



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES
BASEADOS EM PÁLADIO E COBRE APLICADOS EM REATORES DE
ELETROLITO POLIMÉRICO – TIPO CELULA A COMBUSTÍVEL PARA
CO-GERAÇÃO DE ENERGIA E METANOL A PARTIR DO METANO**

CAMILA MARINHO GODOI SANTOS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2022

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES
BASEADOS EM PÁLADIO E COBRE APLICADOS EM REATORES DE
ELETROLITO POLIMÉRICO – TIPO CELULA A COMBUSTÍVEL PARA
CO-GERAÇÃO DE ENERGIA E METANOL A PARTIR DO METANO**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CAMILA MARINHO GODOI SANTOS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2022

Fonte de Financiamento: CAPES

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

Como citar:

MARINHO GODOI SANTOS, c. **ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES BASEADOS EM PÁLADIO E COBRE APLICADOS EM REATORES DE ELETROLITO POLIMÉRICO – TIPO CELULA A COMBUSTIVEL PARA CO-GERAÇÃO DE ENERGIA E METANOL A PARTIR DO METANO**. 2022. 81 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

marinho godoi santos, camila

ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES BASEADOS EM PÁLADIO E COBRE APLICADOS EM REATORES DE ELETROLITO POLIMÉRICO – TIPO CELULA A COMBUSTIVEL PARA CO-GERAÇÃO DE ENERGIA E METANOL A PARTIR DO METANO / camila marinho godoi santos; orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2022.

81 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. metano em metanol. 2. reator de eletrólitos poliméricos - tipo célula de combustível. 3. cogeração química e energética. I. Oliveira Neto, Almir , orient. II. Título.

***Dedico este trabalho a minha amada mãe Eliana
que mesmo em tempos nebulosos se mantém ao meu lado
com inabalável confiança em mim.***

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Almir por me orientar neste trabalho e por sempre estar presente como professor e amigo.

Ao Dr. Júlio Nandenha pela amizade e ensinamentos não apenas em laboratório, mas também de vida.

Ao Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza pela amizade e confiança, sempre apostando em meu potencial.

Aos amigos do laboratório Paulo Vitor R. Gomes, Priscilla J. Zambiasi, Luis Marcelo Garcia da Silva, Araceli Jardim, Victoria Maia, Mariana Lima, Nivaldo GP Filho e Bruno David Quiroz Villardi por toda ajuda, risadas, brigas e conversas dentro e fora do laboratório.

A minha mãe Eliana Loures Godoi por todo apoio sem o qual nada seria possível, inclusive esse trabalho.

A minha irmã Aline Godoi Giarelli e seu marido Felipe Giarelli pelo maior dos presentes quando confiaram em mim como madrinha do meu amado sobrinho Caio Godoi Giarelli.

Ao meu irmão Edson M. Godoi Santos pela parceria e amor de sempre.

A todos que foram e são integrantes do grupo de pesquisa do Dr Almir e demais equipes de pesquisa do laboratório CECCO – IPEN, além do corpo de secretariado.

A toda equipe de administrativo da pós-graduação do IPEN.

Ao IPEN por possibilitar a execução desse e outros trabalhos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Às vezes é um erro subir,
Mas sempre é um erro não tentar.
Se você não subir, não irá cair.

Morpheus

ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES BASEADOS EM PÁLADIO E COBRE APLICADOS EM REATORES DE ELETROLITO POLIMÉRICO – TIPO CELULA A COMBUSTIVEL PARA CO-GERAÇÃO DE ENERGIA E METANOL A PARTIR DO METANO.

CAMILA MARINHO GODOI SANTOS

RESUMO

O metano é um dos principais gases estufa, advindo da ação antropogênica, para atenuar esse problema, transformá-lo em um insumo industrial pode ser de grande interesse. Para esse fim o catalisador PdCu preparado em diferentes composições foi aplicado como ânodo em um reator de eletrólito polimérico - tipo de célula de combustível para converter metano em produtos oxigenados e energia em condições amenas de temperatura e pressão. As curvas de polarização realizadas usando reator de eletrólito polimérico. As análises qualitativas do efluente do reator de eletrólito polimérico por FTIR identificaram produtos como íons metanol, carbonato e formiato a partir da oxidação parcial do metano para todos os materiais. Um método de PLC foi usado para quantificar este produto. Além disso, observou-se que à medida que o potencial elétrico do reator aumenta, a geração de produtos diminui. Os melhores resultados para conversão de metano em metanol e cogeração de energia foram obtidos a partir de Pd₈₀Cu₂₀/ATO devido aos melhores efeitos de ativação de H₂O e sítio de adsorção para oxidação de CH₄.

Palavras-chave: metano em metanol, reator de eletrólitos poliméricos - tipo célula de combustível, cogeração química e energética.

STUDY OF THE EFFECT OF THE SUPPORT ON ELECTROCATALIZERS BASED ON PALADIUM AND COPPER APPLIED IN POLYMERIC ELECTROLYTE REACTORS – FUEL CELL TYPE FOR CO-GENERATION OF ENERGY AND METHANOL FROM METHANE.

CAMILA MARINHO GODOI SANTOS

ABSTRACT

Methane is one of the main greenhouse gases, arising from anthropogenic action, to mitigate this problem, transforming it into an industrial input can be of great interest. For this purpose, PdCu prepared in different configurations was applied as a fuel-type polymeric anode to convert methane into oxygenated products and energy under temperature and temperature conditions. Polarization curves were performed using a polymeric electrolyte reactor. Effluent from polymeric electrical effluent by FT identified ions such as methanol, FT, and formate from all carbonaceous IR partial methane products for all carbide partial quantization product materials from all eligible IR products. HPLC method was employed to quantify this product. In addition, it was observed that as the electrical potential of the reactor increases, the generation of products decreases. The best for converting methane to methanol from energy cogeneration were obtained from an energy conversion for the best effect/outcome of H₂O results and from P cogeneration announcements for the Pd₈₀Cu₂₀ site.

Keywords: methane in methanol, polymeric electrolyte reactor - fuel cell type, chemical and energy cogeneration.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configurações metal/suporte sintetizadas pelo método de boroidreto 25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fornecimento de energia fóssil.....	13
Figura 2	Principais tipos de Celula a combustível.....	19
Figura 3	Organograma Celula a combustível	21
Figura 4	Síntese pelo método de Boroidreto	24
Figura 5	Exemplo de Voltamograma Cíclico.....	27
Figura 6	Celula eletroquímica dentro da câmara do RAMAN	29
Figura 7	a) Difrátogramas de raio-x dos catalisadores Pd e Cu suportados em ATO; b) Logaritmo das intensidades dos difratogramas de raio-x dos catalisadores contendo Cu.....	30
Figura 8	Microscopia Eletrônica de Transmissão dos Catalisadores Pd-Cu suportados em ATO	32
Figura 9	Curvas de voltametria cíclica dos catalisadores suportados em ATO em diferentes proporções PdCu.....	34
Figura 10	Espectros de Raman in-situ coletados a cada 100 mV.....	36
Figura 11	Curva de Polarização e Potência dos Reatores de Eletrólito Polimérico do Tipo Celula a Combustível.....	38
Figura 12	Espectros de FTIR das amostras de efluentes coletados na saída do reator	39
Figura 13	Taxa de reação para a produção de metanol em função do potencial	41
Figura 14	a) Difrátogramas de raio-x dos catalisadores Pd e Cu suportados em TiO₂; b) Logaritmo das intensidades dos difratogramas de raio-x dos catalisadores contendo Cu	43

Figura 15 Microscopia eletrônica de Transmissão dos Catalisadores PdCu suportados em TiO	44
Figura 16 Curvas de voltametria cíclica dos catalisadores suportados em TiO ₂ em diferentes proporções PdCu	47
Figura 17 Espectros de Raman in-situ coletados a cada 100 mV.....	48
Figura 18 Curva de Polarização e Potência dos Reatores de Eletrólito Polimérico do Tipo Celula Combustível.....	50
Figura 19 Espectros de FTIR das amostras de efluentes coletados na saída do reator	51
Figura 20 Taxa de reação para a produção de metanol em função do potencial	52
Figura 21 Taxa máxima de produção de metanol em função da quantidade de Pd, dados obtidos anteriormente	53
Figura 22 Densidade Máxima de Potência obtida pelos reatores de eletrólito polimérico do tipo célula combustível para oxidação parcial do metano.	54

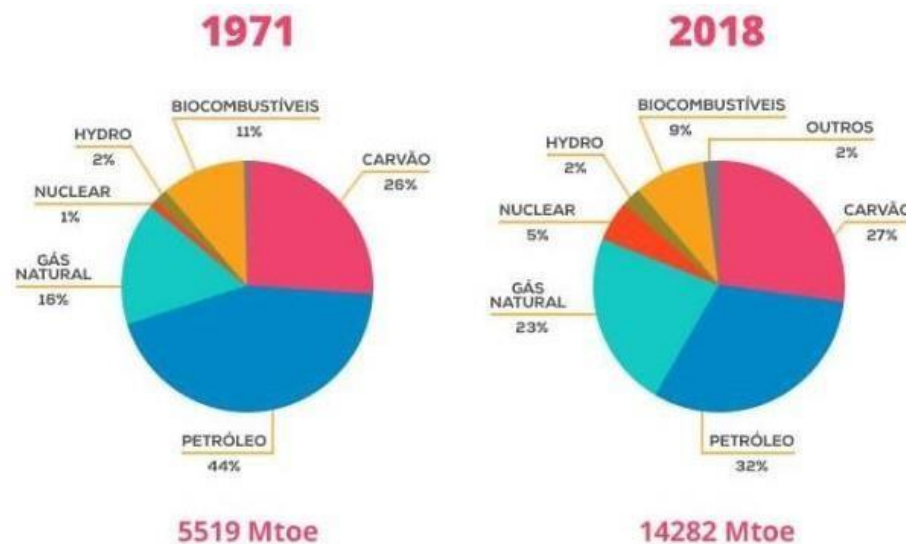
SUMÁRIO

1	Introdução	13
2	Objetivo	17
3	Revisão Bibliográfica	18
4	Materiais e Métodos	24
	4.1 Síntese dos Catalisadores	24
	4.2 Difração de raio-X	25
	4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	26
	4.4 Voltametria Cíclica	26
	4.5 Teste em Reator de Eletrólito Polimérico	27
	4.6 Espectroscopia Infravermelho.....	28
	4.7 Espectroscopia RAMAN in situ	28
	4.8 Cromatografia Líquida.....	29
5	Resultados e Discussão	30
	5.1 Utilização do PdCu/TiO ₂ como catalisador.....	30
	5.2 Utilização do PdCu/ATO como catalisador	41
	5.3 Comparação entre a Atividade e o Suporte	53
6	Conclusão	55
7	Trabalhos Futuros	56
8	Trabalhos Concluídos durante o período de execução do Mestrado	57
9	Referencias	59

1. Introdução

Os combustíveis fósseis vêm tendo papel importantíssimo no desenvolvimento da sociedade pós-industrialização, sendo os principais o carvão mineral, o petróleo e o gás natural. E as quantidades aumentam ano a ano. Como mostra a Figura 1 o fornecimento de energia fóssil consumida dos anos 1971 até 2018. (<https://esferaenergia.com.br/fontes-de-energia/energia-fossil/>)

Figura 01 - Fornecimento de energia fóssil



Fonte: Agência Internacional de Energia

O carvão é queimado para gerar o calor usado para movimentar máquinas, locomotivas e navios, no início do século 18 e até hoje ainda é usado, mesmo sua queima sendo altamente poluente devido as impurezas, entre elas o enxofre que após a combustão libera altas quantidades de óxidos de enxofre que quando em contato com a água da chuva se transforma em chuva ácida (ABAS; KALAIR; KHAN, 2015).

No início do século 20 começou a migração para o petróleo, sendo a principal fonte de energia atualmente, sendo esse líquido também a principal fonte de hidrocarbonetos. Desde o início de século 21 estamos passando para a

transição do petróleo para o gás natural, esse proveniente tanto de fontes fósseis como da decomposição de material biológico é considerado menos poluente por sua queima mais eficiente (ABAS; KALAIR; KHAN, 2015).

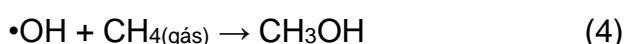
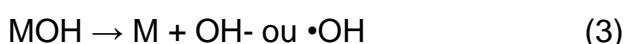
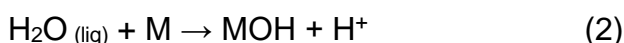
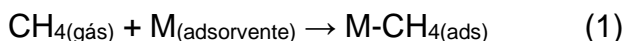
No entanto, o metano, seu principal componente, é um gás estufa de 20 a 30 vezes mais poderoso que o CO₂, inclusive sendo um dos compromissos da COP26 a redução de emissão de metano. Além da queima esse gás estufa pode ser convertido em outros insumos da indústria química, sendo o processo predominante para essa conversão é o processo de Fischer Tropsch que além do baixo rendimento, ainda necessita de altas temperaturas e pressões (BLANCO; LEE; MODESTINO, 2019; DHIMAN; SHRESTHA; DAVID; BASOTRA *et al.*, 2018; ROCHA; REIS; LANZA; BERTAZZOLI, 2013; YAN; KAWAMATA; BARAN, 2017; ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).

Mas a conversão do metano, em produtos que possam ser agregados a cadeia produtiva não é uma tarefa trivial, pois o metano é o hidrocarboneto mais estável que existe, com energia de ligação C-H em 434 kJ mol⁻¹, a maior entre os hidrocarbonetos) e de difícil polarizabilidade (NIMKAR; MEWADA; ROSEN, 2017; SHAVI; HIREMATH; SEO, 2018; XIE; LIN; ZHANG; TIAN *et al.*, 2018). Então, convertê-lo em metanol, formol, ácido fórmico, etano, entre outros em temperatura e pressões mais amenas passa a ser um grande desafio (ANTONIEWICZ, 2019; KIM; KIM; KWAK *et al.*, 2019; SHARMA; POELMAN; MARIN; GALVITA, 2020).

Grupos de pesquisa ao redor do mundo trabalham em soluções para esse processo. Sejam com o uso de bactérias extremófilas em processos biológicos lentos (SHARMA; POELMAN; MARIN; GALVITA, 2020), ou processos fotocatalisados onde a energia que move o processo sairia mais barata (KISS; KUKOVECZ; KONYA, 2019; LÓPEZ-MARTÍN; CABALLERO; COLÓN, 2017; SUN; ZHANG; SHEN; WANG *et al.*, 2019). Porém, ambos os processos carecem de controle, o biológico fica atrelado as enzimas presentes no microrganismo transformarem o metano em um produto específico, enquanto o foto-ativado a energia fixa do fotocatalisador.

A via eletroquímica pode ser uma boa opção tecnológica por poder selecionar o produto desejado pela quantidade de energia em que o sistema é submetido (RAMOS; SANTOS; GODOI; OLIVEIRA NETO *et al.*, 2020), sendo os

caminhos eletroquímicos podendo seguir por duas vias, uma direta onde o processo é faradaico e depende da injeção direta da energia para romper as ligações C-H do metano (ARMINIO-RAVELO; ESCUDERO-ESCRIBANO, 2021), e outra por via indireta que depende da formação de espécies oxigenadas reativas (EOR) como os radicais hidroxila que reagem com o hidrocarboneto (CUI; HUANG; DENG, 2021), como nas equações 1-4:



Os processos eletroquímicos além de converter o metano e metanol, também pode ser associado a uma outra reação redox e passar a gerar energia elétrica durante o processo, para isso o uso de reatores de eletrólito polimérico do tipo célula a combustível (SANTOS; NUNES; SILVA; RAMOS *et al.*, 2019). Aplicação desse tipo de reator para a co-geração de energia e químicos a partir do metano é relativamente recente, sendo o primeiro trabalho nesse sentido de Hibino (TOMITA; NAKAJIMA; HIBINO, 2008), onde a conversão do metano em produtos ocorre em fluxo, deixa de depender da baixa solubilidade do hidrocarboneto na água ou eletrólito aquoso, devido a reação em tripla fase permitida em uma célula a combustível.

Para esse tipo de reator em um recente artigo de revisão (DE SOUZA; FLORIO; ANTOLINI; NETO, 2022) foi indicado que o catalisador que obteve maior conversão de metano em metanol é baseado em Pd e Cu, no qual (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021) essa atividade foi explicada pela afinidade do metano por PdO e o cobre ativando a água para a geração das espécies reativas oxigenadas, como o radical $\bullet\text{OH}$.

No entanto, a mesma espécie que possibilita a conversão do metano em produtos, as EOR, também tem a capacidade de oxidar o usual suporte de carbono para esse tipo de eletrocatalisador (BEKISCH; SKADELL; POPPITZ; SCHULZ *et al.*, 2020; VON KRAEMER; WIKANDER; LINDBERGH; LUNDBLAD *et al.*, 2008), com isso reduzindo a vida útil do material.

Então, a busca por novos suportes passa a ser quase tão importante como o desenvolvimento de catalisadores que viabilizem essa reação. Para isso, suportes baseados em óxidos metálicos, como os óxidos de estanho e de titânio, apresentam em certas condições boa condução elétrica, alta área superficial e grande estabilidade química e eletroquímica, além de poderem ser atuantes na reação, por exemplo, TiO_2 já foi apontado como um material quando associado ao paládio pode auxiliar a conversão do hidrocarboneto. (DE MOURA SOUZA; DE SOUZA; BATISTA; DOS SANTOS *et al.*, 2020).

O mesmo pode ser dito do antimônio (GODOI; SANTOS; NUNES; SILVA *et al.*, 2022), ele é um dopante bastante usado para aumentar a condução e estabilidade de óxidos de estanho, chamado de ATO. Na literatura a associação de Pd com ATO favorece a formação de espécies oxigenadas reativas, devido ao efeito sinérgico da adsorção do hidrogênio na água com a facilidade dos óxidos de estanho e antimônio em quebrar a ligação H-OH (SUN; LIU; BAO; LI *et al.*, 2014), o ATO também apresenta boa condução elétrica, resistência a corrosão (QU; WANG; SUI; GU, 2014).

Nesse contexto, essa dissertação estudou tanto o óxido de titânio (TiO_2) como o Estanho dopado com antimônio (ATO) como suportes para catalisadores a base de paládio e cobre.

2. Objetivos

Estudar o efeito dos suportes de oxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e do oxido de titânio (TiO_2) para catalisadores baseados em paládio e cobre para a cogeração de energia elétrica e metanol a partir de metano em um reator de eletrólito polimérico do tipo célula a combustível a pressão e temperatura ambiente.

3. Revisão Bibliográfica

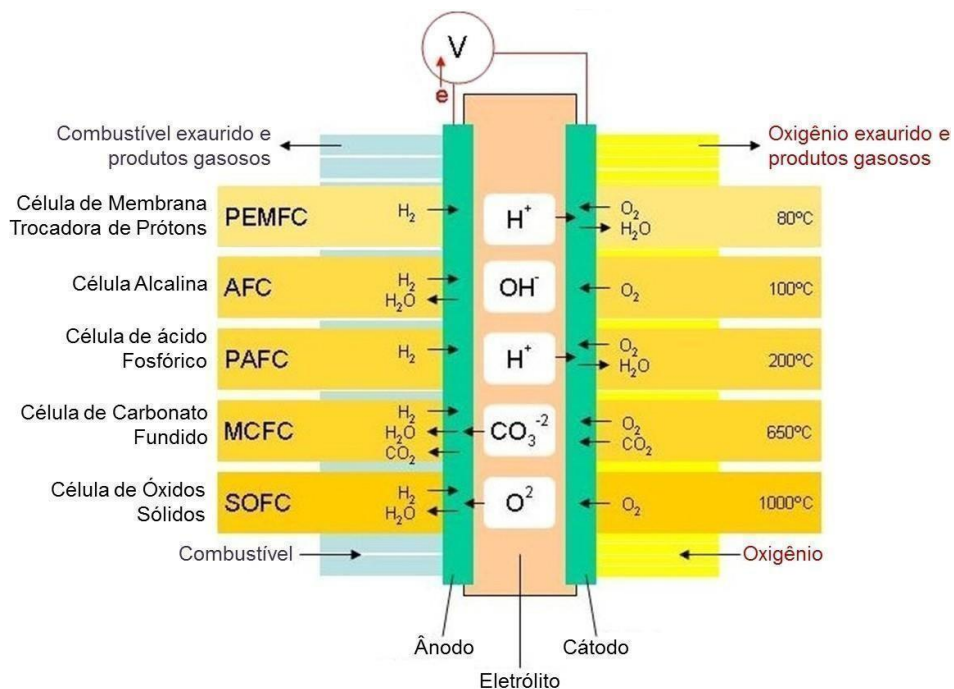
O metano (CH_4) é um gás incolor que possui uma estrutura molecular tetraédrica que lhe confere característica apolar. É um dos gases que fazem parte da problemática do efeito estufa, embora ele esteja presente significativamente na atmosfera ainda que em menor quantidade que o dióxido de carbono. Ele possui maior capacidade de absorver radiação infravermelha causador do aumento da temperatura terrestre. É termodinamicamente estável e por esse motivo os processos de conversão envolvem grandes quantidades de energia de ativação, bem como catalisadores capazes de mediar as reações conversão. (LEE, HIBINO, 2000)

A conversão do metano em produtos já é bastante explorada na indústria, principalmente pelas rotas de reforma térmica sendo elas gaseificação, combustão e pirolise. Dentre os vários processos a síntese de Fisch-Tropsch se destaca, porém essa rota é extremamente agressiva pois utiliza altas temperaturas e pressão. Rotas mais amenas podem ser adotadas, tais como: foto conversão, bioconversão e eletroconversão, embora esses processos sejam menos agressivos eles são mais seletivos. Uma das dificuldades na conversão do metano é controlar as reações, a eletroconversão vem sendo estudada por ser possível obter um melhor controle do sistema reacional onde é escolhido um potencial de trabalho que melhor se adequa ao eletrólito, catalisador e temperatura utilizados. (GARCIA *et al.*, 2020; GODOI *et al.*, 2021)

Para eletroconversão é necessário o uso de reatores, nos últimos anos reatores de eletrólito sólido do tipo célula a combustível vem sendo explorado com objetivo de aprimorar o processo de conversão de produtos com o acréscimo de gerar energia elétrica. A célula a combustível é um tipo de reator eletroquímico que gera energia através das reações de oxidorredução, ela consiste em dois eletrodos separados por um eletrólito. O eletrólito atua como um meio de transporte para íons gerados nas reações do ânodo e cátodo, esse processo possui alta eficiência devido a pouca perda de energia durante a conversão química. A possibilidade de utilizar diversos combustíveis associados a eletrólitos adequados ao tipo de conversão desejada. (RAMOS *et al.*, 2020).

Os principais tipos de células a combustível são: Células de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC), Célula Alcalina (AFC), Célula de Ácido Fosfórico (PAFC), Célula de carbonato Fundido (MCFC), Célula de Óxidos Sólidos (SOFC), como ilustrado na Figura 2. Elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e operam em condições diferentes, de forma a favorecer as reações que ocorrem no ânodo e cátodo de cada uma delas. (GODOI *et al.*, 2021) Existem células que operam em altas temperaturas, Célula de carbonato Fundido (MCFC) e Célula de Óxidos Sólidos (SOFC), e Células que operam em baixa temperatura Células de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC), Célula Alcalina (AFC), Célula de Ácido Fosfórico (PAFC). Em geral o grau de pureza dos gases combustíveis influencia no material de construção do reator assim como no eletrólito e catalisador a serem usados para operação do dispositivo. (LINARDI, 2010)

Figura 02 - Principais tipos de Célula a combustível

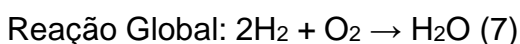
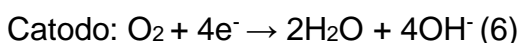
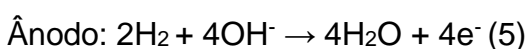


Fonte: Santos, 2021.

A composição das células a combustível se mantém a mesma na maioria delas devido ao princípio básico a qual essa tecnologia se baseia, inventada em 1839 por William Robert Grove quando este executava um experimento de quebra das moléculas de água observou a passagem de corrente elétrica entre os eletrodos.

Embora promissora a tecnologia de célula a combustível só foi implementada de forma prática mais de um século depois, quando a NASA (National Aeronautics Space Administration) nos anos 1960 desenvolveu dispositivos a serem usados na corrida espacial como geradores de energia nas missões espaciais Gemini e Apollo. Já nos anos 70 com a eminente crise do petróleo as células a combustível voltaram a ter relevância devido a eficiência energética da conversão eletroquímica quando comparada as máquinas térmicas, mas seus custos proibitivos não a tiraram dos laboratórios. (LINARDI, 2010; LEE, HIBINO, 2011).

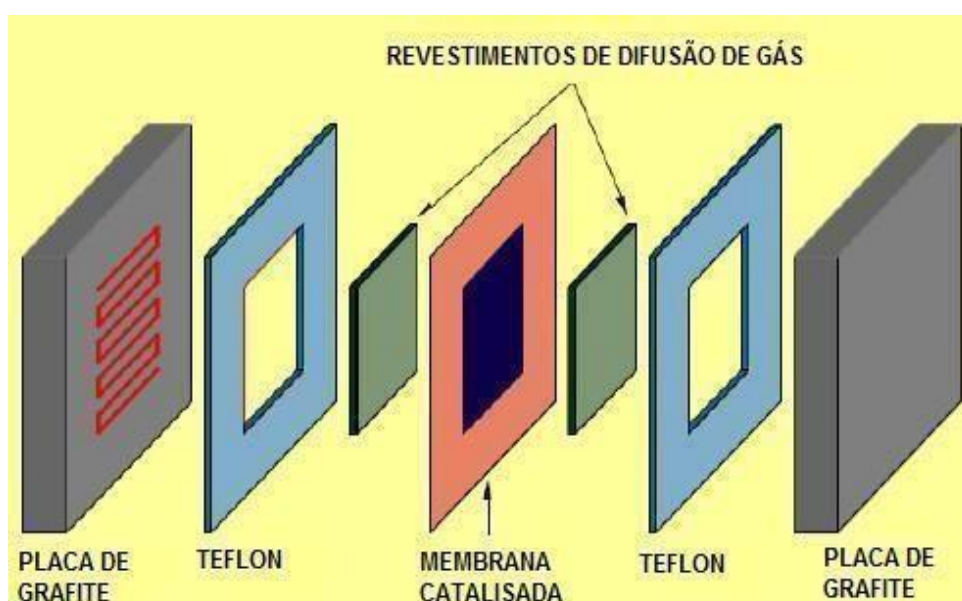
O funcionamento das células a combustível se assemelha ao das baterias e pilhas, com a diferença que nelas o agente redutor e o agente oxidante devem ser fornecidos em fluxos constantes de maneira a manter a operação pelo tempo desejado. Em suma os componentes essenciais a uma célula a combustível são eletrodo anódico, eletrodo catódico e eletrólito, juntos eles formam o MEA que quando alimentado por um combustível na câmara do anodo e um oxidante na câmara do catodo e a diferença de potencial químico entre as semirreações anódica e catódica torna espontânea a reação, o eletrólito funciona como barreira entre eles impedindo uma combustão direta, porém permitindo que íons migrem de um eletrodo para o outro. (LINARDI, 2010) Os diferentes tipos de células conduzem diferentes tipos de moléculas, por exemplo, quando o combustível é hidrogênio no anodo ocorre a oxidação do combustível e no catodo a redução do oxidante, como nas seguintes reações:



Na equação 1, são liberados elétrons a serem conduzidos por um circuito externo até o catodo, através do eletrólito polimérico são conduzidos íons hidroxila OH^- para o catodo, onde irão reagir com oxigênio e produzir H_2O como nas equações 6 e 7. O meio alcalino favorece a condução de hidróxidos alcalinos, embora favoreça um grande problema se instaura, os carbonatos, pois eles competem pelos sítios ativos do catalisador diminuindo a eficiência da célula. (LINARDI, 2010; CAMARGO, 2019)

A estrutura geral das células a combustível de baixa temperatura seguem o organograma da Figura 3, os componentes são: placas de grafite torneadas com serpentinas por onde o combustível e o oxigênio, espaçadores de teflon que vedam os gases nas serpentinas, os eletrodos anodo e catodo e membrana de Nafion. (LINARDI, 2010; ANTONIASSI, 2013). Nas células alcalinas a mesma membrana polimérica pode ser usada, necessitando apenas que seja modificado com solução de hidróxido de potássio (KOH), nestas células há o fornecimento de solução alcalina junto com o combustível, ou seja a membrana de nafion funciona com uma barreira e a condução iônica é feita pelos íons OH^- . (SANTOS, 2017; CAMARGO, 2019)

Figura 10 Organograma Celula a combustível



Fonte: Santos, 2017

As células a combustível podem ser aplicadas na oxidação do metano para obtenção de energia, produtos de valor agregado e ambos, e em todos os casos o diferencial é o material e as condições de operação. A oxidação do metano pode ocorrer tanto no lado do ânodo quanto no lado do cátodo. Otsuka *et al.*, (1998) relataram a oxidação parcial de alcenos em baixas temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$) usando sistemas gasosos de células a combustível de alqueno- O_2 e para hidroxila de alcanos e aromáticos aplicando reações de células de combustível de $\text{H}_2\text{-O}_2$, que controlam a

taxa de reação e seletividade por um resistor variável ou potenciostato no circuito externo.

Spinner e Mustain (2013), usaram um polímero de troca de ânions carbonato em um reator tipo célula de combustível, para converter metano em CH_3OH , HCHO , CO , HCOO e outras espécies oxigenadas de baixo peso molecular à temperatura ambiente. O metano foi ativado eletroquimicamente em um eletrocatalisador NiO-ZrO_2 e os ânions carbonato foram usados como doadores de oxigênio para facilitar a ativação do metano.

Nandenha *et al.* (2019) geraram metanol através da oxidação parcial do metano no cátodo de um reator de membrana sólida do tipo PEMFC ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_4$) à temperatura ambiente. CH_4 foi injetado no cátodo juntamente com uma solução de H_2O_2 . Eles observaram que a camada catalítica adsorveu metano e H_2O_2 nos sítios ativos, gerando radicais $\text{OH}\cdot$, que reagiram com o metano, dando origem à formação de metanol. A produção de metanol foi maior na faixa potencial de 600-400 mV.

Santos *et al.* (2017; 2021) realizaram a oxidação parcial do metano para cogeração de energia e produtos químicos em Pt/C, Pd/C e Ni/C em uma célula a combustível de membrana de troca aniônica alcalina (AAEMFC). Os dados de FTIR sugerem que o metano foi convertido em pequenas moléculas orgânicas como metanol e formato em diferentes potenciais para Pt/C, Pd/C e Ni/C. A maior eficiência de conversão foi de cerca de 20% a 0,3 V usando um catalisador Pt/C; a conversão máxima sobre Pd/C foi de 17,5% em 0,15 V, associada à formação de uma fina camada de PdO na superfície catalítica. (GODOI *et al.*, 2021; SANTOS, 2021).

Segundo Godoi *et al.* (2021) O paládio se mostra uma boa opção para oxidação do metano, porém é um metal precioso caro, por esse motivo é importante encontrar materiais que auxiliem na formação de espécies para a oxigenação do metano e possuam baixo custo. Neste cenário, o antimônio se mostra atraente para função de cocatalisador, o antimônio é um material semiconductor do tipo n, ou seja, doador de elétrons, e possui capacidade de ativar a água fornecendo assim espécies para reação e intensificando a adsorção do metano na superfície do catalisador promovida pelos sítios de paládio, pois o antimônio tende a suprimir a formação de monóxido de carbono (CO) em condições de operação de célula a combustível. Tais características levaram a vários estudos sobre a possibilidade de usá-lo como

catalisador auxiliar e como suporte para o catalisador principal em mecanismos bifuncionais. (HAAN, STAFFORD, MASEL 2010; HAAN *et al.*, 2010).

O cobre é outro metal promissor para auxiliar a conversão do metano a produtos de maior valor agregado para indústria, devido a capacidade de quebrar a molécula de água e fornecer para reação de conversão do metano íons de H^+ e OH^- componentes essenciais para reação de interesse. (GODOI *et al.* 2021, SANTOS *et al.* 2021).

Outro importante componente das células a combustível é o suporte onde o catalisador é depositado, sendo as características mais relevantes a capacidade de resistir a reação química que irá ocorrer e sem condutor eletrônico para fornecer um caminho para os elétrons irem do ânodo ao cátodo. O suporte mais comum encontrado nas células a combustível de baixa temperatura de operação é o carbono Vulcan XC 72 R mais conhecido como negro de fumo, pois oferece estabilidade química, condutividade elétrica, possui densidade aparente de 96 Kg/m^3 e partículas com tamanho médio de 50 nm. (ANTONIASSI, 2013)

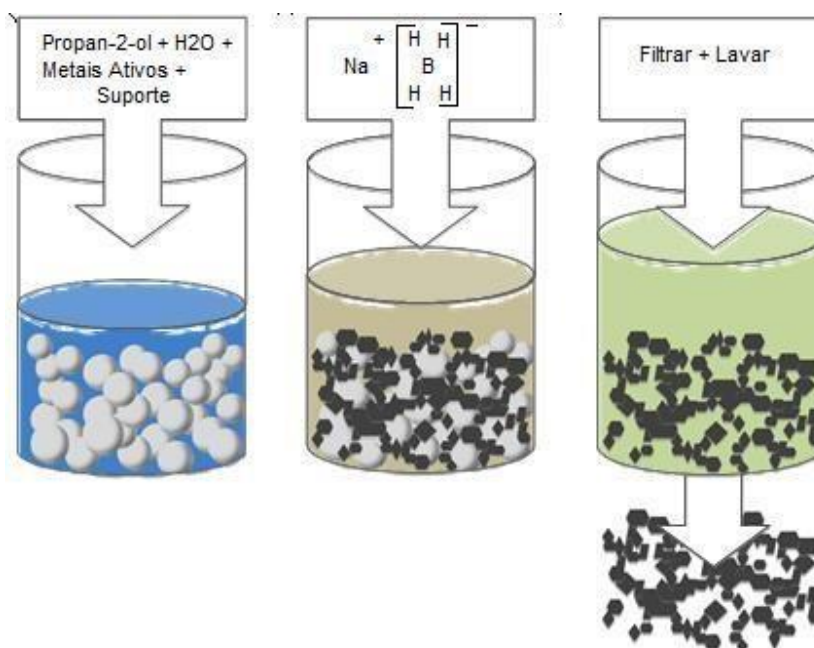
Contudo, é importante ressaltar que o carbono não suporta o meio agressivo gerado pela reação de quebra da ligação H-OH causando corrosão por efeito da oxidação do carbono, causando a lixiviação do catalisador e com isso reduzindo a ação catalítica (Kug-Seung *et al.*, 2008). Tais problemas levaram a estudos sobre suportes mais resistentes como os óxidos, esses suportes podem ainda contribuir com a reação de interesse participando da quebra das moléculas de água. Segundo Giancarlo *et al.* 2007, onde é demonstrado que além de resistência ao meio, suportes como Estanho dopado com Antimônio (ATO) apresenta capacidade de adsorver OH, condutividade elétrica e atividade na quebra da ligação H-OH. Li *et al.* 2010, Antolini *et al.* 2009, investigou a estabilidade de catalisadores de Pt suportada em ATO e relatou aumento da atividade catalítica em comparação a Pt suportada em carbono, além de ser estável térmica e quimicamente. Tais atividades se dão pela melhor dispersão das partículas de Pt no suporte. Piasentin *et al.* 2011 e Nandenha *et al.* 2018, relataram o mesmo aumento de atividade nos catalisadores de Pt suportado em ATO e ATO-C.

4. Materiais e Métodos

4.1 síntese dos Catalisadores

Para a síntese dos catalisadores binários PdCu em diferentes composições atômicas, o Nitrato de Paládio II ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –Aldrich) e cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich) na proporção de 20 wt% de carga de metais. O boroidreto de sódio (NaBH_4 – Aldrich) foi usado como agente redutor e o oxido de titânio (TiO_2), como suporte. Na etapa de redução, o suporte e as fontes metálicas foram dissolvidos em uma mistura de água/2-propanol 50/50(v/v), posteriormente foi adicionado o teor de solução Boroidreto de Sódio em excesso com 10 mL $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ de KOH. Os catalisadores obtidos passaram por um processo de filtração e posteriormente lavados com água purificada e secos a 70°C durante 2 horas (Figura 4). O mesmo método foi usado para a síntese dos catalisadores binários de PdCu suportados em ATO, utilizando Nitrato de Paládio II ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich) e cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich) na proporção de 20 wt% total de metal ativo, suportado em ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ - Aldrich). (Hyun, M.-S. *et al.* 2008, SANTOS *et al.* 2021)

Figura11 - Síntese pelo método de Boroidreto.



Fonte: Modificado de Serov, 2012

Os catalisadores foram sintetizados com proporções de metal/suporte pelo método redução via boroidreto de sódio nas configurações da Tabela 1.

Metal catalisador	Razão atômica dos metais	Suporte
Pd	100	TiO ₂
Pd/Cu	80:20	TiO ₂
Pd/Cu	50:50	TiO ₂
Pd/Cu	20:80	TiO ₂
Cu	100	TiO ₂
Pd	100	ATO
Pd/Cu	80:20	ATO
Pd/Cu	50:50	ATO
Pd/Cu	20:80	ATO
Cu	100	ATO

Tabela 1. Configurações metal/suporte sintetizadas pelo método de boroidreto.

4.2. Difração de raio-X

A técnica de difração de raio-X foi usada para obter informações sobre as características físicas dos materiais sintetizados pelo método de boroidreto. Foi possível observar a estrutura cristalina, estimar o tamanho médio de cristalito. As informações sobre estruturas cristalinas de todos os catalisadores preparados foram investigadas utilizando-se o modelo de difratômetro de raio-x Miniflex II, com fonte de radiação Cuka de 0, 15406 Å. As condições de análise foram definidas na faixa de 20° a 90°, com velocidade de varredura de 2°min⁻¹.

Para essa técnica pequenas quantidades dos catalisadores foram depositadas em um suporte de vidro, o suporte foi inserido na câmara do difratômetro. Com os dados obtidos o tamanho médio do diâmetro dos cristalitos foi calculado com auxílio da equação de Scherrer (Equação 1).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Na equação é d diâmetro médio a ser calculado das partículas em Angstroms, β é a largura da meia altura referente ao plano da partícula do catalisador analisado, é uma constante e neste trabalho foi admitido 0,9 devido as características esféricas do cristalito, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de Bragg medido em graus do ponto máximo da altura do pico. (SKOOG, HOLLER, NIEMAN; 2002)

4.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As microscopias foram obtidas usando um microscópio eletrônico JEOL JEM-2100, operado a 200 Kv. Para a construção do histograma e o cálculo do tamanho médio, 200 nanopartículas de cada catalisador foram mediadas digitalmente a partir das microscopias.

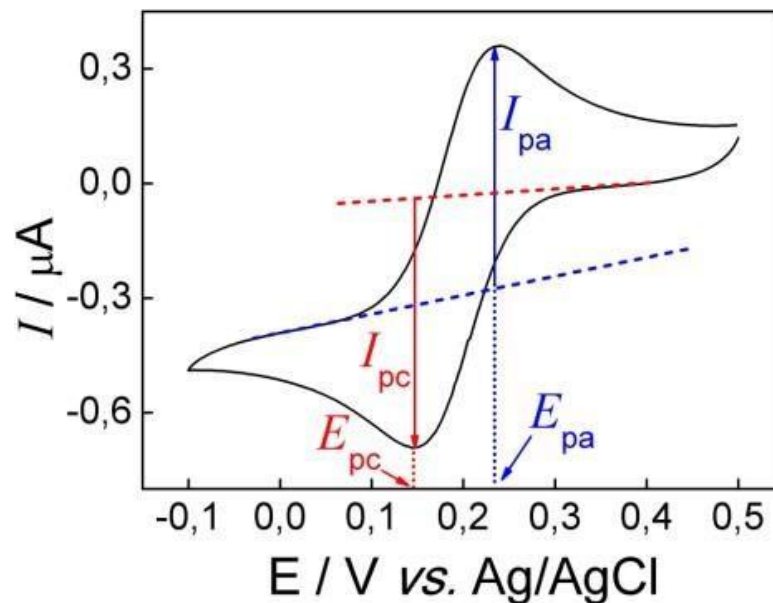
A técnica TEM consiste em um feixe de elétrons de alta voltagem que atingem a amostra que se deseja analisar, o feixe atravessa o material, os elétrons são transmitidos e projetados em um dispositivo de aquisição de imagem, a interação do feixe de elétrons com a amostra fornece informações sobre a composição química, a técnica ainda permite analisar a morfologia de estruturas e observar defeitos cristalinos. (SOUZA, W, *et al.* 2007)

4.4. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um método eletroanalítico da interface do catalisador estudado e o meio escolhido para reação acontecer, é uma análise dinâmica, controlando o potencial elétrico aplicado ao conjunto de eletrodos e a corrente faradaica que resulta desse processo é medida como ilustra a Figura 5. O eletrodo de trabalho é de carbono vítreo, nele depositado 15 μL de uma solução composta de 8mg de catalisador sintetizado, 600 μL de água ultrapura, 400 μL de propopan-2-ol e 15 μL de solução de nafion (D-520), o eletrodo de referência usados foi Ag/AgCl (3 mol L⁻¹ KCl) e uma placa de platina como contra eletrodo (área = 2 cm²).

É um método que se baseia nos fenômenos físico-químicos que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução eletrolítica, devido a pequena área do eletrodo de trabalho usa-se um eletrodo de referência com área maior, o potencial elétrico aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, mantendo o potencial elétrico do eletrodo de referência constante, estas condições permitem construir um gráfico com informações de corrente elétrica e potencial elétrico. Tais eletrodos são mergulhados em solução de pH básico, para os objetivos deste trabalho foi usada uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, e as medidas foram feitas através de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. A Figura 5 ilustra um voltamograma cíclico usando um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência, onde I_{pa} é a corrente de pico anódica, I_{pc} corrente de pico catódica, E_{pc} potencial elétrico de pico catódico e E_{pa} potencial elétrico de pico anódica. (PAIOLA, 2017)

Figura 05 - Exemplo de Voltamograma Cíclico



Fonte: PAIOLA, 2017

4.5 Testes em reator de eletrólito polimérico

Para a os testes em reator de eletrólito polimérico, o conjunto de eletrodos de membrana (MEA) foi feito com uma membrana *Nafion*[®] 117 tratada com KOH por 48

horas, catalisador Pt/C BASF (20% em massa) com 1 mg cm^{-2} como cátodo em eletrodos de difusão a gás; e catalisadores com diferentes proporções de PdCu como ânodo. Todos os eletrodos foram preparados depositando a tinta catalítica, sobre um tecido de carbono tratado com PTFE. A tinta foi previamente preparada usando o eletrocatalisador seco e solução Nafion D-520 (Aldrich). O reator, uma célula com distribuição de serpentina, foi alimentado com metano a uma taxa de fluxo de 100 mL min^{-1} e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} à temperatura ambiente no ânodo e O_2 umidificado em garrafa a temperatura a 85°C com fluxo de 400 mL min^{-1} no cátodo.

4.6. Espectroscopia infravermelha transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia infravermelha transformada de Fourier (FTIR) foi usada para identificar as diferentes espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do metano em meio alcalino em diferentes potenciais. Os produtos de reação anódica foram coletados por incrementos de 50 mV e analisados por ATR- FTIR realizados em um acessório ATR (Miracle com cristal[®] de Diamante/ZnSe Pike) instalado em um espectrômetro Nicolet[®] 6700 FT-IR equipado com um detector MCT refrigerado com nitrogênio líquido. A quantificação do metanol foi feita pelo método de Boyaci utilizando os resultados obtidos por espectroscopia de Raman, estes estudos foram realizados em um equipamento de espectroscopia Horiba Scientific MacroRam Raman, fixado em comprimento de onda de 785 nm.

4.7. RAMAN in situ

A técnica de RAMAN in situ, consiste em aplicar potenciais elétrico em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Os eletrodos usados foram um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, onde nele foi depositado $15 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução composta de 8 mg de catalisador sintetizado, $600 \text{ }\mu\text{L}$ de água ultrapura, $400 \text{ }\mu\text{L}$ de propopan-2-ol e $15 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de nafion (D-520), o eletrodo de referência usados foi Ag/AgCl (3 mol L^{-1} KCl) e uma placa de platina como contra eletrodo (área = 2 cm^2).

O sistema foi posicionado dentro da câmara do raman direcionando a superfície do eletrodo de trabalho para o canhão, de modo a analisar a interação

entre a superfície do material do catalisador e a solução usada como eletrólito conforme Figura 6.

Figura 06 - Celula eletroquímica dentro da câmara do RAMAN.



Fonte: autora da dissertação

4.8. Cromatografia

A cromatografia líquida é uma técnica usada para separar compostos existentes em um material. É composta por um reservatório contendo uma solução de solvente, também chamado de fase móvel. Uma bomba de alta pressão que gera fluxo constante da fase móvel. Um injetor, usado para introduzir a amostra no fluxo da fase móvel. Uma coluna onde a fase móvel carrega a amostra e dependendo da retenção do material da amostra na coluna é feita a separação dos componentes da amostra. Um ou vários detectores possuem a função de identificar quais os componentes da amostra, à medida que eluem da coluna.

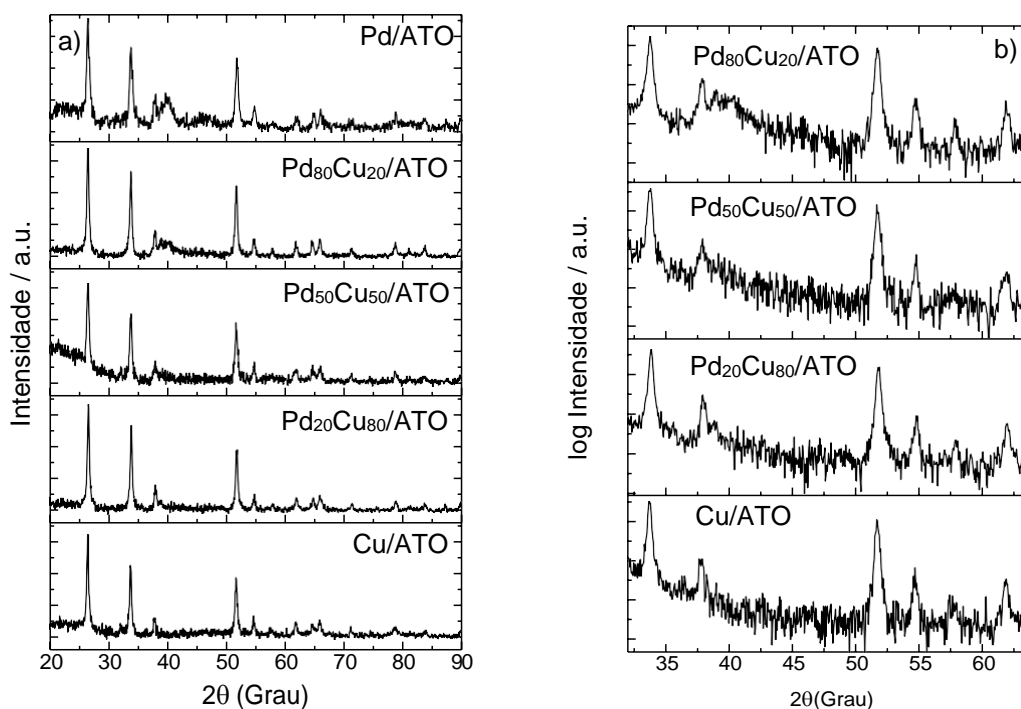
Neste trabalho foi usado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (YL9100) com detector UV/Vis com detecção feita a 205 nm, com fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ de 50% de água e 50% de acetonitrila em corrida isocrática em coluna C18 (Phenomenex Luna 5 μm , 250 x 4,6 mm). A curva de calibração apresenta a seguinte equação linear: área dos picos = $59,916 + 238,59 [\text{metanol}]$, e apresentando $r_2 = 0,9981$. As amostras usadas para cromatografia foram as mesmas usadas para a técnica de infravermelho.

5. Resultados e Discussão

5.1 Utilização do PdCu/ATO como catalisador

O $\text{Sb}_5\text{O} \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) é um excelente candidato a suporte de catalisador para a reação de ativação de água e conversão de metano em metanol. Na Figura 7, são apresentados os padrões de difração de raio-X dos materiais baseados em paládio e cobre suportado em ATO. É possível observar claramente os picos em 2θ em $\sim 26^\circ$, 33° , 38° , 51° , 54° , 62° e 64° , que corresponde ao suporte dos eletrocatalisadores, o $\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ (MONTERO; GUILLÉN; GRANQVIST; HERRERO *et al.* 2014). Uma das implicações da equação de Scherer que é usada para calcular o tamanho médio de cristalito, é que cristais maiores, apresentam picos mais estreitos e intensos, exatamente o comportamento observado para as faces cristalográficas do ATO que é predominante em todos os difratogramas.

Figura 07 - a) Difratogramas de raio-x dos catalisadores Pd e Cu suportados em ATO; b) Logaritmo das intensidades dos difratogramas de raio-x dos catalisadores contendo Cu

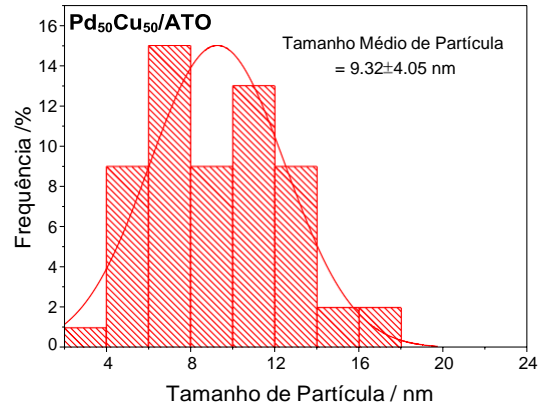
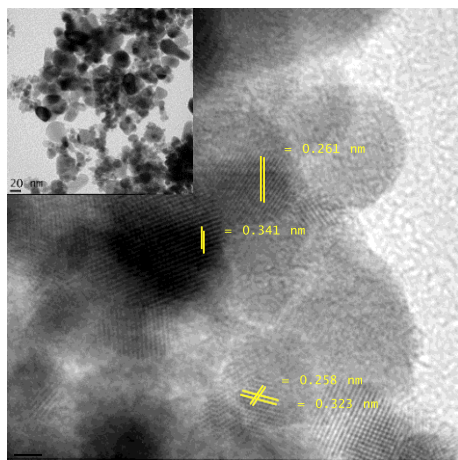
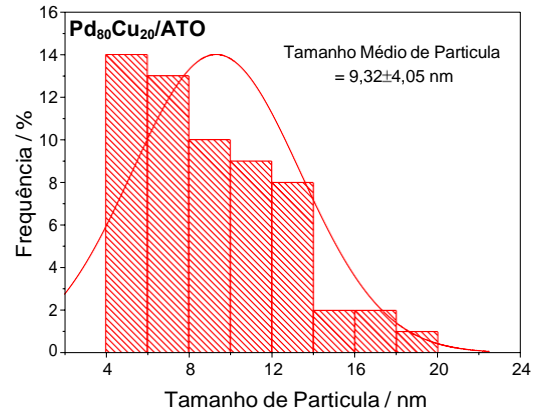
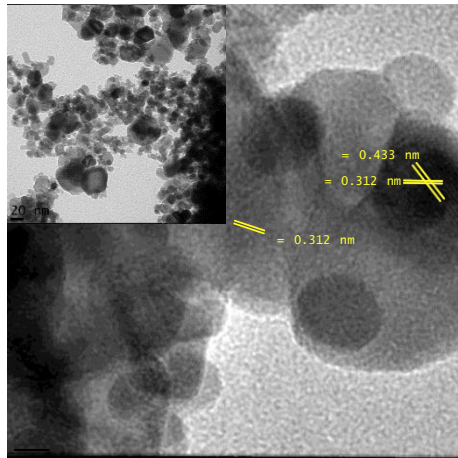
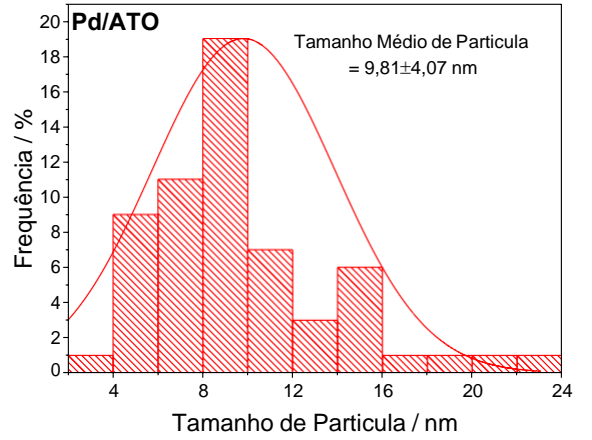
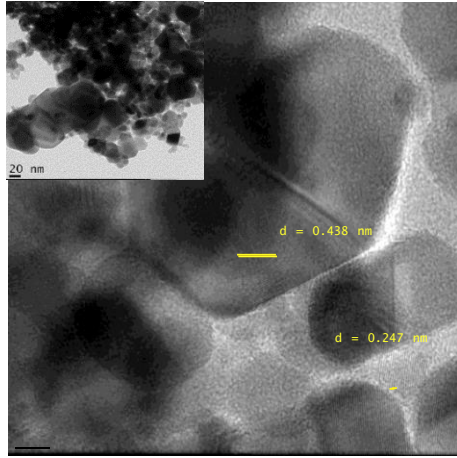


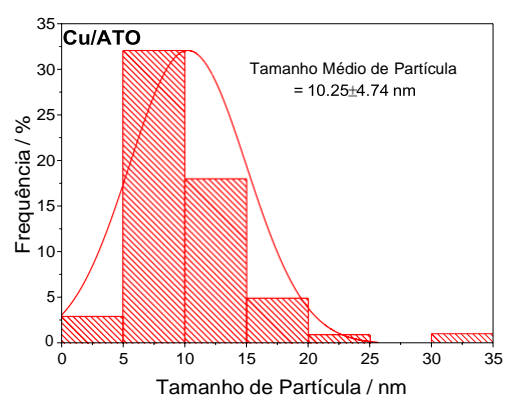
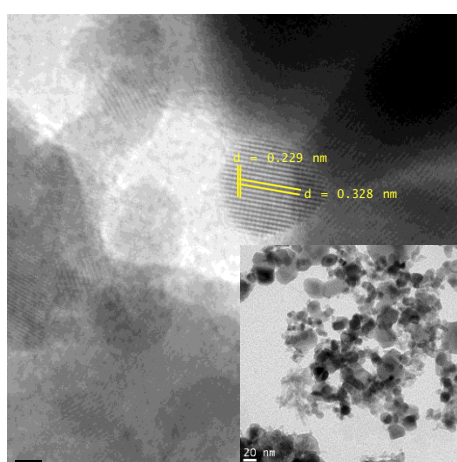
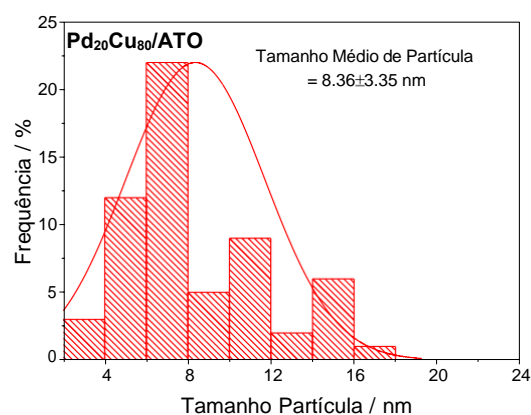
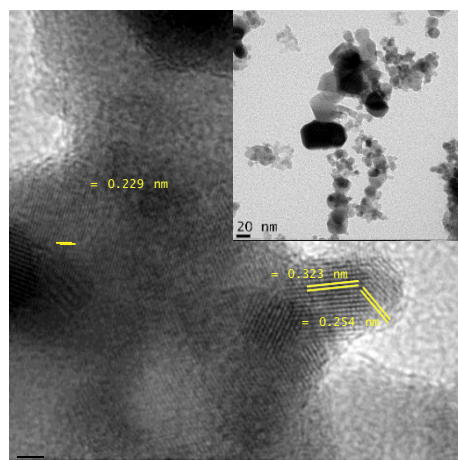
Fonte: autora da dissertação

Também é possível observar picos relacionados ao Pd bem alargados em $2\theta \sim 40^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ associados aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) de acordo com (JCPDS# 89-4897). Nota-se que esses picos praticamente desaparecem na composição de Pd₂₀Cu₈₀/ATO. No entanto, a observação de picos relacionados a cobre não pode ser feita devido à baixa cristalinidade dos óxidos desse metal. Para poder observar os picos relacionados ao cobre, na Figura 7b, são apresentados os logaritmos das intensidades dos mesmos difratogramas, onde é possível observar os picos em $2\theta \sim 36^\circ, 38^\circ$ e 53° referentes ao CuO (JCPDS# 45-0937).

Para observar a morfologia das nanopartículas, na Figura 8 são apresentados as micrografias e os respectivos histogramas dos catalisadores de Pd e Cu suportados em ATO, as micrografias demonstraram que houve áreas de aglomeração dos metais ativos. Tais catalisadores quando comparados com os mesmos metais ativos e composições, porém suportados em carbono apresentam regiões de aglomeração como apresentado anteriormente e relatado literatura (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021). O tamanho médio das partículas foi determinado pelo refinamento dos dados do histograma apresentado na Figura 8, para o catalisador de Pd/ATO as partículas foram determinadas com 9,81 nm, para o catalisador de Pd₈₀Cu₂₀/ATO partículas com 9,32 nm, para o catalisador de Pd₅₀Cu₅₀/ATO partículas com 9,27 nm, para o catalisador de Pd₂₀Cu₈₀/ATO partículas com 8,36 nm e para o catalisador Cu/ATO partículas com 10,25 nm.

Figura 08 Microscopia Eletrônica de Transmissão dos Catalisadores Pd/Cu suportados em ATO





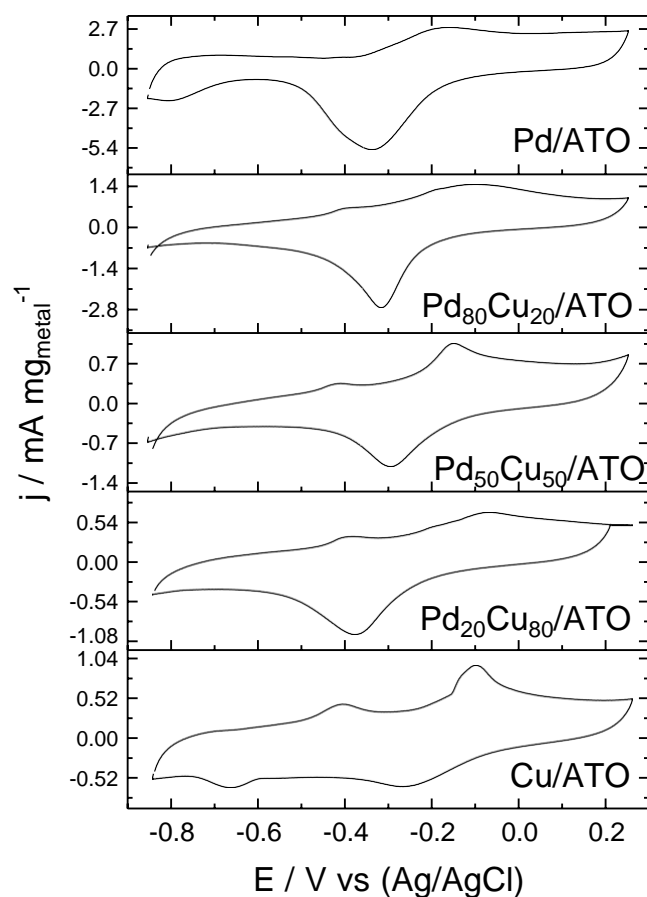
Fonte: autora da dissertação

Nota-se que os catalisadores ficam aglomerados em algumas regiões do suporte baseado em óxido de estanho, esse tipo de morfologia é observado também para outras nanopartículas suportadas em óxidos metálicos como o ATO e TiO₂ (BAGHERI; MUHD JULKAPLI; BEE ABD HAMID, 2014; COGNARD; OZOUF; BEAUGER; BERTHOMÉ *et al.*, 2017; QU; WANG; SUI; GU, 2014). É válido notar que as nanopartículas de Pd apresentam boa cristalinidade e franjas bem definidas quando suportadas em ATO, similar ao reportado por Qu e colaboradores (QU; WANG; SUI; GU, 2014).

Na Figura 9, são apresentados os voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd:Cu e observa-se os picos característicos de adsorção de desorção de hidrogênio sobre paládio na região de -0.85 até -0.6 V (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021), esse processo perde muita definição com acréscimo de cobre no material, provavelmente por meio de um processo sinérgico dos óxidos presentes que inibem a

presença de hidrogênio na superfície de paládio (QU; WANG; SUI; GU, 2014). O acréscimo de cobre na composição do catalisador faz surgir também picos anódicos em -0,5 e -0,2 V atrelados aos processo de oxidação do $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (MAYER, 1992; WANG; HE, 2012) e $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (WANG; HE, 2012) respectivamente.

Figura 09 - Curvas de voltametria cíclica dos catalisadores suportados em ATO em diferentes proporções PdCu



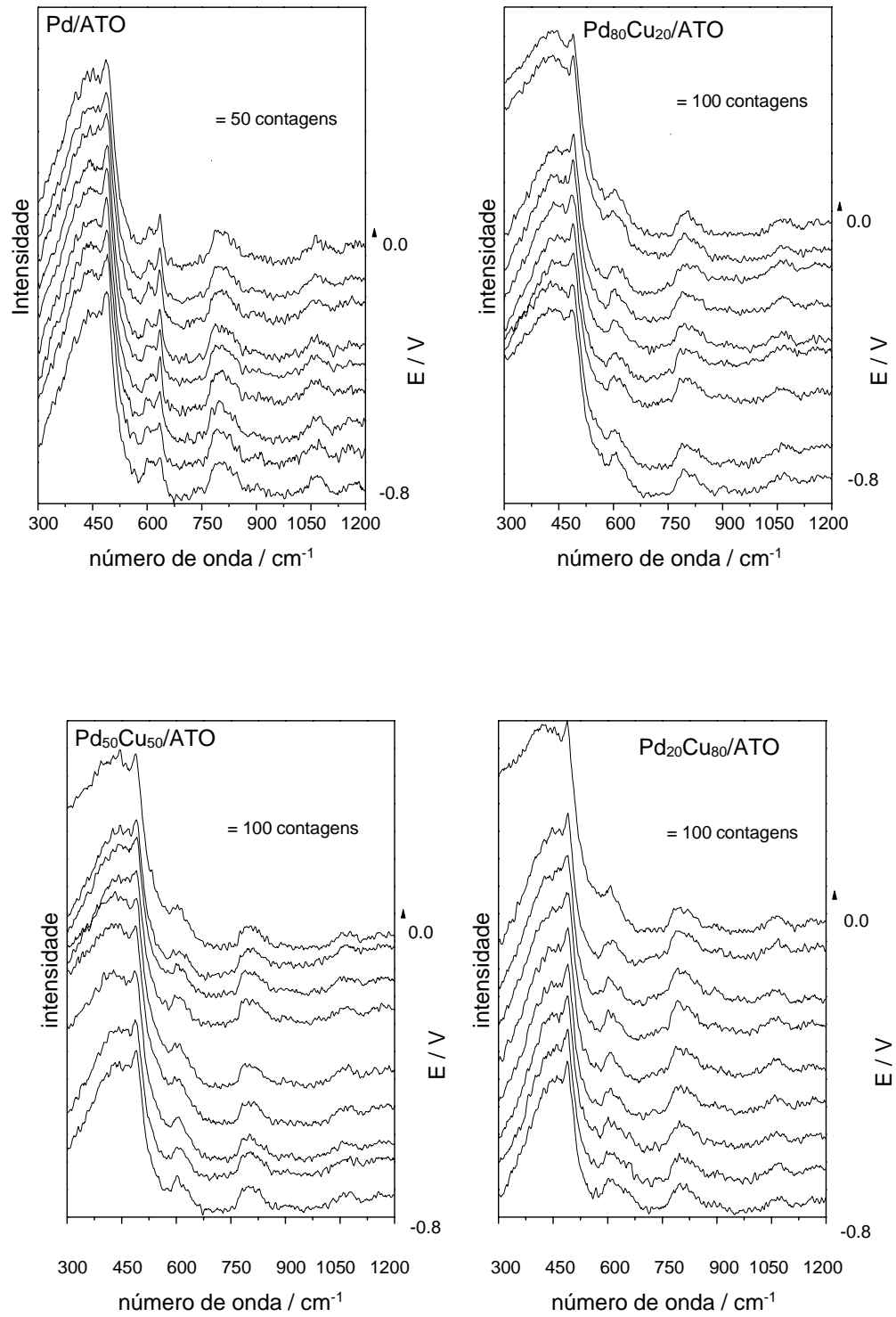
Fonte: autora da dissertação

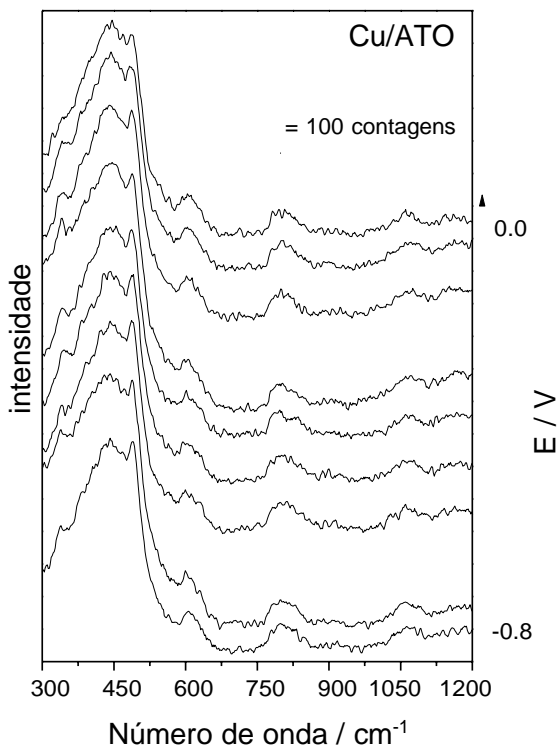
Para obter mais detalhes dos processos ocorridos na interação do catalisador com água, uma etapa importante para a oxidação parcial do metano, foram feitas medidas eletroquímicas assistidas por Raman in situ, apresentados na Figura 10. Onde é possível observar as bandas em 794, 974, e 1.166 cm^{-1} correspondendo a $\nu(\text{C}-\text{S})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ e $\nu(\text{CF}_2)$ do Nafion (DE SOUZA; NETO; CALEGARO; SANTOS *et al.*, 2011), as bandas em 489 relacionada ao E_g do SnO_2 e a banda convolvidas

com centros em 785 e ~ 831 cm^{-1} relacionados ao ATO (MESTL; RUIZ; DELMON; KNOZINGER, 1994; ZHANG; WANG; MA; WANG *et al.*, 2022). Nota-se também o incremento na banda centrada em 639 cm^{-1} correspondente a torção da ligação PdO-H (MUNIZ-MIRANDA; ZOPPI; MUNIZ-MIRANDA; CALISI, 2020), indicando a oxidação do Pd em função do potencial, no catalisador Pd/ATO, no entanto nos demais materiais essa banda é bem menos intensa, corroborando com o observado na voltametria cíclica, onde o perfil do Pd é suprimido, provavelmente devido ao metal nobre ser recoberto pelos óxidos metálicos menos nobres.

É possível observar as bandas em 794, 974, e 1.166 cm^{-1} correspondendo a $\nu(\text{C}-\text{S})$, $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ e $\nu(\text{CF}_2)$ do Nafion (Souza *et al.*, 2011)(DE SOUZA; NETO; CALEGARO; SANTOS *et al.*, 2011), as bandas em 489 relacionada ao Eg do SnO_2 e a banda convolvidas com centros em 785 e ~831 cm^{-1} relacionados ao ATO (ZHANG *et al.*, 2022; MESTIL 1994). Nota-se também o incremento na banda centrada em 639 cm^{-1} correspondente a torção da ligação PdO-H (MUNIZ-MIRANDA *et al.*, 2020), indicando a oxidação do Pd em função do potencial, no catalisador Pd/ATO, no entanto nos demais materiais essa banda é bem menos intensa, corroborando com o observado na voltametria cíclica, onde o perfil do Pd é suprimido, provavelmente devido ao metal nobre ser recoberto pelos óxidos metálicos menos nobres.

Figura 10 Espectros de Raman *in-situ* coletados a cada 100 mV



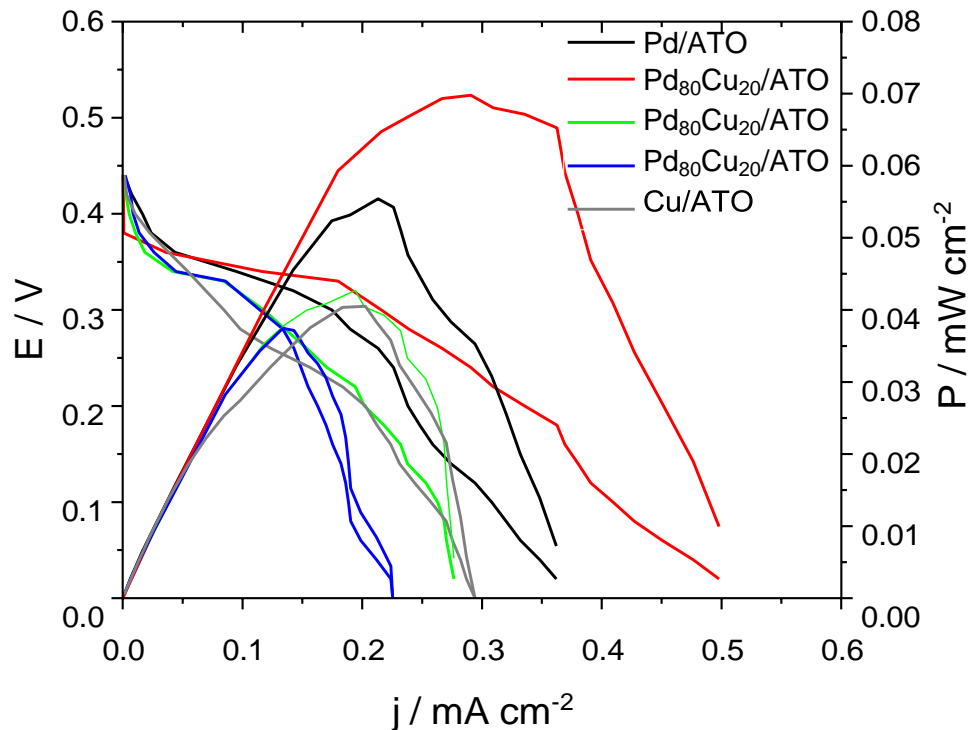


Fonte: autora da dissertação

Nos materiais contendo cobre é possível observar uma banda em $\sim 343 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao CuO (DENG; HANDOKO; DU; XI *et al.*, 2016), notando que essa banda vai ficando mais evidente nos materiais com maior teor de cobre, o aumento do teor de cobre no catalisador também desloca o potencial de aparecimento dessa banda para potenciais mais negativos.

A reação de conversão de metano em metanol foi realizada em um reator polimérico eletrolítico – tipo célula a combustível com cogeração de energia Figura 11, é possível observar que todos os materiais apresentam valor de circuito aberto (OCV) muito próximo de 0,45 V, indicando que o apoio da ATO apresenta forte influência nesse aspecto. O OCV medido é cerca de 50 mV maior do que o relatado para reator semelhante na literatura (DE SOUZA; FLORIO; ANTOLINI; NETO, 2022).

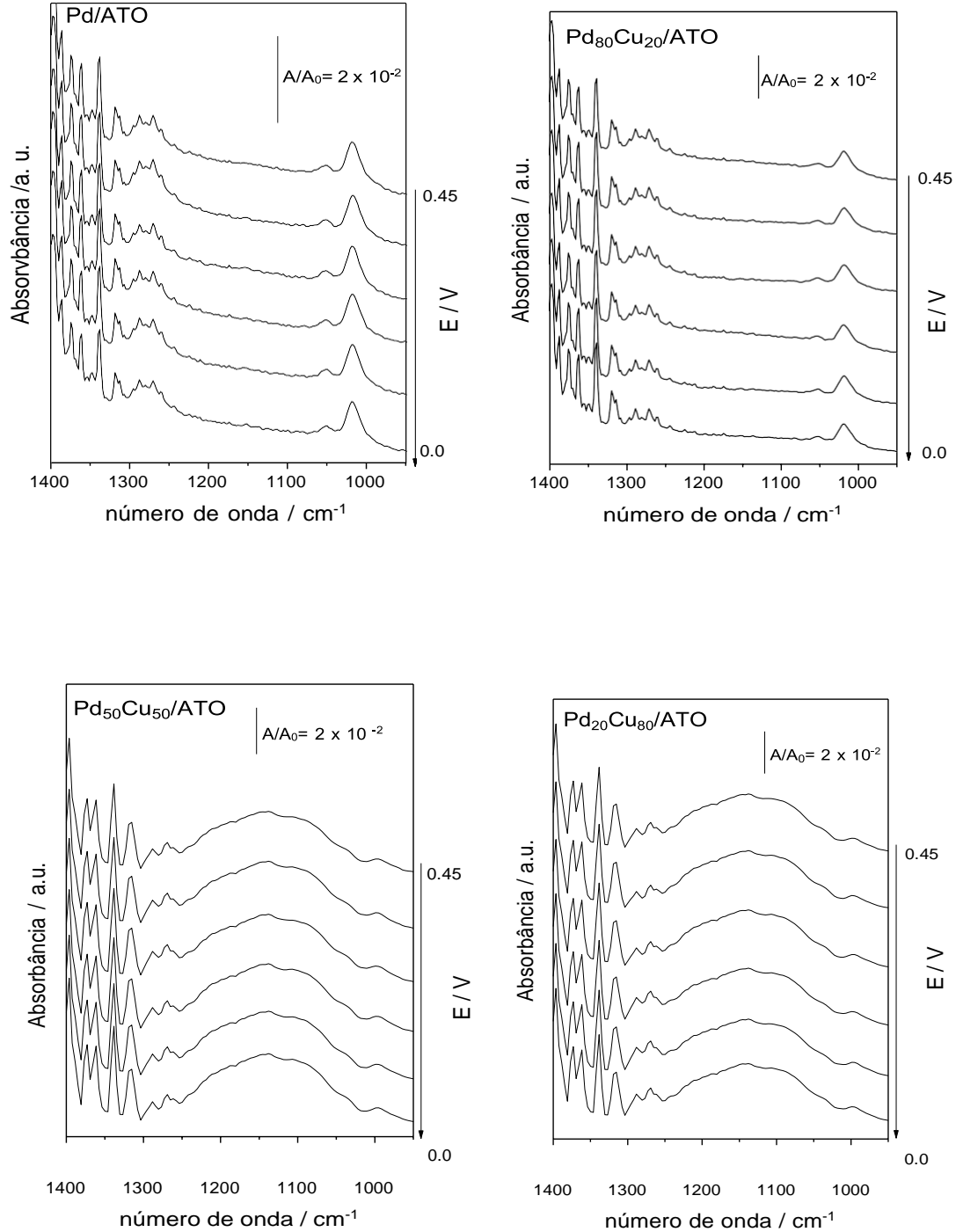
Figura 11 Curva de Polarização e Potência dos Reatores de Eletrólito Polimérico do Tipo Celula a Combustível

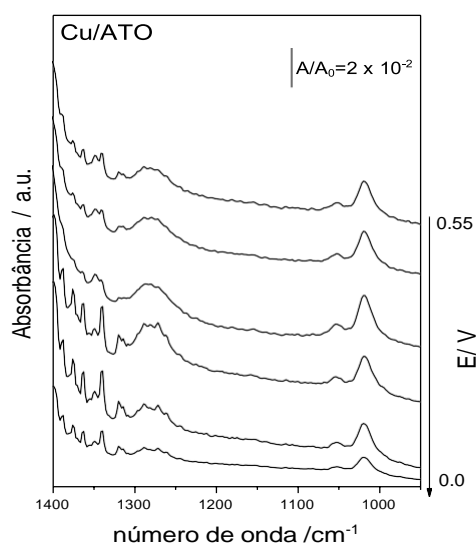


Fonte: autora da dissertação

O catalisador Pd₈₀Cu₂₀/ATO (0,07 mW cm⁻²) a densidade de potência máxima cerca de 26% maior que Pd/ATO (0,05 mW cm⁻²) o segundo material mais ativo, para Pd₅₀Cu₅₀/ATO, Pd₂₀Cu₈₀/ATO e Cu/ATO a densidade de potência máxima obtida foi respectivamente 0,04, 0,038 e 0,04 mW cm⁻². Alíquotas foram coletadas do efluente do reator a cada 100 mV por 5 min, os produtos foram identificados por espectroscopia no infravermelho (Figura 12), onde é possível observar bandas referentes ao metanol em 1075 e 1032 cm⁻¹ (NANDENHA; PIASENTIN; SILVA; FONTES *et al.*, 2019; SANTOS; NUNES; SILVA; RAMOS *et al.*, 2019) bem visível quando utilizado os materiais Pd/ATO, Pd₈₀Cu₂₀/ATO e Cu/ATO, sendo que para Cu/ATO apresenta um perfil decrescente junto com o potencial.

Figura 12 Espectros de FTIR das amostras de efluentes coletados na saída do reator





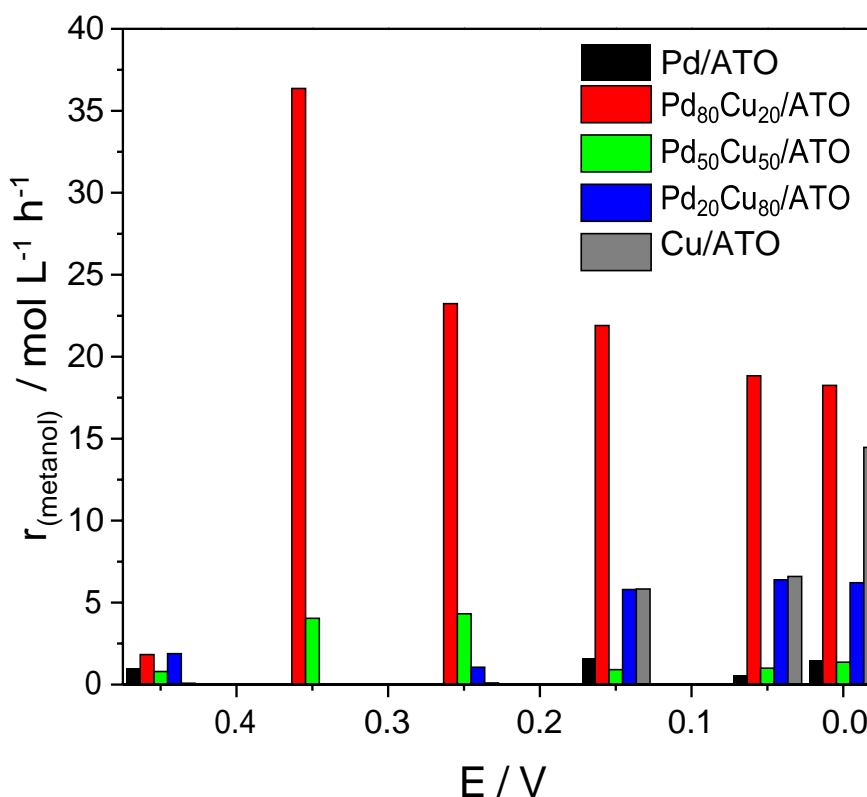
Fonte: autora da dissertação

Para os materiais Pd₅₀Cu₅₀/ATO e Pd₂₀Cu₈₀/ATO é possível observar a banda referente aos íons carbonato em 1375 cm⁻¹ (FANG; WANG; SHEN; CUI *et al.*, 2010; FONTES; PIASENTIN; AYOUB; DA SILVA *et al.*, 2015), indicando que a associação de Pd com altas quantidades de cobre pode favorecer a produção de espécies mais oxidadas. Esta característica também é marcada pela banda larga centrada em 1140 cm⁻¹ indicando grandes proporções de formiato, confirmada pela banda estreita em 1345 cm⁻¹ (BECKINGHAM; LYND; MILLER, 2018)

O metanol produzido foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência e reportado como o fator cinético (equação 2) – taxa de reação, o resultado é mostrado na Figura 13, onde é possível observar que a composição Pd₈₀Cu₂₀/ATO é mais ativa para a conversão de metano em metanol em todos os potenciais. O uso de ATO como suporte favoreceu a produção de metanol a partir de metano em Cu/ATO, o que praticamente não é observado para Cu/C (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021). No entanto, misturas de Pd e Cu com alto teor de cobre parecem direcionar a produção de compostos mais oxidados, como carbonato e formiato.

$$r = \frac{\text{Methanol amount}}{\text{Volume} \times \text{Time}} \quad (2)$$

Figura 13 Taxa de reação para a produção de metanol em função do potencial



Fonte: autora da dissertação

Indicando que o uso de ATO como suporte de catalisador de PdCu é promissor para a reação de conversão de metano em metanol.

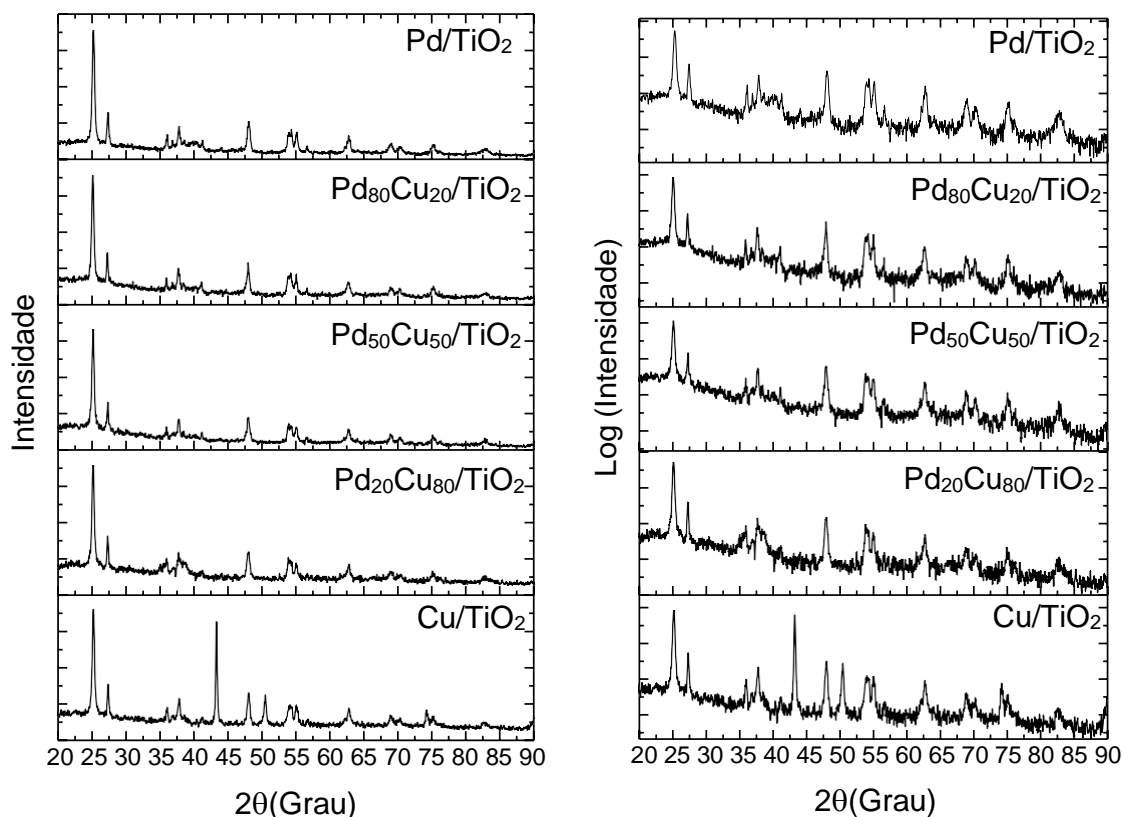
5.2. Utilização do PdCu/TiO₂ como catalisador

O ATO é uma opção promissora para suporte de catalisadores, no entanto um outro tipo de oxido interessante, inclusive pelo custo é o TiO₂.

Os padrões de DRX são apresentados na Figura 14, e é possível ver os picos relativos a fase anatase do TiO₂ (JCPDS #21-1272) em $2\theta = \sim 25^\circ, 27^\circ, 37^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ, 63^\circ, 68^\circ, 70^\circ, 75^\circ$ e 78° e o pico em 43° da fase rutilo do TiO₂ (JCPDS # 75-1537). Devido à alta difração correspondente ao suporte de TiO₂, para melhor observar as nanopartículas de cobre e paládio, foi feito o logaritmo das intensidades dos DRX medidos (Figura 14b). Nos materiais contendo Pd não se vê claramente os picos correspondentes ao sistema cubico de face centrada (GODOI; SANTOS; SILVA;

TAGOMORI *et al.*, 2021), mas nota-se um pico convoluido em $\sim 40^\circ$ correspondente ao plano (111), como a diminuição em função do acréscimo de cobre, o pico em 67° correspondente ao plano 220 aparece muito fraco apenas para o material Pd/TiO₂ os picos localizados em 46° , 82° e 86° são correspondente aos planos 200, 311 e 222 não puderam ser notados devido à baixa intensidade e/ou convolução com picos do TiO₂.

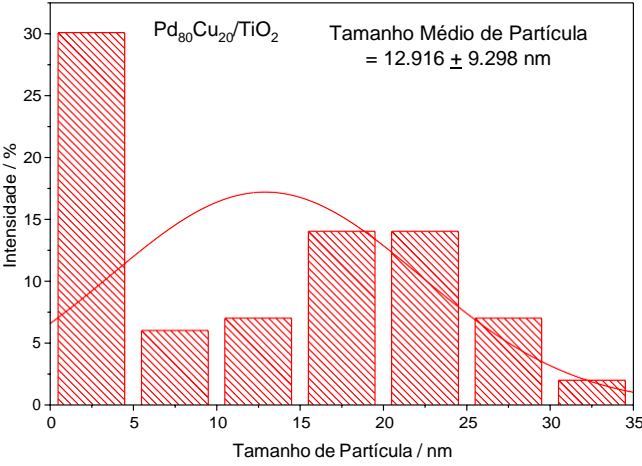
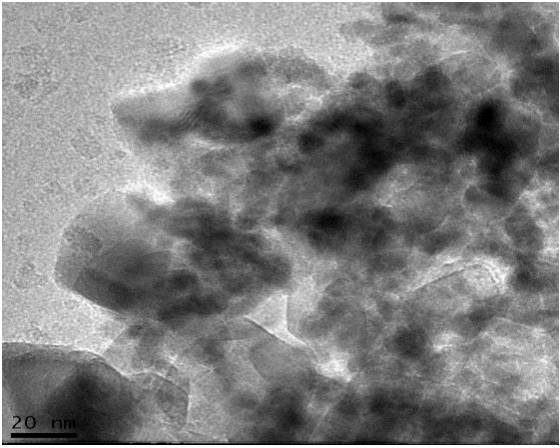
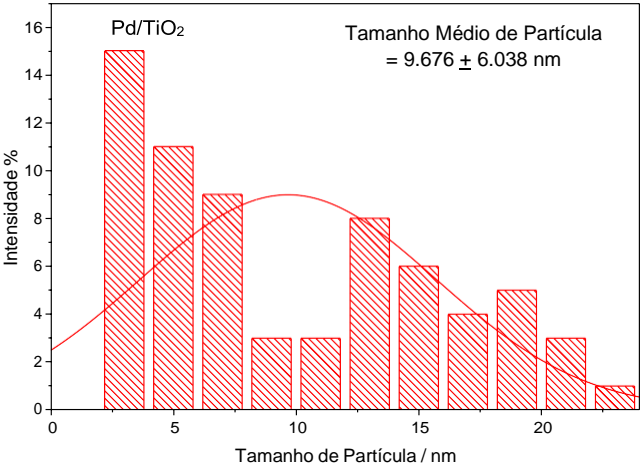
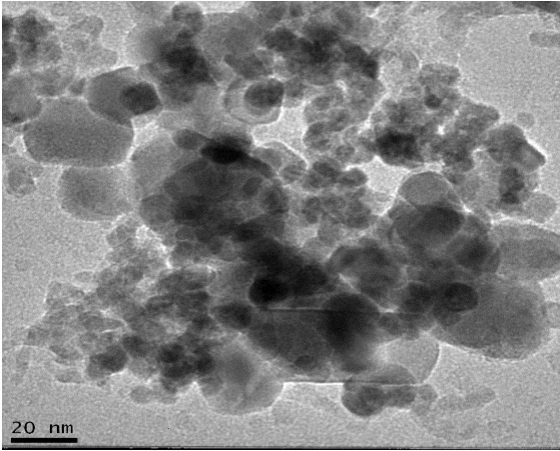
Figura 14 a) Difratomogramas de raio-x dos catalisadores Pd e Cu suportados em TiO_2 ;
b) Logaritmo das intensidades dos difratogramas de raio-x dos catalisadores contendo Cu

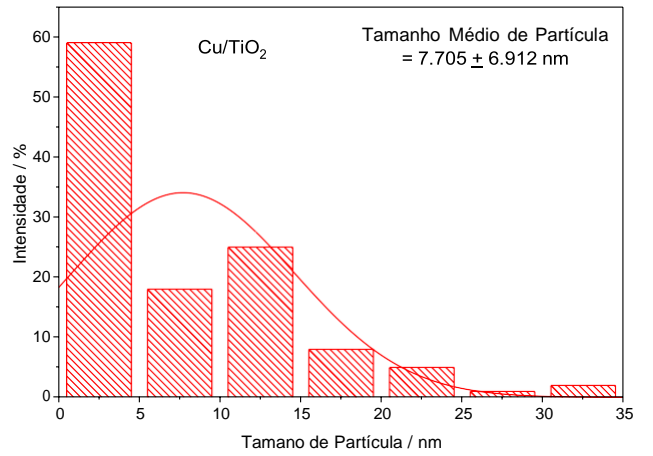
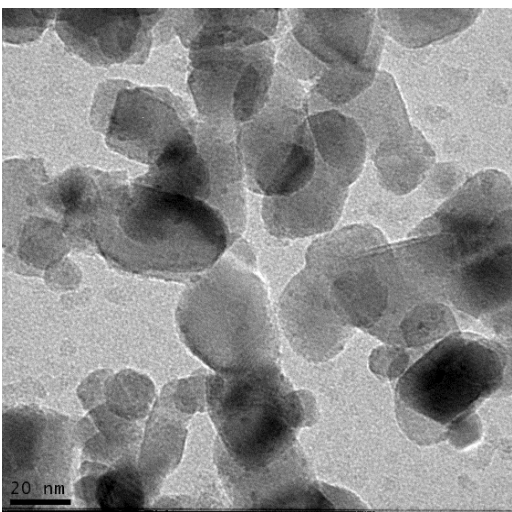
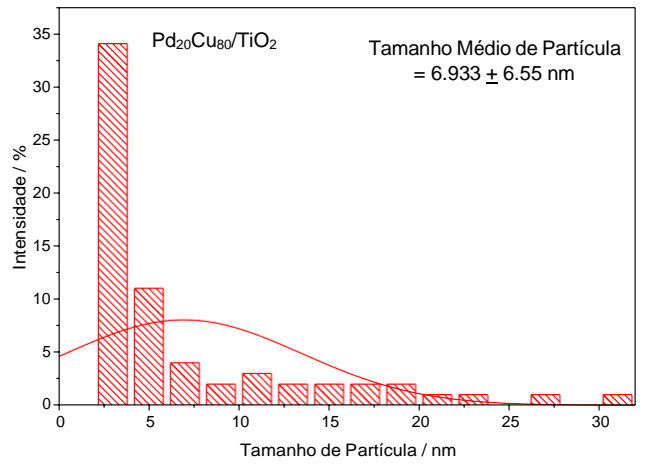
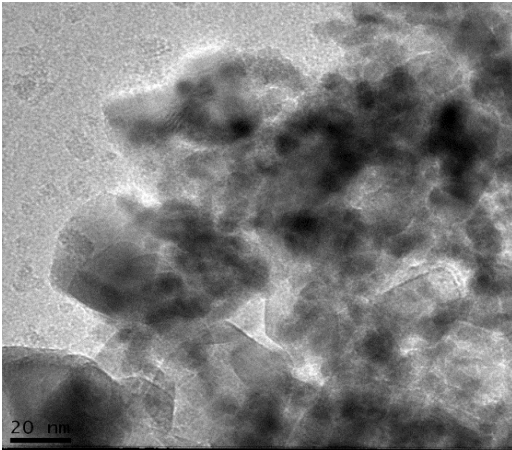
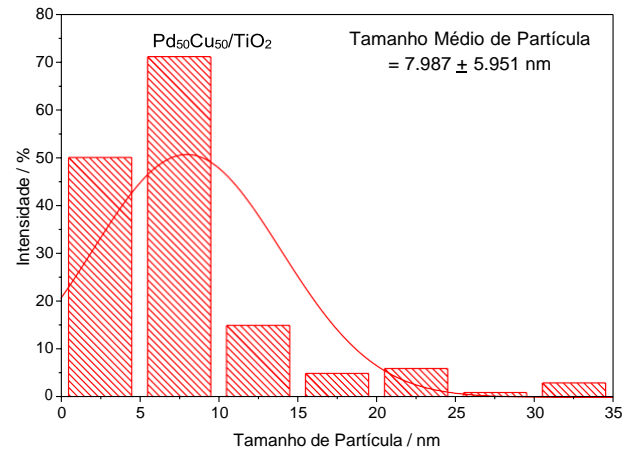
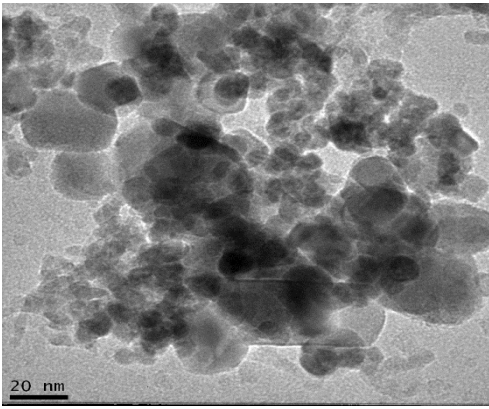


Fonte: autora da dissertação

Referente as fases contendo cobre, são reconhecidos picos em $\sim 41^\circ$ relativo ao plano 200 do Cu_2O (JCPDS # 05- 0667) e o pico em $\sim 50^\circ$ é atribuído ao cobre metálico (KARIMZADEH; NIKNAM; MANOUCHEHRI; TAROKH, 2018). Nas microscopias eletrônicas de transmissão (Figura 15) é possível ver que as nanopartículas de paládio e cobre estão aglomeradas, tal como observado com o suporte de ATO, discutido na seção anterior.

Figura 15 Microscopia eletrônica de Transmissão dos Catalisadores PdCu suportados em TiO

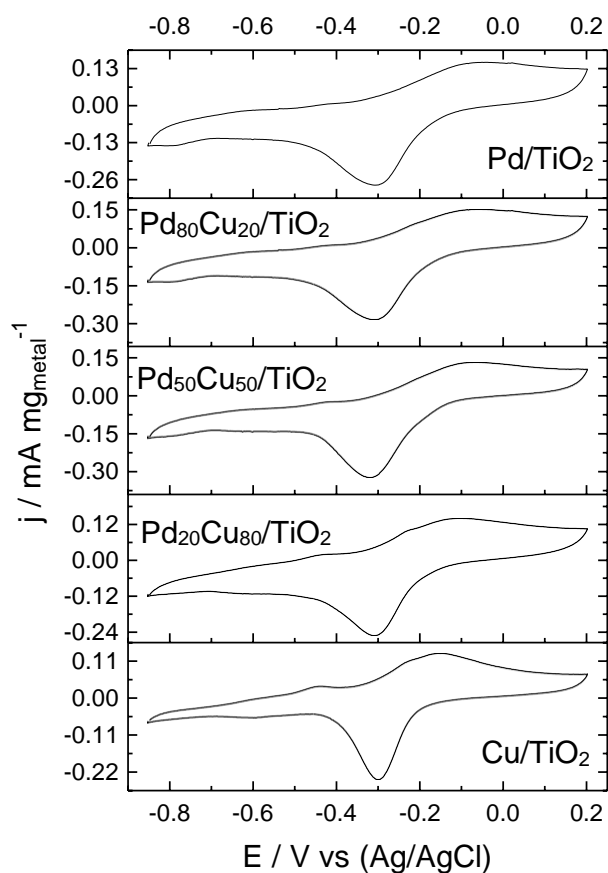




Observa-se que os tamanhos de partícula 9.6, 12.9, 7.9, 6.9, e 7,7 nm, respectivamente para Pd/TiO₂, Pd₈₀Cu₂₀/TiO₂, Pd₅₀Cu₅₀/TiO₂, Pd₂₀Cu₈₀/TiO₂ e Cu/TiO₂ é menor do que quando suportado sobre o ATO, no entanto ainda maior do que o reportado sobre carbono (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021), sugerindo que os óxidos metálicos favorecem a aglomeração.

Nos padrões obtidos por voltametria cíclica (Figura 16) a região característica pela adsorção e dessorção do hidrogênio no paládio (-0.85V para -0.6V), não aparece definida como em outros materiais, indicando que o metal nobre pode ter sido parcialmente encoberto pelos óxidos metálicos, similar ao reportado para a associação de Pd a outros óxidos metálicos (BIRDJA; YANG; KOPER, 2014; NANDENHA; FONTES; PIASENTIN; FONSECA *et al.*, 2018), também pode ser notado os pares redox referentes ao cobre, como o Cu/Cu₂O em -0.45V (WANG; HE, 2012) e Cu₂O/Cu(OH)₂ em ~ - 0.2 V (MAYER, 1992; WANG; HE, 2012).

Figura 16 Curvas de voltametria cíclica dos catalisadores suportados em TiO_2 em diferentes proporções PdCu

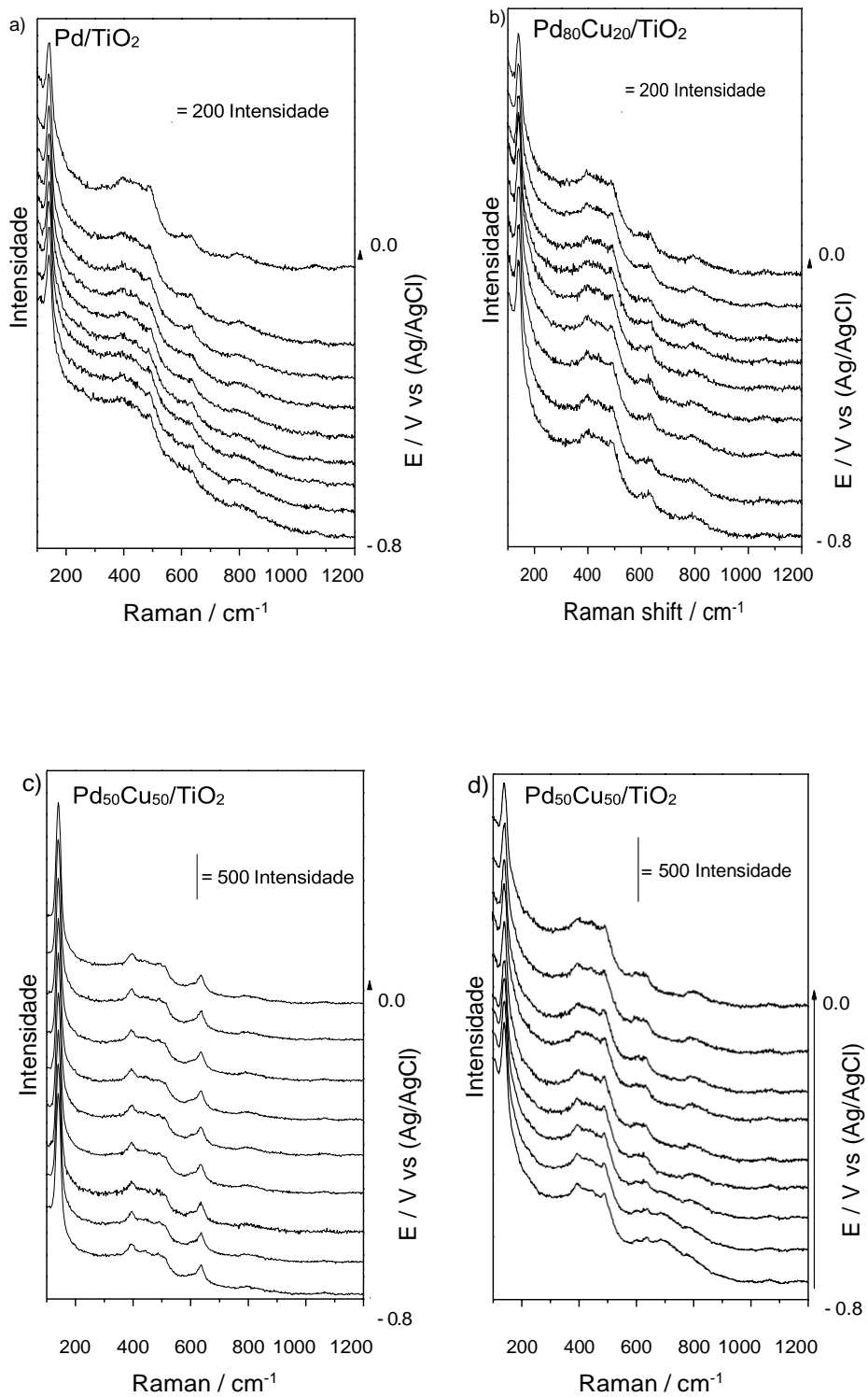


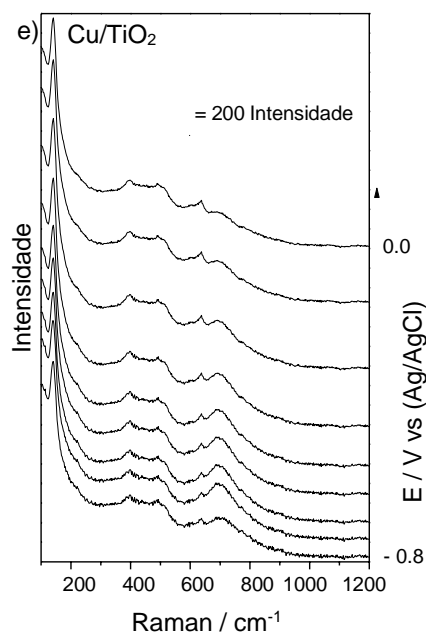
Fonte: autora da

dissertação

Na Figura 17 são apresentados os espectros de espectroscopia Raman *“in-situ”* obtidos durante a voltametria e pode-se observar picos relativos aos modos Eg, B1g, A1g, e Eg da fase anatase do TiO_2 em 146 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 638 cm^{-1} respectivamente (JEONG; PARK; HAN; PARK, 2018; YANG; ZHANG; LIU; WANG *et al.*, 2013).

Figura 12 Espectroscopia RAMAN *in situ*, a) catalisador Pd/TiO₂; b) catalisador Pd₈₀Cu₂₀/TiO₂; c) catalisador Pd₅₀Cu₅₀/TiO₂; d) catalisador Pd₂₀Cu₈₀/TiO₂; e) catalisador Cu/TiO₂



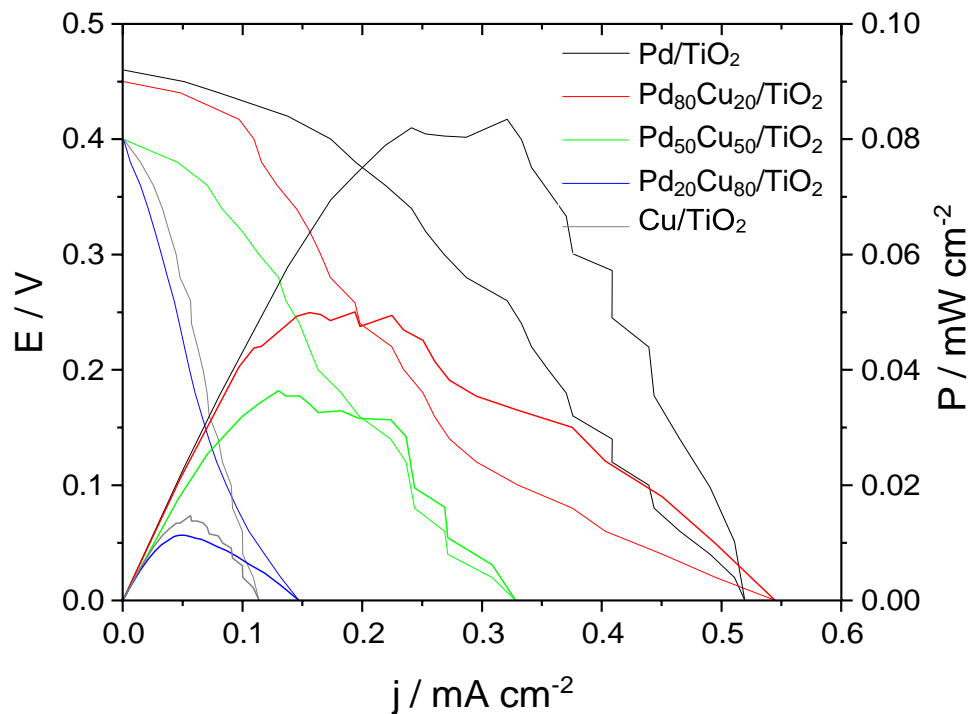


Fonte: autora da dissertação

É notável que para os materiais contendo paládio a banda centrada em 638 cm⁻¹ aumenta em intensidade e largura, indicando uma convolução do modo Eg do TiO₂ com a torção de 637cm⁻¹ da ligação PdO-H (MUNIZ-MIRANDA; ZOPPI; MUNIZ-MIRANDA; CALISI, 2020). Nos materiais contendo cobre é possível observar uma banda ~ 224 cm⁻¹ correspondente ao Cu₂O (GIRALDO; YEY; KOBAYASHI, 2020), notando que essa banda vai ficando mais evidente nos materiais com maior teor de cobre, o aumento do teor de cobre no catalisador também desloca o potencial de aparecimento dessa banda para potenciais mais negativos. Além do mais é possível ver as bandas em 794, 974, e 1.166 cm⁻¹ correspondendo a $\nu(\text{C} - \text{S})$, $\nu_s(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ e $\nu(\text{CF}_2)$ do Nafion (DE SOUZA; NETO; CALEGARO; SANTOS *et al.*, 2011),

A oxidação parcial do metano foi estudada em um reator de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível, (Figura 18) onde obteve-se o potencial de circuito aberto 0.46, 0.45, 0.4, 0.4 e 0.4 V para os materiais Pd/TiO₂, Pd₈₀Cu₂₀/TiO₂, Pd₅₀Cu₅₀/TiO₂, Pd₂₀Cu₈₀/TiO₂ e Cu/TiO₂ respectivamente, esse potencial é muito similar a outros encontrados na literatura (DE SOUZA; FLORIO; ANTOLINI; NETO, 2022).

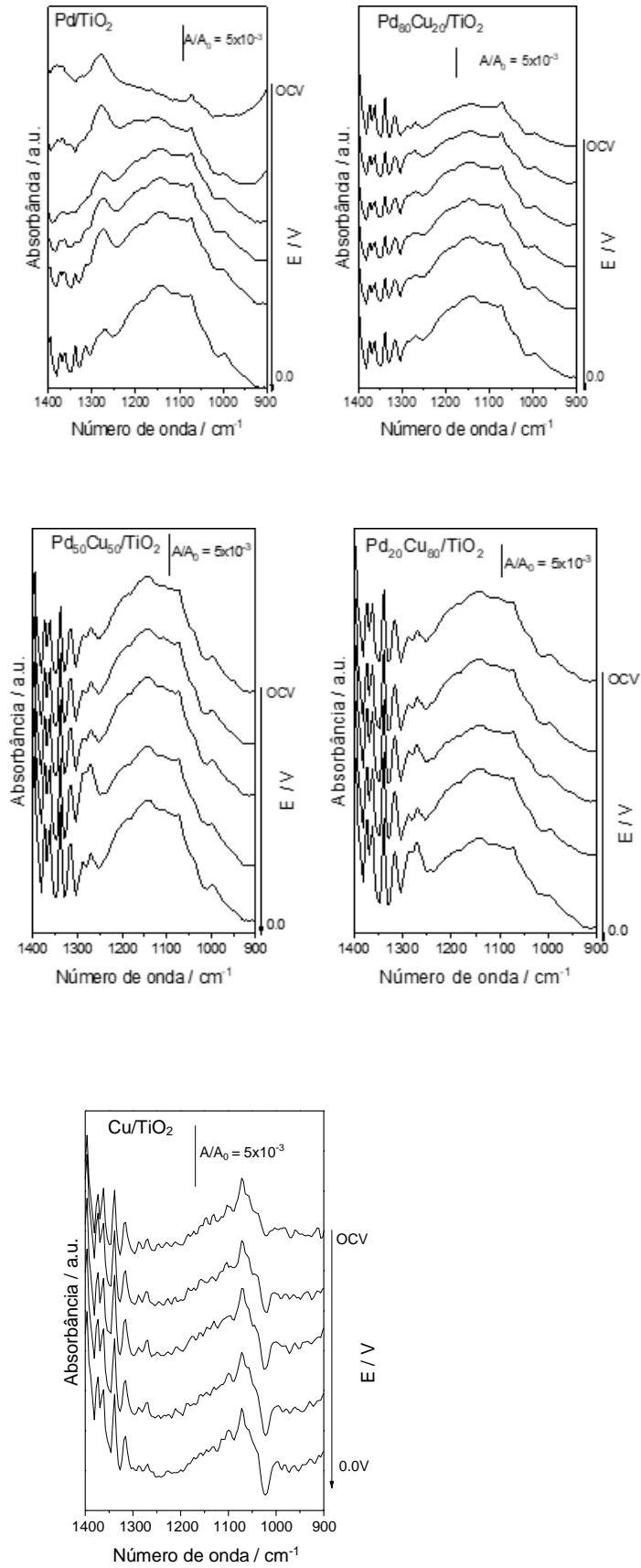
Figura 13 Curva de Polarização e Potência dos Reatores de Eletrólito Polimérico do Tipo Celula a Combustível.



Fonte: autora da dissertação

Na Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho obtidos do efluente do reator coletado a cada 100 mV, onde é possível observar as bandas em 1075 e 1032 cm^{-1} (NANDENHA; PIASENTIN; SILVA; FONTES *et al.*, 2019; SANTOS; NUNES; SILVA; RAMOS *et al.*, 2019), referente ao metanol, em todos os materiais e potenciais. Para todos os materiais também é observado a banda centrada em 1375 cm^{-1} referente aos íons carbonato (FANG; WANG; SHEN; CUI *et al.*, 2010; FONTES; PIASENTIN; AYOUB; DA SILVA *et al.*, 2015). Os materiais contendo Pd também se destaca uma grande banda em $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ indicando produção de formiato de sódio, confirmado pela banda estreitas em 1345 cm^{-1} (BECKINGHAM; LYND; MILLER, 2018) essa bem distinguível também nos outros materiais.

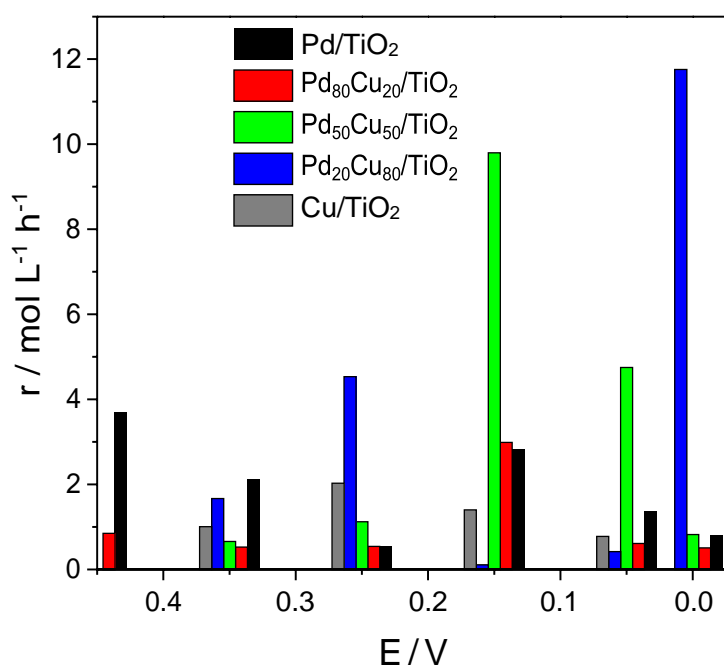
Figura 14 Espectros de infravermelho amostras coletadas do efluente



Fonte: autora da dissertação

O metanol produzido foi quantificado por HPLC e reportado como o fator cinético de taxa de reação conforme equação 1. Esses resultados estão reportados na Figura 20 em função do potencial de operação da célula, onde se nota que os materiais PdCu com maiores quantidades de cobre foram mais ativos, com produção de até $\sim 12 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, mais 3 vezes maior do que Pd/TiO₂.

Figura 20 Taxa de reação para a produção de metanol em função do potencial

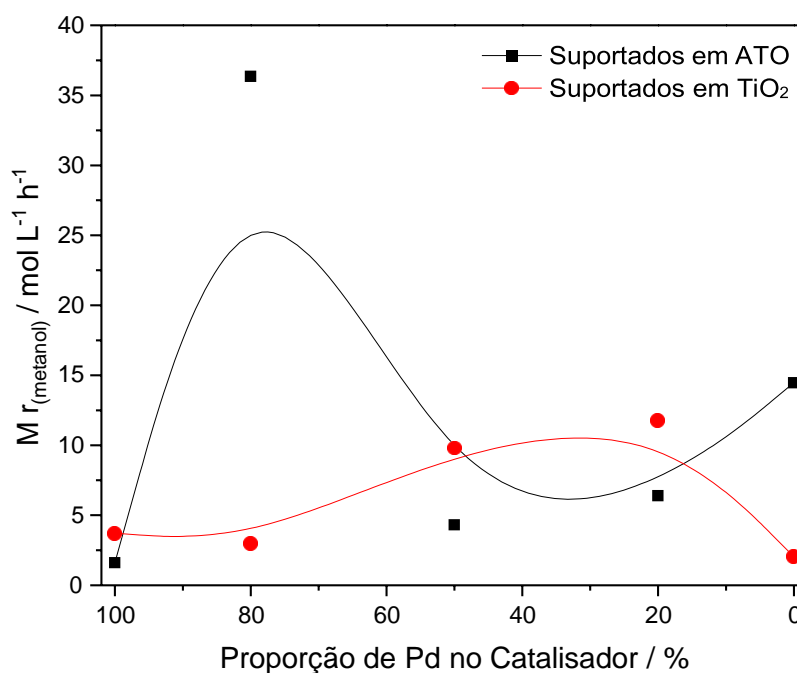


A maior produção de metanol para composições Pd₅₀Cu₅₀/TiO₂ e Pd₂₀Cu₈₀/TiO₂, provavelmente deve-se ao efeito sinérgico dos sítios de adsorção de metano (Pd e PdO) com os sítios de ativação de água pelos óxidos de cobre e titânio, ambos materiais ativos para a ativação de água a baixos sobre potenciais, como reportado por Godoi (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021) quanto por Moura (DE MOURA SOUZA; DE SOUZA; BATISTA; DOS SANTOS *et al.*, 2020).

5.3 Comparação entre a Atividade e o Suporte

Para entender o efeito dos suportes aplicados para os materiais baseados em paládio e cobre, foi representado em gráfico (Figura 21) o comportamento ótimo da máxima taxa de reação para a formação do metanol ($M_{r(\text{metanol})}$) em função da quantidade de paládio contida no catalisador e nota-se que o material mais ativo é o $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20}/\text{ATO}$, quase 3 vezes maior do que o segundo mais ativo $\text{Pd}_{20}\text{Cu}_{80}/\text{TiO}_2$. Nota-se também que apenas as composições $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20}/\text{ATO}$ e Cu/ATO apresentaram maiores $M_{r(\text{metanol})}$ do que os materiais suportados em TiO_2 . Uma explicação pode ser a fase CuO , presente mais no material suportado em TiO_2 , foi reportada na literatura como mais ativa para a produção de metanol pela reação de oxidação parcial do metano (GODOI; SANTOS; SILVA; TAGOMORI *et al.*, 2021).

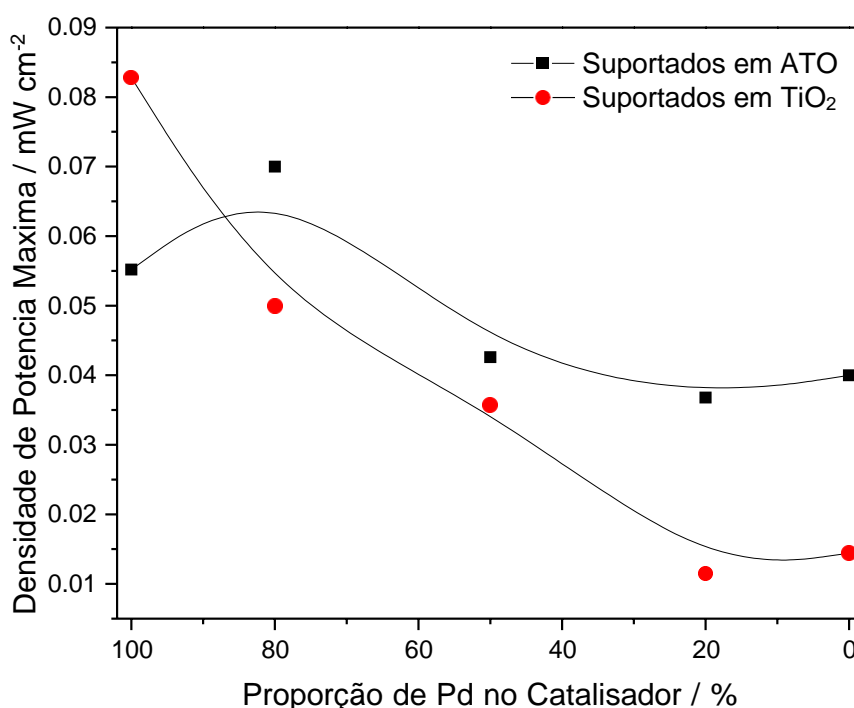
Figura 21 Taxa máxima de produção de metanol em função da quantidade de Pd, dados obtidos anteriormente.



Fonte: autora da dissertação

No entanto podem existir outras informações que ajudem a elucidar o efeito de suporte na informação contida na máxima densidade de potência (MDP), que foi graficada (Figura 22) em função do potencial e observamos que a maior MDP obtida foi para o Pd/TiO₂, sendo no restante das composições os materiais suportados em ATO oferecem maior MDP. Sendo essa diferença atribuída possivelmente mais a diferença na resistência a transferência de carga do que ao tamanho de partícula, uma vez que os materiais suportados em TiO₂ apresentam menores tamanhos médios de partículas.

Figura 22 Densidade Máxima de Potência obtida pelos reatores de eletrólito polimérico do tipo célula combustível para oxidação parcial do metano.



Fonte: autora da dissertação

Outra possível explicação do MDP ser maior nos materiais suportados em ATO pode estar ligada esse suporte estar favorecendo a oxidação dos produtos de oxidação do metano para a produção de energia, como reportado na literatura para oxidação de formiatos e álcoois (NANDENHA; DE SOUZA; ASSUMPÇÃO; SPINACÉ *et al.*, 2013; PIASENTIN; SPINACÉ; TUSI; NETO, 2011).

6. Conclusão

Os suportes de catalisadores sintetizados pelo método boroidreto foram ativos para a conversão de metano em produtos com cogeração energética em reator de eletrólito polimérico, sendo o produto de interesse o metanol, ficou constatado que a seletividade e eficiência dependem da composição e das fases presentes no material, tais parâmetros como tamanho de cristalito, fase e a ocorrência ou não de formação de liga entre as fases podem mudar a forma como a reação prossegue.

O uso de ATO como suporte catalítico mostrou-se promissor na reação de oxidação parcial de metano a metanol, a formação das nanopartículas de cobre e paládio foram maiores do que aquelas suportadas em TiO_2 . As imagens TEM mostram os planos bem definidos correspondentes às nanopartículas metálicas apoiadas na superfície do ATO. Além disso, é possível observar que o uso de ATO como suporte também inibe a formação de Cu_2O no catalisador, o ATO e o Cu alteram as propriedades do Pd na adsorção de hidrogênio. No entanto, este fato não diminui a atividade de produção de metanol a partir do metano.

O uso de TiO_2 como suporte catalítico apresenta-se como uma alternativa promissora ao carbono, devido à sua estabilidade química e eletroquímica para a reação de oxidação parcial do metano ao metanol. A conversão da reação de metano em metanol ocorreu em óxido de cobre suportado em TiO_2 , a adição de paládio em Cu aumenta a conversão de hidrocarbonetos em álcool e diminui a geração de energia elétrica fornecida pelo sistema. A composição que melhor combina a geração de energia e a conversão de metanol é $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{TiO}_2$. Esses efeitos podem ser devidos ao efeito sinérgico da adsorção de metano em sítios de Pd e PdO com os sítios de ativação de água em cobre e óxidos de titânio.

Quando comparados os suportes apresentam boa conversão de metano em metano e geração de energia satisfatória. O suporte ATO demonstra ser promissor na geração de energia, enquanto o suporte TiO_2 mostrou maior atividade na conversão de metano em metanol.

7. Trabalhos Futuros

É sugerido com trabalhos futuros a conversão de CO₂ em produtos de maior valor agregado, assim como a exploração de outros suportes co-catalisadores que favoreçam a reação de interesse.

8. Trabalhos Concluídos durante o período de execução do Mestrado

Trabalhos submetidos à publicação.

- Methane Converted in Methanol and Energy Using a PdCu/TiO₂ in a Polymer Electrolyte Reactor – Fuel Cell Type.

Trabalhos publicados.

- C. M. Godoi; Monique C.L. Santos; L. C. Nunes; A. J. Silva; A. S. Ramos; R. F.B. de Souza; A. O. Neto. ***Application of Binary PdSb/C as an Anode in a Polymeric Electrolyte Reactor-Fuel Cell Type for Electrosynthesis of Methanol from Methane.*** https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0542_
- S. Ramos, M. C. L. Santos, C. M. Godoi, L. C. de Queiroz, J. Nandenha, E. H. Fontes, W. R. Brito, M. B. Machado, A. O. Neto, R. F. B. de Souza. ***High CO tolerance of Pt nanoparticles synthesized by sodium borohidride in a time domain NMR spectrometer. International Journal of Hydrogen Energy***, v. 45, n. 43, p. 22973-22978, 2020.
- S. Ramos, M. C. L. Santos, C. M. Godoi, A. O. Neto, R. B de Souza. ***Obtainin of C2 and C products from methane using a Pd/C as anode in a solid electrolyte reactor fuel cell type.*** ChemCatChem 2020, 12, 4517.
- C.M. Godoi, M. C. L. Santos, A. J. Silva, T. L. Tagomori, A. S. Ramos, R. F. B. de Souza, A. O. Neto. ***Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes OF PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by diferencial mass spectroscopy.*** Research on Chemical Intermediates, v. 47, n. 2, p. 743-757, 2021.

- Santos MCL, Godoi CM, Kang HS, de Souza RFB, Ramos AS, Antolini E, et al. ***Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type***. Journal of Colloid and Interface Science. 2020;578:390-401.
- Garcia LMS, Rajak S, Chair K, Godoy CM, Silva AJ, Gomes PVR, et al. ***Conversion of Methane into Methanol Using the [6,6'-(2,2'-Bipyridine-6,6'-Diyl)bis(1,3,5-Triazine-2,4-Diamine)](Nitrate-O)Copper(II) Complex in a Solid Electrolyte Reactor Fuel Cell Type***. ACS Omega. 2020;5(26):16003-9.
- C M. Godoi, I M. Gutierrez, P Victor R. Gomes, J F. Coelho, P J. Zambiasi, L Otubo, A O. Neto e R F. B. de Souza. ***Production of Methanol on PdCu/ATO in a Polymeric Electrolyte Reactor of the Fuel Cell Type from Methane***. Methane 2022, 1(3), 218-228

9. Referencias

ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, 69, p. 31-49, 2015/05/01/ 2015.

ANTONIEWICZ, M. R. Synthetic methylotrophy: Strategies to assimilate methanol for growth and chemicals production. **Current Opinion in Biotechnology**, 59, p. 165-174, 2019/10/01/ 2019.

ARMINIO-RAVELO, J. A.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M. Strategies towards the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100489, 2021/03/27/ 2021.

BAGHERI, S.; MUHD JULKAPLI, N.; BEE ABD HAMID, S. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. **The Scientific World Journal**, 2014, p. 727496, 2014/10/14 2014.

BECKINGHAM, B. S.; LYND, N. A.; MILLER, D. J. Monitoring multicomponent transport using in situ ATR FTIR spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, 550, p. 348-356, 2018/03/15/ 2018.

BEKISCH, A.; SKADELL, K.; POPPITZ, D.; SCHULZ, M. *et al.* Hydrophobic, Carbon Free Gas Diffusion Electrode for Alkaline Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, 167, n. 14, p. 144502, 2020/10/27 2020.

BIRDJA, Y. Y.; YANG, J.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Tin-modified Palladium Electrodes. **Electrochimica Acta**, 140, p. 518-524, 2014/09/10/ 2014.

BLANCO, D. E.; LEE, B.; MODESTINO, M. A. Optimizing organic electrosynthesis through controlled voltage dosing and artificial intelligence. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 116, n. 36, p. 17683-17689, 2019.

COGNARD, G.; OZOUF, G.; BEAUGER, C.; BERTHOMÉ, G. *et al.* Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, 201, p. 381-390, 2017/02/01/ 2017.

CUI, X.; HUANG, R.; DENG, D. Catalytic conversion of C1 molecules under mild conditions. **EnergyChem**, 3, n. 1, p. 100050, 2021/01/01/ 2021.

DE MOURA SOUZA, F.; DE SOUZA, R. F. B.; BATISTA, B. L.; DOS SANTOS, M. C. *et al.* Methane activation at low temperature in an acidic electrolyte using PdAu/C, PdCu/C, and PdTiO₂/C electrocatalysts for PEMFC. **Research on Chemical Intermediates**, 46, n. 5, p. 2481-2496, 2020/05/01 2020.

DE SOUZA, R. F. B.; FLORIO, D. Z.; ANTOLINI, E.; NETO, A. O. Partial Methane Oxidation in Fuel Cell-Type Reactors for Co-Generation of Energy and Chemicals: A Short Review. **Catalysts**, 12, n. 2, p. 217, 2022.

DE SOUZA, R. F. B.; NETO, É. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, E. A. *et al.* Ethanol Electro-oxidation on Pt/C Electrocatalysts: An "In Situ" Raman Spectroelectrochemical Study. **Electrocatalysis**, 2, n. 1, p. 28-34, 2011/03/01 2011.

DENG, Y.; HANDOKO, A. D.; DU, Y.; XI, S. *et al.* In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu₂O as Catalytically Active Species. **ACS Catalysis**, 6, n. 4, p. 2473-2481, 2016/04/01 2016.

DHIMAN, S. S.; SHRESTHA, N.; DAVID, A.; BASOTRA, N. *et al.* Producing methane, methanol and electricity from organic waste of fermentation reaction using novel microbes. **Bioresource Technology**, 258, p. 270-278, 2018/06/01/ 2018.

FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P. K.; CUI, G. *et al.* An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, 195, n. 5, p. 1375-1378, 2010/03/01/ 2010.

FONTES, E. H.; PIASENTIN, R. M.; AYOUB, J. M. S.; DA SILVA, J. C. M. *et al.* Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, 4, n. 1, 2015. Article.

GIRALDO, B.; YEH, W.; KOBAYASHI, N. P. Formation of single-crystal Cu₂O strips in non-single-crystal CuO thin films by continuous-wave laser diode with micro-chevron laser beam (μ -CLB). **Journal of Materials Science**, 55, n. 29, p. 14105-14111, 2020/10/01 2020.

GODOI, C. M.; SANTOS, M. C. L.; NUNES, L. C.; SILVA, A. J. *et al.* Application of Binary PdSb/C as an Anode in a Polymeric Electrolyte Reactor-Fuel Cell Type for Electrosynthesis of Methanol from Methane. **Materials Research**, 25, p. e20210542, 2022. Article.

GODOI, C. M.; SANTOS, M. C. L.; SILVA, A. J.; TAGOMORI, T. L. *et al.* Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes OF PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by differential mass spectroscopy. **Research on Chemical Intermediates**, 47, n. 2, p. 743-757, 2021/02/01 2021.

JEONG, H. W.; PARK, K. J.; HAN, D. S.; PARK, H. High efficiency solar chemical conversion using electrochemically disordered titania nanotube arrays transplanted onto transparent conductive oxide electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, 226, p. 194-201, 2018/06/15/ 2018.

KARIMZADEH, M.; NIKNAM, K.; MANOUCHEHRI, N.; TAROKH, D. A green route for the cross-coupling of azide anions with aryl halides under both base and ligand-free conditions: exceptional performance of a Cu₂O–CuO–Cu–C nanocomposite. **RSC Advances**, 8, n. 45, p. 25785-25793, 2018. 10.1039/C8RA04608E.

KIM, S.; KIM, M.; KIM, Y. T.; KWAK, G. *et al.* Techno-economic evaluation of the integrated polygeneration system of methanol, power and heat production from coke oven gas. **Energy Conversion and Management**, 182, p. 240-250, 2019/02/15/ 2019.

KISS, J.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z. Beyond Nanoparticles: The Role of Sub-nanosized Metal Species in Heterogeneous Catalysis. **Catal. Lett.**, 149, n. 6, p. 1441-1454, // 2019. 10.1007/s10562-019-02734-6.

LÓPEZ-MARTÍN, Á.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Photochemical methane partial oxidation to methanol assisted by H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 349, p. 216-223, 2017/12/01/ 2017.

MAYER, S. T. An In Situ Raman Spectroscopy Study of the Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Media. **Journal of The Electrochemical Society**, 139, n. 2, p. 426, 1992.

MESTL, G.; RUIZ, P.; DELMON, B.; KNOZINGER, H. Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study. **The Journal of Physical Chemistry**, 98, n. 44, p. 11276-11282, 1994/11/01 1994.

MONTERO, J.; GUILLÉN, C.; GRANQVIST, C. G.; HERRERO, J. *et al.* Preferential Orientation and Surface Oxidation Control in Reactively Sputter Deposited Nanocrystalline SnO₂:Sb Films: Electrochemical and Optical Results. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, 3, n. 11, p. N151- N153, 2014.

MUNIZ-MIRANDA, M.; ZOPPI, A.; MUNIZ-MIRANDA, F.; CALISI, N. Palladium Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization and Catalytic Activity Evaluation. **Coatings**, 10, n. 3, p. 207, 2020.

NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACE, E. V. *et al.* Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅ center dot SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell. **Ionics**, 19, n. 9, p. 1207-1213, Sep 2013.

NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V. *et al.* Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell. **Ionics**, 19, n. 9, p. 1207-1213, 2013/09/01 2013.

NANDENHA, J.; FONTES, E. H.; PIASENTIN, R. M.; FONSECA, F. C. *et al.* Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 46, n. 9, p. 1137-1145, 2018/09/01/ 2018.

NANDENHA, J.; PIASENTIN, R. M.; SILVA, L. M. G.; FONTES, E. H. *et al.* Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC. **Ionics**, 25, n. 10, p. 5077-5082, 2019/10/01 2019.

NIMKAR, S. C.; MEWADA, R. K.; ROSEN, M. A. Exergy and exergoeconomic analyses of thermally coupled reactors for methanol synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, n. 47, p. 28113-28127, 2017/11/23/ 2017.

PIASENTIN, R. M.; SPINACÉ, E. V.; TUSI, M. M.; NETO, A. O. Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **J Int J Electrochem Sci**, 6, p. 2255-2263, 2011.

QU, W.; WANG, Z.; SUI, X.; GU, D. An efficient antimony doped tin oxide and carbon nanotubes hybrid support of Pd catalyst for formic acid electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, n. 11, p. 5678-5688, 2014/04/04/ 2014.

RAMOS, A. S.; SANTOS, M. C. L.; GODOI, C. M.; OLIVEIRA NETO, A. *et al.* Obtaining C₂ and C₃ Products from Methane Using Pd/C as Anode in a Solid Fuel Cell-type Electrolyte Reactor. **ChemCatChem**, 12, n. 18, p. 4517-4521, 2020/09/17 2020. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000297>.

ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrosynthesis of methanol from methane: The role of V₂O₅ in the reaction selectivity for methanol of a TiO₂/RuO₂/V₂O₅ gas diffusion electrode. **Electrochimica Acta**, 87, p. 606-610, 2013/01/01/ 2013.

SANTOS, M. C. L.; NUNES, L. C.; SILVA, L. M. G.; RAMOS, A. S. *et al.* Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. **ChemistrySelect**, 4, n. 39, p. 11430-11434, 2019/10/24 2019. <https://doi.org/10.1002/slct.201902421>.

SHARMA, R.; POELMAN, H.; MARIN, G. B.; GALVITA, V. V. Approaches for Selective Oxidation of Methane to Methanol. **Catalysts**, 10, n. 194, 2020.

SHAVI, R.; HIREMATH, V.; SEO, J. G. Radical-initiated oxidative conversion of methane to methanol over metallic iron and copper catalysts. **Molecular Catalysis**, 445, p. 232-239, 2018/02/01/ 2018.

SOUZA, W, *et al.* Técnicas de microscopia eletrônica aplicadas às Ciências Biológicas. **Sociedade Brasileira de Microscopia**, Rio de Janeiro, 2007

SUN, L.; LIU, Z.; BAO, Y.; LI, H. *et al.* High-activity of Pd catalyst supported on antimony tin oxide for hydrogen peroxide electroreduction. **International Journal of Materials Research**, 105, n. 6, p. 584-587, 2014.

SUN, S.; ZHANG, Y.-C.; SHEN, G.; WANG, Y. *et al.* Photoinduced composite of Pt decorated Ni(OH)₂ as strongly synergetic cocatalyst to boost H₂O activation for

photocatalytic overall water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, 243, p. 253-261, 2019/04/01/ 2019.

TOMITA, A.; NAKAJIMA, J.; HIBINO, T. Direct Oxidation of Methane to Methanol at Low Temperature and Pressure in an Electrochemical Fuel Cell. **Angewandte Chemie International Edition**, 47, n. 8, p. 1462-1464, 2008/02/08 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200703928>.

VON KRAEMER, S.; WIKANDER, K.; LINDBERGH, G.; LUNDBLAD, A. *et al.* Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, 180, n. 1, p. 185- 190, 2008/05/15/ 2008.

WANG, Y.-H.; HE, J.-B. Corrosion inhibition of copper by sodium phytate in NaOH solution: Cyclic voltabsorptometry for in situ monitoring of soluble corrosion products. **Electrochimica Acta**, 66, p. 45-51, 2012/04/01/ 2012.

XIE, S.; LIN, S.; ZHANG, Q.; TIAN, Z. *et al.* Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals. **Journal of Energy Chemistry**, 27, n. 6, p. 1629-1636, 2018/11/01/ 2018.

YAN, M.; KAWAMATA, Y.; BARAN, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance. **Chemical Reviews**, 117, n. 21, p. 13230-13319, 2017/11/08 2017.

YANG, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; WANG, C. *et al.* Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. **Catalysis Today**, 201, p. 195-202, 2013/03/01/ 2013.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 65, p. 250-261, 2016/11/01/ 2016.

ZHANG, M.; WANG, Y.; MA, Y.; WANG, X. *et al.* Study of charge transfer effect in Surface-Enhanced Raman scattering (SERS) by using Antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles as substrates with tunable optical band gaps and free charge carrier densities. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 264, p. 120288, 2022/01/05/ 2022.

ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies, **Futures**, v.69, p.31-49, 2015.

AGARWAL, S.; MIGONE, R.; MARCELIN, G. Oxidative coupling of methane over alkali-doped antimony oxide. **Applied Catalysis**, v.53, p.71-80, 1989.

ANTONIASSI, R. Desempenho elétrico e distribuição dos produtos da célula a combustível com etanol direto utilizando Pt/C, PtSn/C(liga) e PtSnO₂/C como eletrocatalisadores anódicos. Dissertação de Mestrado (mestrado em materiais). - Instituto de Pesquisa Energetica Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, p 98. 2013

ANTOLINI E, COLMATI F, GONZALEZ ER. 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, p.555-561, 2009.

ARNARSON, L.; SCHMIDT, P., PANDEY, M.; BAGGER, A.; THYGESEN, K.; STEPHENS, I.; ROSSMEISL, J. Fundamental limitation of electrocatalytic methane conversion to methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.20, p.11152-11159, 2018.

AYOUB, J.; GERALDES, A.; TUSI, M.; SPINACE, E.; NETO, A. O. Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). *Ionics*, v.17, p.559-564, 2011.

BINIONS, R.; CARMALT, C.; PARKIN, I. Antimony oxide thin films from the atmospheric pressure chemical vapour deposition reaction of antimony pentachloride and ethyl acetate. *Polyhedron*, v.25, p.3032-3038, 2006.

BLANCO, D.; LEE, B.; MODESTINO, M. Optimizing organic electrosynthesis through controlled voltage dosing and artificial intelligence. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v.116, p.17683-17689, 2019.

BOYACI, I.; GENIS, H.; GUVEN, B.; TAMER, U.; ALPER, N. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.43, p.1171-1176, 2012.

BOYD, M.; LATIMER, A.; DICKENS, C.; NIELANDER, A.; HAHN, C.; NØRSKOV, J.; HIGGINS, D.; JARAMILLO, T. Electro-Oxidation of Methane on Platinum under Ambient Conditions. *ACS Catalysis*, v. 9, p.7578-7587, 2019.

CAMARGO, E. Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois: óxido de índio dopado com estanho (ITO). óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Tese de Doutorado (doutorado em materiais).- Instituto de Pesquisa Energética Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, p.119, 2019.

CHIN, H.; CHEONG, K.; ABDUL, RAZAK, K. Effect of process parameters on size, shape, and distribution of Sb₂O₃ nanoparticles. *Journal of Materials Science*, v. 46, issue 15, p.5129-39, 2011.

CHRISTENSEN, P.; LINARES-MOYA, D. The Role of Adsorbed Formate and Oxygen in the Oxidation of Methanol at a Polycrystalline Pt Electrode in 0.1 M KOH: An In Situ Fourier Transform Infrared Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.114, issue 2, p.1094-101, 2010.

DHIMAN, S.; SHRESTHA, N.; DAVID, A.; BASOTRA, N.; JOHNSON, G.; CHADHA, B.; GADHAMSHETTY, V.; SANI, R. Producing methane, methanol, and electricity from organic waste of fermentation reaction using novel microbes. *Bioresource Technology*, v.258, p.270-8, 2018.

FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P.; CUI, G.; BIANCHINI, C. An in-situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. *Journal of Power Sources*, v.195, issue 5, p.1375-8, 2010.

FONTES, E.; PIASENTIN, R.; AYOUB, J.; DA SILVA, J.; ASSUMPÇÃO, M.; SPINACÉ, E.; NETO, A.; SOUZA, R. Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, v.4, 2015.

FROLOVA, L.; LYSKOV, N.; DOBROVOLSKY, Y. Nanostructured Pt/SnO₂-SbO_x-RuO₂ electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *Solid State Ionics*, v.225, p.92-98, 2012.

GIANCARLO, R.; Salazar-Banda, Katlin I.B. Eguiluz, Luis A. Avaca, Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 59-64, 2007.

GARCIA, L.; RAJAK, S.; CHAIR, K.; GODOY, C.; SILVA, A.; GOMES, P.; SANCHES, E.; RAMOS, A.; DE SOUZA, R.; DUONG.; NETO, A. Conversion of

Methane into Methanol Using the [6,6'-(2,2'-Bipyridine-6,6'-Diyl)bis(1,3,5-Triazine-2,4-Diamine)](Nitrato-O)Copper(II) Complex in a Solid Electrolyte Reactor Fuel Cell Type. **ACS Omega**, v.5, p.16003-16009, 2020.

GERALDES, A.; DA SILVA, D.; PINO, E.; DA SILVA, J.; DE SOUZA, R.; HAMMER, P.; SPINACÉ, E.; NETO, A.; LINARDI, M.; SANTOS, M. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Electrochimica Acta**, v.111, p.455-465, 2013.

GODOI, C.; SANTOS, M.; SILVA, A.; TAGOMORI, T.; RAMOS, A.; DE SOUZA, R.; NETO, A. Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes OF PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by differential mass spectroscopy. **Research on Chemical Intermediates**, v. 47, n. 2, p. 743-757, 2021.

HAYDAR, S.; MOHSAN, S. Renewable energy sources-the best alternative of fossil fuels, **UET Research Journal**, v.15, p.27-33, 2004.

HAAN, J.; STAFFORD, K.; MASEL, R. Effects of the Addition of Antimony, Tin, and Lead to Palladium Catalyst Formulations for the Direct Formic Acid Fuel Cell. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.114, p.11665-11672, 2010.

HAAN, J.; STAFFORD, K.; MORGAN, R.; MASEL, R. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium–antimony anode catalyst. **Electrochimica Acta**, v.55, p.2477-2481, 2010.

HELI, H.; JAFARIAN, M.; MAHJANI, M.G.; GOBAL, F. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 4999-5006, 2004.

Hyun, M.-S. et al. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. *Catal. Today* v.132, p.138–145 (2008).

K. LEE, I. PARK, Y. CHO, D. JUNG, N. JUNG, H. PARK, Y. SUNG, Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells, *Journal of Catalysis*, v 258, p. 143-152, 2008.

KINNUNEN, N.; HIRVI, J.; SUVANTO, M.; PAKKANEN, T. Role of the Interface between Pd and PdO in Methane Dissociation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p.19197-19202, 2011.

KONG, J.; JUNG, J.; CHOI, J. LEE, S. Catalytic activity of LiSbTe₂ for oxidative coupling of methane, *Applied Catalysis A-General*, v.204, p.241–250, 2000.

LI M, KOWAL A, SASAKI K, MARINKOVIC N, SU D, KORACH E, et al. Ethanol oxidation on the ternary Pt- Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. *Electrochimica Acta*, v.55, p. 4331-4338, 2010.

LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. São Paulo, SP: Artliber, 2010.

LIU Z, HUANG E, OROZCO I, LIAO W, PALOMINO RM, RUI N, DUCHOŇ T, NEMŠÁK S, GRINTER DC, MAHAPATRA M, LIU P, RODRIGUEZ JA,

SENANAYAKE SD. Water-promoted interfacial pathways in methane oxidation to methanol on a CeO₂-Cu₂O catalyst. **Science**, v.368, p513-517, 2020.

L. Yang, D. Yan, C. Liu, H. Song, Y. Tang, S. Luo, M. Liu. Vertically oriented reduced graphene oxide supported dealloyed palladium–copper nanoparticles for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 278, P.725-732, 2015.

LEE, B.; HIBINO, T. Efficient and selective formation of methanol from methane in a fuel cell-type reactor. **Journal of Kong**, v.279, p.233-240, 2011.

LEE, B.; SAKAMOTO, Y.; HIRABAYASHI, D.; SUZUKI, K.; HIBINO, T. Direct oxidation of methane to methanol over proton conductor/metal mixed catalysts. **Journal of Catalysis**, v.271, p.195-200, 2010.

LO, M.; AGARWAL, S.; MARCELIN, G. Oxidative coupling of methane over antimony-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v.112, p.168-175, 1988.

MA, M.; JIN, B.; LI, P.; JUNG, M.; KIM, J.; CHO, Y.; KIM, S.; MOON, J.; PARK, J. Ultrahigh Electrocatalytic Conversion of Methane at Room Temperature. **Advanced Science**, v.4, p.1700379, 2017.

MARSHALL, A.; HAVERKAMP, R. Electrocatalytic activity of IrO₂–RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles. **Electrochimica Acta**. V.55, issue 6, p.1978-1984, 2010.

MATSUMURA, H.; OKUMURA, K.; SHIMAMURA, T.; IKENAGA, N.; MIYAKE, T.; SUZUKI, T. Selective oxidation of methane to formaldehyde over antimony oxide-loaded catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.250, p.122-130, 2006.

MOHAMMED, H.; AL-OTHMAN, A.; NANCARROW, P.; TAWALBEH, M.; ASSAD, M. Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency. *Energy*, v.172, p.207-219, 2019.

NANDENHA, J.; NAGAHAMA, I.; YAMASHITA, J.; FONTES, E.; AYOUB, J.; DE SOUZA, R.; FONSECA, F.; NETO, A. Activation of Methane on PdZn/C Electrocatalysts in an Acidic Electrolyte at Low Temperatures. *International Journal of Electrochemical Science*, v.14, p.10819-34, 2019.

NANDENHA, J, FONTES, E., PIASENTIN, R., FONSECA, F.; NETO, A. Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v.46, issue 9, p.1137-45, 2018.

NANDENHA, J.; PIASENTIN, R.; SILVA, L.; FONTES, E.; NETO, A.; DE SOUZA, R. Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC. *Ionics*, v.25, p.5077-82, 2019.

NETO, A.; BRANDALISE, M.; DIAS, R.; AYOUB, J.; SILVA, A.; PENTEADO, J.; The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅.SnO₂ and carbon for ethanol electro- oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p.9177-9181, 2010.

NIDHEESH, P.; ZHOU, M.; OTURAN, M. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v.197, p.210-227, 2018.

NOGAMI, G.; NISHIYAMA, Y.; NAKAMURA, H. New Approach to a Rotating Ring Disk Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, v.135, p.877-884, 1988.

OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, Y.; YAMANAKA, I. Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, v 175, p 152-160,1998.

PAIOLA, I. F.; FARIA, A. C. A.; ARAÚJO, D. A. G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. . Miniaturização de uma Célula Eletroquímica em um Experimento Didático de Voltametria Cíclica: Economizando Reagentes e Minimizando a Geração de Resíduos. *Rev. Virtual Quim*, p. 953-973. 2017.

PIASENTIN, R.; DE SOUZA, R.; SILVA, J.; SPINACÉ, E.; SANTOS, M.; NETO, A. Electro-oxidation of Ethanol on PtPdSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction. *International Journal of Electrochemical Science*, v.8, p.435-445, 2013.

PIASENTIN RM, SPINACE EV, TUSI MM, NETO AO. Preparation of PdPtSn/C-Sb(2)O(5 center dot)SnO(2) electrocatalysts by Borohydride Reduction for Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium. *Int J Electrochem Sci*. v.6, p.2255- 63, 2011.

QIAN, Q.; YANG, C.; ZHOU, Y.; YANG, S.; XIA, X. Efficient C–C bond cleavage in ethanol electrooxidation on porous Pt catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.660, p.57-63, 2011.

QU W.; WANG Z.; X, SUI X.; GU, D. An efficient antimony doped tin oxide and carbon nanotubes hybrid support of Pd catalyst for formic acid electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 11. 2014.

RAMOS, A.; SANTOS, M.; GODOI, C.; NETO, A.; SOUZA, R. Obtaining of C₂ and C products from methane using a Pd/C as anode in a solid electrolyte reactor fuel cell type. *ChemCatChem*, v.12, p.4517-4521, 2020.

RAMOS, A.; SANTOS, M.; GODOI, C.; DE QUEIROZ, L.; NANDENHA, J.; FONTES, E.; BRITO, W.; MACHADO, M.; NETO, A.; DE SOUZA, R. High CO tolerance of Pt nanoparticles synthesized by sodium borohidride in a time domain NMR spectrometer. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, issue 43, p. 22973-22978, 2020.

ROCHA, R.; REIS, R.; LANZA, M.; BERTAZZOLI, R. Electrosynthesis of methanol from methane: The role of V₂O₅ in the reaction selectivity for methanol of a TiO₂/RuO₂/V₂O₅ gas diffusion electrode. *Electrochimica Acta*, v.87, p.606-610, 2013.

SALAZAR-BANDA, G.; EGUILUZ, K.; AVACA, L.; Boron-doped diamond as catalyst support for fuel cell applications, *Electrochemistry Communications*, v.9, p.59-64, 2007.

SANTOS, M. C. L. Oxidação Eletroquímica do Metanol em Eletrólito Alcalino por Intermédio de Eletrocatalisadores PtRuLn/C Preparados pelo Método de Redução por Borohidreto de Sódio. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Instituto de Pesquisa Energetica Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, p.94, 2017.

SANTOS, M. C. L. Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pd_x-My/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico - tipo

célula a combustível. Tese de Doutorado (Doutorado em Materiais) - Instituto de Pesquisa Energetica Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, p.113, 2021.

SANTOS, M.; NUNES, L.; SILVA, L.; RAMOS, A.; FONSECA, F.; DE SOUZA, R.; NETO, A. Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. **ChemistrySelect**, v.4, issue 39, p.11430-11434, 2019.

SANTOS, M.; GODOI, C.; KANG, H.; DE SOUZA, R.; RAMOS, A.; ANTOLINI, E.; NETO, A. Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.578, p.390-401, 2020.

SCARANO, D.; BERTARIONE, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; AREÁN, C. FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide. **Thin Solid Films**, v.400, p.50-5, 2001.

SEGETS, D.; TOMALINO, L.; GRADL, J.; PEUKERT, W. Real-Time Monitoring of the Nucleation and Growth of ZnO Nanoparticles Using an Optical Hyper-Rayleigh Scattering Method. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113, p.11995-12001, 2009.

SHIMANOUCI, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated. **National Bureau of Standards**. v. I, , 1972, 1-160.

SILVA, R.; ÂNGELO, A. Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation. **Electrocatalysis**, v.1, p.95-103, 2010.

STEEN E.; SCHNOBEL, M.; WALSH, R.; RIEDEL, T. Time on stream behaviour in the partial oxidation of propene over iron antimony oxide. ***Applied Catalysis A: General***, v.165, p.349-56, 1997.

STOTZ, H.; MAIER, L.; BOUBNOV, A.; GREMMINGER, A.; GRUNWALDT, J.; DEUTSCHMANN, O. Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO. ***Journal of Catalysis***, v.370, p.152-75, 2019.

SPINNER, N.; MUSTAIN, W. Electrochemical Methane Activation and Conversion to Oxygenates at Room Temperature. ***Journal of The Electrochemical Society***, v.160, p.F1275-F1281, 2013.

SPINNER, N.; VEGA, J.; MUSTAIN, W. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. ***Catalysis Science Technology***, issue 2, p.19-28, 2012.

SOUZA, R.; SILVA, J.; SIMOES, F.; CALEGARO, M.; NETO, A.; SANTOS, M. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR. ***International Journal of Electrochemical Science***, v.7, p.5356-5366, 2012.

SOUZA, R.; FLORIO, D.; ANTOLINI, E.; NETO, A. Partial Methane Oxidation in Fuel Cell-Type Reactors for Co-Generation of Energy and Chemicals: A Short Review. ***Catalysts***, v.12, p.217, 2022.

SEROV A., MARTINEZ, U. FALASE, A. ATANASSOV. Highly active PdCu catalysts for electrooxidation of 2-propanol, ***Electrochemistry Communications***, V. 22, 2012, P. 193-196.

SHAVI, R.; HIREMATH, V.; SEO, JG. Radical-initiated oxidative conversion of methane to methanol over metallic iron and copper catalysts. *Molecular Catalysis*, v.445, p232-239, 2018.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental.5ª ed. Porto Alegre, **Bookman**, 2002.

SONG. C., WANG. G., LI B., MIAO, C., MA, K.,ZHU, K., CHENG, K., YE, KE Y., YAN, J., CAO, D., YIN, J.A novel electrode of ternary CuNiPd nanoneedles decorated Ni foam and its catalytic activity toward NaBH₄ electrooxidation. *Electrochimica Acta*, v. 299, p. 395-404. 2019.

TOMITA, A.; NAKAJIMA, J.; HIBINO, T. Direct Oxidation of Methane to Methanol at Low Temperature and Pressure in an Electrochemical Fuel Cell. *Angewandte Chemie International Edition*, v.47, p.1462-1464, 2008.

TSUCHIDA, E.; KANADA, Y.; TSUKADA, M. Density-functional study of liquid methanol. *Chemical Physics Letters*, v.311, issue 3, p.236-240, 1999.

WANG, B.;ALBARRACIN-SUAZO, S.;PAGÁN-TORRES, Y.; NIKOLLA, E.Advances in methane conversion processes. *Catalysis Today*, v 285, p.147-582017, 2017.

WEAVER, J.; HAKANOGLU, C.; ANTONY, A.; ASTHAGIRI, A. Alkane activation on crystalline metal oxide surfaces. *Chemical Society Reviews*, v.43, p.7536- 7547, 2014.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de células à combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

XU, J.; AILI, D.; LI, Q.; PAN, C.; CHRISTENSEN, E.; JENSEN, J.; ZHANG, W.; LIU, G.; WANG, X.; BJERRUM, M. Antimony doped tin oxide modified carbon nanotubes as catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, p. 9737-9745, 2013.

YU, X.; PICKUP, P. Deactivation resistant PdSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Electrochemistry Communications*, v.12, p.800-803, 2010.

YU, L.; BIAN, C.; ZHU, N.; SHEN, Y.; YUAN, H. Enhancement of methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge with choline supplement. *Energy*, v 173, p.1021-1029, 2019

YONG-HONG, W.; JIAN-BO, HE. Corrosion inhibition of copper by sodium phytate in NaOH solution: Cyclic voltammetry for in situ monitoring of soluble corrosion products. *Electrochimica Acta*, v. 66, p. 45-51, 2012.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.65, p.250-261, 2016.

ZHAO, X.; VAIL, S.; LU, Y.; SONG, J.; PAN, W.; EVANS, D.; LEE, J. Antimony/Graphitic Carbon Composite Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.8, p.13871-13878, 2016.

ZHOU, R.; ZHENG, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment. ***ACS Catalysis***, v. 6, issue 7, p.4720-4728, 2016.

ZHOU, Z.; WANG, Q.; LIN, J.; TIAN, N.; SUN, S. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. ***Electrochimica Acta***, v.55, issue 27, p.7995-7999, 2010.

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.