões e colaboradores[109] realizaram estudos de FTIR para catalisadores de Pt, Au, Pd e PdAu para eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino e concluíram que catalisadores a base de Pt e Pd oxidam glicerol principalmente a três produtos diferentes: íons glicerato, íons tartronato e íons mesoxalato, ou seja, representam níveis diferentes de oxidação de glicerol, respectivamente, 4, 8 e 10 elétrons. Já para os catalisadores de Au observou-se a formação de íons hidroxipiruvato, 1,3-dihidroxiacetona é somente um intermediário que leva a formação do hidroxipiruvato. Este comportamento é análogo ao apresentado para o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$.

Dentre os catalisadores de Pd estudados para eletro-oxidação de glicerol ficou evidente que o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$ oxidou glicerol pelas duas vias conhecidas: via gliceraldeído e via dihidroxiacetona (Figura 22). Para os demais catalisadores a oxidação ocorre, preferencialmente, pela via do gliceraldeído. $Pd_{54}Fe_{46}/C$ foi o melhor catalisador para oxidação de glicerol em meio alcalino entre os catalisadores de Pd, pois apresentou os menores potenciais de início de oxidação para glicerol, maiores atividades catalíticas (73 Ag_{Pd}^{-1}), boa estabilidade do potencial de oxidação de glicerol após 60 horas, e osprodutos detectados durante a oxidação envolveram produtos com maior número de elétrons (18 elétrons).

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

A síntese dos catalisadores a base de Pt (PtM/C, M=Sn, Ru e Ni) pelo método de micro-ondas se mostrou, mais um vez, eficaz e simples. Já catalisadores a base de Pd (PdM/C, M=Sn, Ru, Ni, Rh, Fe e Mn) apresentaram dificuldade na redução do segundo metal, foi necessário determinar melhores condições de síntese. A síntese denominada 3 (pH da solução em 10, e o tempo de aquecimento no micro-ondas em 1´ligado + 10´´desligado + 1´ligado em potência máxima) apresentou, para a maioria dos catalisadores os melhores resultados.

Todos os catalisadores apresentaram características dos respectivos metais nobres; geometria cúbica de face-centrada. Os catalisadores $Pd_{54}Fe_{46}$/C e $Pd_{71}Ru_{29}$/C também apresentaram fases isoladas dos óxidos de rutênio e ferro, a fase de Pd_2Sn também está presente nos catalisadores contendo Sn. Cristalitos e partículas na ordem de 2 a 7 nm foram observados. As imagens de MET revelaram que as partículas apresentam uma distribuição homogênea sobre a superfície do carbono.

A caracterização eletroquímica pela técnica de voltametria cíclica dos catalisadores, na ausência de álcoois em eletrólito suporte alcalino ([NaOH]=1,0 mol L^{-1}), apresentou características de metais de transição suportados em carbono. Os catalisadores de Pd apresentaram evidencias da formação/oxidação/redução de óxido de Pd. Os catalisadores de $Pd_{54}Fe_{46}$/C, $Pd_{57}Ni_{43}$/C, $Pd_{61}Sn_{39}$/C, $Pd_{71}Ru_{29}$/C e $Pd_{53}Mn_{47}$/C apresentaram picos característicos da formação e transição destes metais nos respectivos em hidróxidos e óxidos.

A oxidação de etanol em meio alcalino ([Etanol]=1,0 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}) pelos catalisadores de Pt teve início no potencial próximo a - 0,5 V vs Hg/HgO. As correntes de oxidação máximas atingidas por esses catalisadores se encontram na faixa de 150 a 500 A g_{Pt}^{-1}. A seguinte ordem de atividade catalítica foi obtida: $Pt_{45}Sn_{55}$/C ~ $Pt_{57}Ru_{43}$/C > $Pt_{71}Sn_{29}$/C > $Pt_{86}Ru_{14}$/C > $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_1$/C > $Pt_{77}Ni_{23}$/C >> $Pt_{59}Ni_{41}$/C > Pt/C, sendo que o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}$/C se mostrou mais eficiente com atividade na ordem 12,77 mA mg_{Pt}^{-1} quando se aplicou o potencial de - 0,4 V vs Hg/HgO. Nas curvas de potencial vs tempo os catalisadores $Pt_{86}Ru_{14}$/C, $Pt_{71}Sn_{29}$/C, $Pt_{45}Sn_{55}$/C e $Pt_{59}Ni_{41}$/C revelaram um comportamento oscilatório, enquanto, $Pt_{77}Ni_{23}$/C apresentou o potencial de oxidação crescente com o tempo, e $Pt_{57}Ru_{43}$/C atingiu um potencial semi-estacionário de - 0,45 V vs Hg/HgO. Eletrólises a potencial constante (E_{aplic}=0,7 V vs ERH ou - 0,4 V vs Hg/HgO) durante 4 horas mostrou a formaçã de acetato e acetaldeído para o catalisador $Pt_{45}Sn_{55}$/C e somente acetaldeído para $Pt_{57}Ru_{43}$/C e Pt/C. Assim, dentre os catalisadores de Pt, podemos concluir que o

catalisador $Pt_{45}Sn_{55}/C$ é o melhor para oxidação de etanol, pois, leva a formação de produtos com maior número de elétrons envolvidos na oxidação de etanol.

A oxidação de etanol também foi realizada para os catalisadores de Pd nas mesmas condições acima. O potencial de início de oxidação foi deslocado para valores menores comparado aos catalisadores de Pt (entre - 0,6 e - 0,7 V vs Hg/HgO). As correntes de oxidação estão na faixa entre 320 a 640 A g_{Pd}^{-1} para os catalisadores binários. A seguinte ordem de atividades catalítica com potencial aplicado de - 0,2 V vs Hg/HgO foi obtida: $Pd_{61}Sn_{39}/C$ ~ $Pd_{54}Fe_{46}/C$ > $Pd_{71}Ru_{29}/C$ > $Pd_{57}Ni_{43}/C$ > $Pd_{53}Mn_{47}/C$ >> Pd/C > $Pd_{66}Rh_{34}/C$. O catalisador $Pd_{61}Sn_{39}/C$ apresentou um dos maiores valores de atividades catalíticas (168 mA mg_{Pd}^{-1}). Nas curvas de potencial vs tempo, os catalisadores de Pd não apresentaram comportamento oscilatório. O catalisador $Pd_{71}Ru_{29}/C$ apresentou o menor potencial de eletro-oxidação de etanol (~ - 0,5 V vs Hg/HgO) após as 60 horas de experimento. Nos resultados eletroquímicos os catalisadores $Pd_{61}Sn_{39}/C$ e $Pd_{54}Fe_{46}/C$ apresentaram valores muito semelhantes. Porém, em relação aos produtos formados durante a eletrólise, o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$ formou o triplo de ácido acético em relação a Pd/C, e todos mantiveram a quantidade de acetaldeído formada, então, um maior número de elétrons envolvidos na oxidação de etanol, e portanto, maior potência em célula deve ser obtida.

Portanto, os catalisadores de Pd se mostraram mais eficientes para a oxidação de etanol em meio alcalino, pois maiores valores de correntes foram obtidas e menores valores de potencial de início de oxidação. O catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$ não apresentou o menor valor de potencial de início de oxidação, entretanto, apresenta a maior proporção de produto mais oxidado (4 elétrons para ácido acético). Isso o torna cineticamente favorável, e provavelmente, maiores valores de potência em uma célula a combustível alcalina poderão ser alcançadas. Além disso, o preço do Pd e do Fe é menor que o de Pt, Sn e Ru.

A oxidação de glicerol em meio alcalino ([Glicerol]=0,5 mol L^{-1} + [NaOH]=1,0 mol L^{-1}) para os catalisadores de Pt se iniciou em potenciais próximo a - 0,4 V vs Hg/HgO. As correntes de oxidação obtidas ficaram na faixa de 200 a 600 A g_{Pt}^{-1}. A seguinte ordem de atividade catalítica foi obtida: $Pt_{86}Ru_{14}/C$ >> $Pt_{45}Sn_{55}/C$ > $Pt_{71}Sn_{29}/C$ > $Pt_{75}Sn_{13}Ru_{11}Ni_{1}/C$ > $Pt_{57}Ru_{43}/C$ > $Pt_{77}Ni_{23}/C$ > Pt/C > $Pt_{59}Ni_{41}/C$, sendo que o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ se mostrou mais eficiente com atividade na ordem 81 mA mg_{Pt}^{-1} quando se aplicou o potencial de - 0,4 V vs Hg/HgO. Diferentemente da oxidação de etanol, a oxidação de glicerol nos catalisadores de Pt não apresentou comportamento

oscilatório, o potencial de oxidação de glicerol permaneceu, após 60 h, na faixa de – 0,6 a - 0,5 V vs Hg/HgO. Eletrólises realizadas a potencial constante nas mesmas condições apresentou a formação de ácido glicérico, ácido tartrônico, 1,3-dihidroxiacetona. Sendo que o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ formou maior quantidade desses produtos (3 vezes maior que a Pt). Portanto, esse deve ser o melhor catalisador para oxidar glicerol dentre os catalisadores de Pt, pois, os produtos formados (número de elétrons liberados) devem operar as células a combustível gerando maior potência, além do que, os produtos de oxidação tem alto valor agregado para a indústria.

Já a eletro-oxidação de glicerol nos catalisadores de Pd iniciou-se em potenciais ~ - 0,5 V vs Hg/HgO. As correntes de oxidação alcançaram valor máximo de 500 A g_{Pd}^{-1}. A seguinte ordem de atividades catalítica com potencial aplicado de - 0,2 V vs Hg/HgO foi obtida: $Pd_{71}Ru_{29}/C > Pd_{54}Fe_{46}/C \sim Pd_{53}Mn_{47}/C > Pd_{66}Rh_{34}/C > Pd_{61}Sn_{39}/C >> Pd_{57}Ni_{43}/C > Pd/C$, sendo que a atividade obtida por $Pd_{71}Ru_{29}/C$ ficou na ordem de 85 mA mg_{Pd}^{-1}. Os catalisadores $Pd_{71}Ru_{29}/C$, $Pd_{54}Fe_{46}/C$ e $Pd_{53}Mn_{47}/C$ apresentaram, após 60 horas de eletro-oxidação de glicerol a corrente constante, potencial de oxidação de glicerol muito próximo aos potenciais de início de oxidação. Nas eletrolises a potencial constante, somente para os catalisadores $Pd_{54}Fe_{46}/C$ e $Pd_{66}Rh_{34}/C$ identificou-se ácido tartrônico e 1,3-dihidroxiacetona, ademais, detectou-se também traços de mesoxalato, ácido oxálico, carbonato e ácido beta-hidropirúvico. Entretanto, as quantidades obtidas para $Pd_{54}Fe_{46}/C$ foram superiores ao catalisador $Pd_{66}Rh_{34}/C$.

Comparando-se os melhores catalisadores de Pt e Pd para eletro-oxidação de glicerol, verifica-se, que o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ é mais eficiente para a oxidação de glicerol que o catalisador $Pd_{54}Fe_{46}/C$. Isso fica evidente quando se relaciona potencial aplicado e atividade catalítica obtida, pois aplicou-se um potencial menor (E_{aplic}=-0,4 V vs Hg/HgO) para $Pt_{86}Ru_{14}/C$ e a atividade catalítica ficou muito próxima de $Pd_{54}Fe_{46}/C$ (E_{aplic}=-0,2 V vs Hg/HgO), ou seja, o catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ apresenta condições termodinamicamente e cineticamente favoráveis. Em relação as quantidades de produtos obtidos pela oxidação $Pt_{86}Ru_{14}/C$ formou o dobro dos produtos do $Pd_{54}Fe_{46}/C$, além do que a porcentagem de conversão de glicerol é maior (3,55%). Esses dois catalisadores oxidaram glicerol pelas duas vias: ácido glicérico e 1,3-dihidroxiacetona. A formação de maior quantidade de produto agregado, 1,3-dihidroxiacetona, pelo catalisador $Pt_{86}Ru_{14}/C$ torna esta composição atraente do ponto

de vista de eletrossíntese. No entanto, a liga de $Pd_{54}Fe_{46}$/C, embora forme quantidade ligeiramente inferior de produtos para a mesma energia aplicada, tem a vantagem de ter menor custo, comparado a PtRu/C, e, deve ser a preferida às composições contendo metais de platina e rutênio.

Referências Bibliográficas

1 Disponível em: <HTTPS://WWW.WMO.INT/PAGES/INDEX_EN.HTML>. Acesso em: Fevereiro 2015.

2 Disponível em: <HTTP://ENERGIARENOVAVEL.ORG/>. Acesso em: Fevereiro 2015.

3 ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J. M., Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v.158, n. 1, p. 18-24, 2006.

4 KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K., A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

5 LAMY, C., Waste Gas Tratment for Resource Recovery; IWA Publishing, 2006.

6 ZHANG, J., PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications; Springer, 2008.

7 Disponível em: <HTTP://FUELCELLS.ORG/>. Acesso em: Fevereiro 2015.

8 KELLEY, S. C.; DELUGA, G. A.; SMYRL, W. H., A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.3, n. 9, p. 407-409, 2000.

9 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M., Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v.105, n. 2, p. 283-296, 2002.

10 PRADO, T. G. F. Dissertação, Universidade de São Paulo, 2007.

11 Disponível em: <HTTP://WWW.NOVACANA.COM/>. Acesso em: Fevereiro 2015.

12 Disponível em: <HTTP://WWW.UNICA.COM.BR/>. Acesso em: Janeiro 2011.

13 LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE 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, n. 0, p. 138-145, 2012.

14 QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A., Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, n. 0, p. 475-493, 2013.

15 Disponível em: <HTTP://WWW.PLANALTO.GOV.BR/CCIVIL_03/_ATO2004-2006/2005/LEI/L11097.HTM>. Acesso em: Janeiro 2015.

16 POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z., History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v.35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

17 Disponível em: <HTTP://WWW.BIODIESELBR.COM/NOTICIAS/BIODIESEL.HTM>. Acesso em: janeiro 2015.

18 BOWKER, M.; DAVIES, P.; AL-MAZROAI, L., Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source. **Catalysis Letters**, v.128, n. 3-4, p. 253-255, 2009.

19 SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C., Electrochemical Valorisation of Glycerol. **ChemSusChem**, v.5, n. 11, p. 2106-2124, 2012.

20 COSTA, R., Glicerina: O tamanho do problema. **Biodieselbr**, v.1, n. 3, p. 16-20, 2008.

21 ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D., Development of glycerol/O2 biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v.173, n. 1, p. 156-161, 2007.

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

23 ZOPE, B. N.; HIBBITTS, D. D.; NEUROCK, M.; DAVIS, R. J., Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis. **Science**, v.330, n. 6000, p. 74-78, 2010.

24 BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIAKARAS, P., PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.43, n. 2, p. 119-136, 2013.

25 YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K., Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. **Energies**, v.3, n. 8, p. 1499-1528, 2010.

26 BIANCHINI, C.; SHEN, P. K., Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. **Chemical Reviews**, v.109, n. 9, p. 4183-4206, 2009.

27 AGEL, E.; BOUET, J.; FAUVARQUE, J. F., Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.101, n. 2, p. 267-274, 2001.

28 YU, E. H.; WANG, X.; KREWER, U.; LI, L.; SCOTT, K., Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. **Energy & Environmental Science**, v.5, n. 2, p. 5668-5680, 2012.

29 LI, Z. P.; LIU, B. H.; ARAI, K.; SUDA, S., A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel. **Journal of the Electrochemical Society**, v.150, n. 7, p. A868-A872, 2003.

30 VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T., Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. **Fuel Cells**, v.5, n. 2, p. 187-200, 2005.

31 IWASITA, T.; PASTOR, E., A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v.39, n. 4, p. 531-537, 1994.

32 MARTINEZ, U.; SEROV, A.; PADILLA, M.; ATANASSOV, P., Mechanistic Insight into Oxide-Promoted Palladium Catalysts for the Electro-Oxidation of Ethanol. **ChemSusChem**, v.7, n. 8, p. 2351-2357, 2014.

33 CAMARA, G. A.; IWASITA, T., Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.578, n. 2, p. 315-321, 2005.

34 DU, W.; MACKENZIE, K. E.; MILANO, D. F.; DESKINS, N. A.; SU, D.; TENG, X., Palladium–Tin Alloyed Catalysts for the Ethanol Oxidation Reaction in an Alkaline Medium. **ACS Catalysis**, v.2, n. 2, p. 287-297, 2012.

35 CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B., Electrocatalytic Activity of Pd, Pt, and Rh for the Electro-oxidation of Ethanol in Alkaline Electrolyte: An Online DEMS Study. **Electrocatalysis**, v.3, n. 3-4, p. 324-333, 2012.

36 HITMI, H.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C.; LEZNA, R. O., A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v.39, n. 3, p. 407-415, 1994.

37 CUNHA, E. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R., Preparation, characterization and application of Pt–Ru–Sn/C trimetallic electrocatalysts for

ethanol oxidation in direct fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, n. 17, p. 11034-11042, 2011.

38 PARK, K.-W.; CHOI, J.-H.; KWON, B.-K.; LEE, S.-A.; SUNG, Y.-E.; HA, H.-Y.; HONG, S.-A.; KIM, H.; WIECKOWSKI, A., Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n. 8, p. 1869-1877, 2002.

39 XIONG, L.; KANNAN, A. M.; MANTHIRAM, A., Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v.4, n. 11, p. 898-903, 2002.

40 WATANABE, M.; MOTOO, 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, 1975.

41 WATANABE, M.; MOTOO, S., Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.60, n. 3, p. 275-283, 1975.

42 IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M., CO Tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, n. 3, p. 306-314, 2001.

43 GOODENOUGH, J. B.; MANOHARAN, R.; SHUKLA, A. K.; RAMESH, K. V., Intraalloy electron transfer and catalyst performance: a spectroscopic and electrochemical study. **Chemistry of Materials**, v.1, n. 4, p. 391-398, 1989.

44 LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v.52, n. 24, p. 6622-6629, 2007.

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

46 TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V.; KUZOV, A. V., Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol. **Russian Chemical Reviews**, v.82, n. 11, p. 1047-1065, 2013.

47 FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YAMAZAKI, S.-I.; IOROI, T.; SENOH, H.; YASUDA, K., Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v.185, n. 2, p. 621-626, 2008.

48 SCHELL, M.; XU, Y.; ZDRAVESKI, Z., Mechanism for the Electrocatalyzed Oxidation of Glycerol Deduced from an Analysis of Chemical Instabilities. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n. 49, p. 18962-18969, 1996.

49 BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J.; SERP, P.; ZHIANI, M., Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v.190, n. 2, p. 241-251, 2009.

50 LIU, Z.; ZHANG, X., Carbon-supported PdSn nanoparticles as catalysts for formic acid oxidation. **Electrochemistry Communications**, v.11, n. 8, p. 1667-1670, 2009.

51 WU, D.; ZHENG, Z.; GAO, S.; CAO, M.; CAO, R., Mixed-phase PdRu bimetallic structures with high activity and stability for formic acid electrooxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.14, n. 22, p. 8051-8057, 2012.

52 RAMULIFHO, T.; OZOEMENA, K. I.; MODIBEDI, R. M.; JAFTA, C. J.; MATHE, M. K., Fast microwave-assisted solvothermal synthesis of metal nanoparticles (Pd, Ni, Sn) supported on sulfonated MWCNTs: Pd-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v.59, n. 0, p. 310-320, 2012.

53 HE, Q.; CHEN, W.; MUKERJEE, S.; CHEN, S.; LAUFEK, F., Carbon-supported PdM (M = Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of Power Sources**, v.187, n. 2, p. 298-304, 2009.

54 MODIBEDI, R. M.; MASOMBUKA, T.; MATHE, M. K., Carbon supported Pd–Sn and Pd–Ru–Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, n. 8, p. 4664-4672, 2011.

55 FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P., Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochimica Acta**, v.66, n. 0, p. 295-301, 2012.

56 XU, C.; TIAN, Z.; SHEN, P.; JIANG, S. P., Oxide (CeO_2, NiO, Co_3O_4 and Mn_3O_4)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v.53, n. 5, p. 2610-2618, 2008.

57 ZHANG, Z.; ZHANG, C.; SUN, J.; KOU, T.; BAI, Q.; WANG, Y.; DING, Y., Ultrafine nanoporous PdFe/Fe_3O_4 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.

58 TSIVADZE, A. Y.; TARASEVICH, M. R.; BOGDANOVSKAYA, V. A.; EHRENBURG, M. R., Platinum-free nanosize electrocatalysts for glycerol oxidation. **Doklady Chemistry**, v.419, n. 1, p. 54-56, 2008.

59 ZHAO, Y.; NIE, S.; WANG, H.; TIAN, J.; NING, Z.; LI, X., Direct synthesis of palladium nanoparticles on Mn_3O_4 modified multi-walled carbon nanotubes: A highly active catalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v.218, n. 0, p. 320-330, 2012.

60 PAGE, K.; SCHADE, C. S.; ZHANG, J.; CHUPAS, P. J.; CHAPMAN, K. W.; PROFFEN, T.; CHEETHAM, A. K.; SESHADRI, R., Preparation and characterization of Pd_2Sn nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v.42, n. 12, p. 1969-1975, 2007.

61 ZHANG, Z.; XIN, L.; SUN, K.; LI, W., Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, n. 20, p. 12686-12697, 2011.

62 SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; LI, Y. S., Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.195, n. 4, p. 1001-1006, 2010.

63 TU, W.; LIU, H., Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, v.10, n. 9, p. 2207-2211, 2000.

64 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.

65 LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T. H., Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v.8, n. 1, p. 83-90, 2006.

66 LIANG, Y.; ZHANG, H.; TIAN, Z.; ZHU, X.; WANG, X.; YI, B., Synthesis and Structure−Activity Relationship Exploration of Carbon-Supported PtRuNi

Nanocomposite as a CO-Tolerant Electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n. 15, p. 7828-7834, 2006.

67 TSUJI, M.; HASHIMOTO, M.; NISHIZAWA, Y.; KUBOKAWA, M.; TSUJI, T., Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution. **Chemistry – A European Journal**, v.11, n. 2, p. 440-452, 2005.

68 ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R., An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **Journal of Power Sources**, v.215, n. 0, p. 53-62, 2012.

69 PALMA, L. M.; ALMEIDA, T. S.; LEONELLO, P. H.; ANDRADE, A. R. D., Ethanol Electrooxidation by Plurimetallic Pt-Based Electrocatalysts Prepared by Microwave Assisted Heating. **Journal of the Electrochemical Society**, v.161, n. 4, p. F473-F479, 2014.

70 PINHEIRO, A. L. N. N., A.O.; SOUZA, E. C.; PEREZ,J.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A., Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v.6, n. 1, p. 01-08, 2003.

71 DANDANTU; WU, B.; WANG, B.; DENG, C.; GAO, Y., A highly active carbon-supported PdSn catalyst for formic acid electrooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.103, n. 1–2, p. 163-168, 2011.

72 PALMA, L. M.; ALMEIDA, T. S.; DE ANDRADE, A. R., Development of Plurimetallic Electrocatalysts Prepared by Decomposition of Polymeric Precursors for EtOH/O2 Fuel Cell. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.23, n. 3, p. 555-564, 2012.

73 YIN, S.; SHEN, P. K.; SONG, S.; JIANG, S. P., Functionalization of carbon nanotubes by an effective intermittent microwave heating-assisted HF/H2O2 treatment for electrocatalyst support of fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.54, n. 27, p. 6954-6958, 2009.

74 YIN, S.; LUO, L.; XU, C.; ZHAO, Y.; QIANG, Y.; MU, S., Functionalizing carbon nanotubes for effective electrocatalysts supports by an intermittent microwave heating method. **Journal of Power Sources**, v.198, n. 0, p. 1-6, 2012.

75 CULLITY, B. D., Elements of X-Ray diffraction; 3 th ed.; Addison-Wesley: San Francisco, 1978.

76 JACOB, K. T.; RAJ, S.; RANNESH, L., Vegard's law: a fundamental relation or an approximation? **International Journal Materials Research**, v.98, n. 9, p. 776 - 779, 2007.

77 ANTOLINI, E.; CARDELLINI, F., Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v.315, n. 1–2, p. 118-122, 2001.

78 ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R., Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO2 and (PtSnPd)alloy/SnO2 catalysts with a fixed Pt/SnO2 atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v.193, n. 2, p. 555-561, 2009.

79 PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M., Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n. 22, p. 17052-17059, 2012.

80 DEAN, J. A., Langes´s Handbook ofChemistry; Fifteenth ed.; McGRAW-HILL, INC. , 1934.

81 JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R., Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n. 1, p. 365-372, 2010.

82 BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I., Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C. **Corrosion Science**, v.39, n. 5, p. 969-980, 1997.

83 GRDEŃ, M.; CZERWIŃSKI, A.; GOLIMOWSKI, J.; BULSKA, E.; KRASNODĘBSKA-OSTRĘGA, B.; MARASSI, R.; ZAMPONI, S., Hydrogen electrosorption in Ni–Pd alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.460, n. 1–2, p. 30-37, 1999.

84 SULEIMANOV, N. M.; KHANTIMEROV, S. M.; KUKOVITSKY, E. F.; MATUKHIN, V. L., Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes–nickel nanoparticles composites in alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.12, n. 7-8, p. 1021-1023, 2008.

85 KIM, J.-W. P., SU-MOON, Electrochemical Oxidation of Ethanol at Nickel Hydroxide Electrodes in Alkaline Media Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of the Korean Electrochemical Society**, v.8, n. 3, p. 117-124, 2005.

86 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R., Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n. 15, p. 11185-11194, 2012.

87 RIBEIRO, J.; ANJOS, D. M.; LÉGER, J. M.; HAHN, F.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B., Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.38, n. 5, p. 653-662, 2008.

88 NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V., Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v.166, n. 1, p. 87-91, 2007.

89 WANG, Z.-B.; YIN, G.-P.; ZHANG, J.; SUN, Y.-C.; SHI, P.-F., Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.160, n. 1, p. 37-43, 2006.

90 RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G., Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.52, n. 24, p. 6997-7006, 2007.

91 BARANOVA, E. A.; PADILLA, M. A.; HALEVI, B.; AMIR, T.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P., Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties. **Electrochimica Acta**, v.80, n. 0, p. 377-382, 2012.

92 NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H., Influence of Anion Adsorption on the Parallel Reaction Pathways in the Oscillatory Electro-oxidation of Methanol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.117, n. 29, p. 15098-15105, 2013.

93 DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H., Production of Volatile Species during the Oscillatory Electro-oxidation of Small Organic Molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.118, n. 31, p. 17699-17709, 2014.

94 BATISTA, B. C. F., G. C. A.; VARELA, H., The effect of poisoning species on the oscillatory dynamics of an electrochemical reaction. **Journal of Physics: Conference Series**, v.285, n. 1, p. 01-08, 2011.

95 LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H., Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd–Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, v.196, n. 1, p. 84-89, 2011.

96 SAUERBREI, S.; NASCIMENTO, M. A.; EISWIRTH, M.; VARELA, H., Mechanism and model of the oscillatory electro-oxidation of methanol. **The Journal of Chemical Physics**, v.132, n. 15, p. 154901, 2010.

97 SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H., The Electro-Oxidation of Ethylene Glycol on Platinum over a Wide pH Range: Oscillations and Temperature Effects. **PLoS One**, v.8, n. 9, p. e75086, 2013.

98 LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M., Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v.154, n. 1–2, p. 92-104, 2010.

99 SIBILLE, S.; MOIROUX, J.; MAROT, J.-C.; DEYCARD, S., Oxydation électrochimique des aldéhydes en solution aqueuse: I. Oxydation de solutions aqueuses basiques d'aldéhydes à des électrodes d'or et de platine. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.88, n. 1, p. 105-121, 1978.

100 SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J., Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v.190, n. 1, p. 2-13, 2009.

101 ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R., Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, n. 6, p. 3803-3810, 2011.

102 KAHYAOGLU, A.; BEDEN, B.; LAMY, C., Oxydation electrocatalitique du glycerol sur electrodes d'or et de platine en milieu aqueux. **Electrochimica Acta**, v.29, n. 10, p. 1489-1492, 1984.

103 ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; CHADDERDON, D. J.; LI, W., Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.136–137, n. 0, p. 29-39, 2013.

104 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.

105 OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H., Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. **Electrochimica Acta**, v.85, n. 0, p. 674-679, 2012.

106 BEDEN, B.; BILMES, S.; LAMY, C.; LEGER, J. M., Electrosorption of carbon monoxide on platinum single crystals in perchloric acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.149, n. 1–2, p. 295-302, 1983.

107 LEGER, J.-M.; BEDEN, B.; LAMY, C.; BILMES, S., Carbon monoxide electrosorption on low index platinum single crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.170, n. 1–2, p. 305-317, 1984.

108 TRASATTI, S., Surfaces and Interfaces in Electrochemistry: 2003 Frumkin Memorial Medal Award Lecture. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.41, n. 12, p. 1255-1264, 2005.

109 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.

110 AVRAMOV-IVIĆ, M. L.; LEGER, J. M.; LAMY, C.; JOVIĆ, V. D.; PETROVIĆ, S. D., The electro-oxidation of glycerol on the gold(100)-oriented single-crystal surface and poly crystalline surface in 0.1 M NaOH. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.308, n. 1–2, p. 309-317, 1991.

111 AVRAMOV-IVIC, M.; LÉGER, J. M.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LAMY, C., 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.

112 YILDIZ, G.; KADIRGAN, F., Electrocatalytic Oxidation of Glycerol: I . Behavior of Palladium Electrode in Alkaline Medium. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, n. 3, p. 725-730, 1994.

113 GOMES, J.; TREMILIOSI-FILHO, G., Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v.2, n. 2, p. 96-105, 2011.

114 KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. T. M., Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **ChemCatChem**, v.3, n. 7, p. 1176-1185, 2011.

115 PURGATO, F. L. S.; OLIVI, P.; LÉGER, J. M.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; LAMY, C.; KOKOH, K. B., Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.628, n. 1–2, p. 81-89, 2009.

116 International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2005.

117 International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2005.

118 International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2005.

119 GENKIN, A. D.; YEVSTIGNEYEVA, T. L.; VYAL'SOV, L. N.; LAPUTINA, I. P.; GRONEVA, N. V., Paolovite, Pd_2Sn, a new mineral from copper-nickel sulfide ores. **International Geology Review**, v.17, n. 3, p. 342-346, 1975.

120 PALMA, L. M.; ALMEIDA, T. S.; OLIVEIRA, V. L.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; DE ANDRADE, A. R.; SERVAT, K.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B., Identification of chemicals resulted in selective glycerol conversion as sustainable fuel on Pd-based anode nanocatalysts. **RSC Advances**, v.4, n. 110, p. 64476-64483, 2014.

121 LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D., Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v.54, n. 8, p. 2203-2208, 2009.

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

123 LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A., Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.590, n. 2, p. 152-160, 2006.

124 GRDEŃ, M.; ŁUKASZEWSKI, M.; JERKIEWICZ, G.; CZERWIŃSKI, A., Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodissolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, v.53, n. 26, p. 7583-7598, 2008.

125 SHEN, P. K.; XU, C., Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v.8, n. 1, p. 184-188, 2006.

126 SINGH, R. N.; SINGH, A.; ANINDITA, Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. **Carbon**, v.47, n. 1, p. 271-278, 2009.

127 CUI, R.; GU, N.; SHI, J.; HAN, Z.; GUO, P.; XU, J.; ZHANG, G., Fabrication of Pd/Mn3O4/plait-like carbon nanocoils catalyst: A highly active catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v.147, n. 0, p. 778-784, 2014.

128 MA, L.; HE, H.; HSU, A.; CHEN, R., PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.241, n. 0, p. 696-702, 2013.

129 GERALDES, A. N.; FURTUNATO DA SILVA, D.; MARTINS DA SILVA, J. C.; ANTONIO DE SÁ, O.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; COELHO DOS SANTOS, M., Palladium and palladium–tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.275, n. 0, p. 189-199, 2015.

130 SU, L.; JIA, W.; SCHEMPF, A.; LEI, Y., Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium. **Electrochemistry Communications**, v.11, n. 11, p. 2199-2202, 2009.

131 JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A., The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v.12, n. 8, p. 1129-1132, 2010.

132 FERREIRA JR, R. S.; JANETE GIZ, M.; CAMARA, G. A., Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.697, n. 0, p. 15-20, 2013.

133 CROTTI, C.; FARNETTI, E., Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.396, n. 0, p. 353-359, 2015.

134 ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; CHADDERDON, D. J.; SUN, K.; WARSKO, K. M.; LI, W., 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, n. 0, p. 871-878, 2014.

135 OLIVEIRA, V. L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B., Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v.117, n. 0, p. 255-262, 2014.