



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

Oxidação eletroquímica do etanol e glicerol em eletrólito alcalino utilizando eletrocatalisadores PdTiO₂/C preparados via redução por borohidreto de sódio

VIVIANE SANTOS PEREIRA

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

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2021**

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

**Oxidação eletroquímica do etanol e glicerol em eletrólito alcalino utilizando
eletrocatalisadores PdTiO₂/C preparados via redução por borohidreto de sódio**

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

VIVIANE SANTOS PEREIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2021**

Fonte de Financiamento: CNPQ

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

Como citar:

SANTOS PEREIRA, V. ***Oxidação eletroquímica do etanol e glicerol em eletrólito alcalino utilizando eletrocatalisadores PdTiO₂/C preparados via redução por borohidreto de sódio.*** 2021. 120 f. Tese (Doutorado 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).

Santos Pereira, Viviane

Oxidação eletroquímica do etanol e glicerol em eletrólito alcalino utilizando eletrocatalisadores PdTiO₂/C preparados via redução por borohidreto de sódio / Viviane Santos Pereira; orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2021.
120 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Eletrocatalisadores. 2. PdTiO₂/C. 3. Meio alcalino. 4. etanol. 5. glicerol. I. Oliveira Neto, Almir , orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Ao Dr. Almir Oliveira Neto pelos conselhos, paciência, conhecimento transmitido na orientação.

Ao IPEN pela infraestrutura e auxílio financeiro e aos funcionários do Centro de Células a Combustível, Joana, Neymar e Francisco pela paciência e compromisso para com todos.

Aos amigos: Júlio, Andrea, Carlos, Eric, Agatha, Fabiana e Andrezza, por todo o apoio.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

Aos meus pais Vandalúcia e Petronio, pelo apoio pessoal e profissional.

Ao Bruno Torres, pelo incentivo, apoio moral e paciência.

Aos meus familiares, todos aqueles que me apoiaram e foram solícitos em muitos momentos desta jornada. *In memoriam* de Isabel Maria (avó), Lucilene Calixto (prima), Geralda Barbosa (avó) e Leôncio Barbosa (avô) pelo apoio e carinho que quando em vida depositaram a mim.

Você nasceu para vencer, mas para ser um vencedor, você precisa planejar para vencer, se preparar para vencer, e esperar vencer.”

ZigZiglar

RESUMO

PEREIRA, VIVIANE S. **Oxidação eletroquímica do etanol e glicerol em eletrólito alcalino utilizando eletrocatalisadores PdTiO₂/C preparados via redução por borohidreto de sódio.** 2021. p.120 (Tese Doutorado em Tecnologia Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN /SP. São Paulo.

Os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C e os binários PdTiO₂/C (50:50), (70:30), (90:10), (30:70) e (10:90) foram preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio. Estes eletrocatalisadores foram sintetizados via borohidreto de sódio e caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão MET e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR). Já a atividade eletrocatalítica foi analisada por voltametria cíclica e cronoamperometria em meio alcalino. As análises de DRX apresentaram planos cristalinos de Pd bem definidos, associados a estrutura cúbica de face centrada (cfc), assim como planos agregados as estruturas de TiO₂ e carbono. As micrografias, obtidas por MET, demonstraram um tamanho médio de nanopartículas, entre 7 nm a 10 nm, afiliadas a uma distribuição satisfatória no suporte de carbono. Os ensaios eletroquímicos, via voltametria cíclica e cronoamperometria, com os eletrocatalisadores binários mostraram um aumento de densidade de corrente no processo da oxidação tanto para etanol como para glicerol, em comparação aos eletrocatalisadores padrões Pd/C e TiO₂/C. Os ensaios com glicerol em uma célula unitária a 60 °C atingiram densidade de potência máxima em 12,5 W cm⁻² para PdTiO₂/C (70:30), quando comparados ao eletrocatalisador comercial Pd/C com 3,70 W cm⁻². Nos testes com etanol, em uma célula a 80 °C, o eletrocatalisador PdTiO₂/C (50:50) indicou valores de densidade de potência máxima em 33,5 W cm⁻², e o eletrocatalisador padrão Pd/C atingiu 4,2 W cm⁻² indicando que a utilização do co-catalisador TiO₂ com as nanopartículas de Pd resultaram em um efeito benéfico (que pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional), devido à formação de espécies oxigenadas capazes de liberar os sítios catalíticos do Pd para novas adsorções.

Palavras chaves: Eletro-oxidação; eletrocatalisadores; etanol; glicerol.

ABSTRACT

PEREIRA, VIVIANE S. **Electrochemical oxidation of ethanol and glycerol in alkaline electrolyte using PdTiO₂/C electrocatalysts prepared via sodium borohydride reduction.** 2021. p.120 (Doctoral Thesis in Materials Technology) – Institute of Energy and Nuclear Research – IPEN – CNEN /SP. São Paulo.

Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C binary electrocatalysts (50:50), (70:30), (90:10) and (10:90) were prepared by the reduction method via sodium borohydride. These electrocatalysts were synthesized via sodium borohydride and characterized by X-ray diffraction (DRX), transmission electron microscopy (MET) and Attenuated Total Reflectance (ART-FTIT). The electrocatalytic performance was analyzed by cyclic voltammetry and chronoamperometry in alkaline medium. The XRD analyzes showed well-defined crystalline planes of Pd, associated with the face-centered cubic structure (fcc), as well as planes aggregated with the TiO₂ and carbon structures. The micrographs obtained by TEM, demonstrated an average size of nanoparticles, between 7 nm to 10 nm associated with a satisfactory distribution on the carbon support. The electrochemical experiments, via cyclic voltammetry and chronoamperometry, with binary electrocatalysts showed an increase in current density in the oxidation process for both ethanol and glycerol compared to standard Pd/C and TiO₂/C electrocatalysts. Tests with glycerol in a fuel cell to 60°C showed a maximum power density of 12,5 W cm⁻² for PdTiO₂/C (70:30), when compared to the commercial Pd/C electrocatalyst with 3,70 W cm⁻². Tests with ethanol, in a fuel cell at 80 °C, the PdTiO₂/C (50:50) electrocatalyst showed a maximum power density values at 33,5 W cm⁻², and the standard Pd/C electrocatalyst reached 4,2 W cm⁻² indicating that the use of TiO₂ co-catalyst with Pd nanoparticles resulted in a beneficial effect (which can be attributed to the bifunctional mechanism) due to the formation of oxygenated species capable of releasing the Pd catalytic sites for new adsorptions.

Key words: Electrooxidation; electrocatalysts; ethanol; glycerol.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Categorias de células a combustível e suas vantagens, e desvantagens.....	11
Tabela 2 - Razões atômicas e tamanho de cristalito das amostras obtidas por EDX.....	57
Tabela 3 - Tamanho médio e desvio médio das nanopartículas presentes nos eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90), obtidos por microscopia eletrônica de transmissão.....	62
Tabela 4 - Valores de corrente com o início da oxidação e o potencial anódico do etanol na voltametria cíclica.	68
Tabela 5 - Valores de corrente com o início da oxidação e o potencial anódico do glicerol na voltametria cíclica.....	73
Tabela 6 - Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do combustível etanol em meio alcalino obtidos com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90) em uma célula a combustível.....	79
Tabela 7 - Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do combustível glicerol em meio alcalino obtidos com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90) em uma célula a combustível.....	82

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível PEMFC...	6
Figura 2 - Representação da curva de polarização de uma célula a combustível	8
Figura 3 - Representação de uma célula DAFC com etanol como combustível	13
Figura 4 – Fluxograma das reações em uma célula a combustível a etanol direto.	16
Figura 5 – Mecanismo para a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino	17
Figura 6 – Mecanismo em uma rede de etapas da oxidação eletroquímica do etanol na formação de subprodutos e produtos	20
Figura 7 – Esquema representativo do mecanismo indireto da oxidação eletroquímica da oxidação eletroquímica do glicerol com formação de produtos e intermediários em meio alcalino e ácido.....	25
Figura 8 – Fluxograma com passos de preparação dos eletrocatalisadores: Pd/C, TiO ₂ /C e PdTiO ₂ /C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) via redução por borohidreto de sódio.....	42
Figura 9 – Representação da meia célula alcalina (KOH) 1 mol.L ⁻¹ com o eletrodo de trabalho (1) , eletrodo de referência (2) e o contra eletrodo (3)), utilizados nas caracterizações eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria em (A) e (B).....	49
Figura 10 – Conjunto eletrodos-membrana (MEA) para a confecção de uma célula a combustível unitária alcalina onde: (A) Separador com eletrodos (anódico e catódico) e membrana e (B) Separador com eletrodos e membrana na placa da célula unitária.....	52
Figura 11 - Estação de teste no CCH-IPEN nos experimentos com célula a combustível (etanol ou com glicerol) de baixa temperatura em (A) e (B)	53
Figura 12 – Espectros de EDX com os eletrocatalisadores (A) Pd/C, (B) TiO ₂ /C, (C) PdTiO ₂ /C (50:50), (D) PdTiO ₂ /C (70:30), (E) PdTiO ₂ /C (90:10), (F) PdTiO ₂ /C (30:70), (G) PdTiO ₂ /C (10:90)	56

Figura 13 – Difractogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C e dos binários PdTiO ₂ /C (sintetizados em diferentes composições atômicas) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio.....	59
Figura 14- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição das nanopartículas por histogramas dos eletrocatalisadores: (A) Pd/C, (B) TiO ₂ /C, (C) PdTiO ₂ /C (50:50), (D) PdTiO ₂ /C (70:30), (E) PdTiO ₂ /C (90:10), (F) PdTiO ₂ /C (30:70), (G) PdTiO ₂ /C (10:90).....	60
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) em solução de 1 mol.L ⁻¹ de KOH em temperatura ambiente a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	64
Figura 16- Voltamograma cíclico da eletro-oxidação do combustível etanol (1,0 mol.L ⁻¹) com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ , PdTiO ₂ /C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) sintetizados, utilizando 1,0 mol.L ⁻¹ de glicerol em um eletrólito de 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	67
Figura 17 – Cronoamperometria da eletro-oxidação do combustível etanol (1,0 mol.L ⁻¹) com Pd/C, TiO ₂ /C e as diversas proporções atômicas dos eletrocatalisadores binários PdTiO ₂ /C em solução de KOH (1 mol.L ⁻¹) à temperatura ambiente com potencial de 0,5 V por 30 minutos.	70
Figura 18 – Voltamograma cíclico da eletro-oxidação do combustível glicerol (1,0 mol.L ⁻¹) com os eletrocatalisadores binários preparados via redução por borohidreto de sódio em solução de KOH (1 mol.L ⁻¹) em temperatura ambiente a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	72
Figura 19 – Cronoamperometria da eletro-oxidação do combustível glicerol (1,0 mol.L ⁻¹) com Pd/C, TiO ₂ /C e as diversas proporções atômicas dos eletrocatalisadores binários PdTiO ₂ /C em solução de KOH (1 mol.L ⁻¹) à temperatura ambiente com potencial de 0,5 V por 30 minutos.	75
Figura 20 – Desempenho eletroquímico de uma célula unitária de etanol direto operando a 80 °C, com os eletrocatalisadores anódicos Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90.	77
Figura 21 – Desempenho eletroquímico de uma célula unitária de a glicerol direto operando a 60 °C com os eletrocatalisadores anódicos Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90).	80

Figura 22 – Espectros de FTIR obtidos a partir dos produtos coletados em diferentes potenciais com os eletrocatalisadores: Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50; 70:30 e 90:10) com etanol como combustível.....	84
Figura 23 – Espectros de FTIR obtidos a partir dos produtos coletados em diferentes potenciais com os eletrocatalisadores: Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50; 70:30 e 90:10) com glicerol como combustível.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

USP	Universidade de São Paulo
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - (IPEN/CNEN/SP)
CECCO	Células a Combustíveis e Hidrogênio
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell - célula a combustível a etanol direto
AFC	Alkaline fuel cell - célula a combustível alcalinas
ATR-FTIR	ATR - Attenuated Total Reflectance - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) - refletância total atenuada
CaC	Célula a combustível
GDL	Gás Diffusion Layer - camada difusora de gás
EDG	Eletrodo de difusão gasosa
MEA	Membrane Electrode Assembly - conjunto eletrodos-membrana
PTFE	Politetrafluoretileno
CFC	Cúbica de face centrada
EOR	Reação de oxidação
DAAFC	Direct alkaline alcohol fuel cells - célula a combustível alcalina a álcool direto.
DAFC	Direct alcohol fuel cell - célula a combustível alcalina
DGFC	Direct Glycerol Fuel Cell - célula a combustível a glicerol direto
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
MCFC	Molten-carbonate fuel cell - célula a combustível de carbonato fundido de alta temperatura
PAFC	Phosphoric acid fuel cells - célula a combustível de ácido fosfórico
PEMFC	Proton-exchange membrane fuel cells - célula a combustível de membrana trocadora de prótons
SOFC	Solid oxide fuel cell - células a combustível de óxido sólido
TEM	Transmission electron microscopy - microscopia eletrônica de transmissão – MET

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Células a Combustível.....	6
2.2 Célula a Combustível a Álcool Direto – DAFC.....	12
2.2.1 Célula a combustível a etanol direto – DEFC.....	15
2.2.2 Célula a combustível a glicerol direto – DEGFC	23
2.3 Eletrocatalisadores para Célula a Combustível a Álcool Direto – Alcalina	28
2.3.1 Dióxido de titânio: propriedades e aplicações	31
2.4 Métodos de Preparação de Eletrocatalisadores	34
2.4.1 Método de ácido fórmico	34
2.4.2 Método coloidal ou método de Bönemann	36
2.4.3 Método de deposição espontânea	37
2.4.4 Método de impregnação.....	38
2.4.5 Método de redução por álcool.....	39
2.4.6 Método de redução por borohidreto de sódio.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Preparação dos Eletrocatalisadores pelo Método de Redução por Borohidreto de Sódio	41
3.2 Caracterização Físico-Química dos Eletrocatalisadores.....	42
3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDX	44
3.2.2 Difração de raios X (DRX).....	45
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão - MET.....	46
3.3 Caracterização Eletroquímica.....	47
3.3.1 Avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores por voltametria cíclica e cronoamperometria	47
3.4 Experimentos em Célula Alcalina Unitária	50
3.4.1 Confecção dos conjuntos eletrodos-membrana - MEAs.....	50
3.5 Medidas de Espectroscopia Raman.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55

4.1 Pd/C, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) Sintetizados pelo Método de Redução Via Borohidreto de Sódio para a Oxidação Eletroquímica dos Combustíveis Etanol e Glicerol.	55
4.1.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores propostos em diferentes proporções atômicas.	55
4.1.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores.	63
4.1.3 Avaliação das atividades eletrocatalíticas com a oxidação e cronoamperometria do etanol com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) em meio alcalino.	66
4.1.4 Avaliação das atividades eletrocatalíticas com a oxidação e cronoamperometria do glicerol com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO ₂ /C, PdTiO ₂ /C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90). em meio alcalino.	71
4.2 Experimentos em Células a Combustível.	76
4.2.1 Medidas de espectroscopia com transformada de fourier - Produtos da Oxidação do Etanol.	83
4.2.2 Medidas de espectroscopia com transformada de fourier - Produtos da Oxidação do Glicerol.	86
5 CONCLUSÕES.	90
6 TRABALHOS FUTUROS	92
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios do século XXI é o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis; pois há anos discute-se sobre a dependência de recursos não renováveis, como os combustíveis fósseis, que se apresentam em quantidade limitada na natureza e elevam os níveis de poluição no meio ambiente [1-3].

Este panorama, associado com a crescente população mundial e ao consumo exponencial em energia elétrica [4, 5], impulsionou os estudos que adotam novas fontes alternativas de energia, como as células a combustível (CaC) que buscam contribuir para a demanda energética da sociedade [6, 7].

A operação de uma (CaC), alimentada por combustíveis líquidos como etanol ou glicerol, tem sido utilizada como alternativa ao hidrogênio por não apresentar inconvenientes como armazenamento, infraestrutura e alto custo de produção. Esta categoria de célula é denominada (*DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell*) ou célula a combustível a álcool direto, dispensa modificações químicas ou purificação dos combustíveis, possui facilidade no manuseio, transporte e utiliza combustíveis com altos valores de densidade de energia [6-9]

No Brasil o estudo em CaC utilizando o etanol, tende a se destacar devido a sua fabricação desse combustível em larga escala [10, 11]. Esta substância líquida com baixa toxicidade impulsiona o país para a diminuição de emissões de gases de efeito estufa, provenientes de combustíveis fósseis [12-14]. O interesse pelo etanol também ocorre devido as diferentes fontes renováveis utilizadas para sua produção, como as biomassas da cana-de-açúcar, do milho e do arroz [15-17].

Porém, o desafio para viabilizar o uso da célula combustível a etanol direto (DEFC) consiste em alcançar a oxidação completa, obtendo como produtos finais CO_2 e H_2O . Na prática a oxidação do etanol ocorre parcialmente e, conseqüentemente, o aumento de sua densidade de potência acaba sendo limitada devido à temperatura de operação ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), por decorrência da formação de subprodutos e intermediários adsorvidos nos sítios catalíticos que afetam a eficiência energética do sistema [18, 19].

O combustível glicerol é um líquido não inflamável ou volátil, também pode ser empregado em uma célula a combustível, ou pode ser utilizado na produção de diversos produtos de maior valor agregado, como o ácido glicérico e o ácido glicólico por reações químicas [20, 21]. Semelhante ao etanol, a oxidação do glicerol envolve a produção de intermediários e necessita de várias vias de oxidação até que seja completamente oxidado em CO_2 [22, 23].

Nas células a combustível a álcool direto (DAFCs) as reações de oxidação e redução são catalisadas por nanopartículas metálicas, suportadas em carbono denominados eletrocatalisadores, fundamentais para que as reações ocorram com velocidades adequadas. As nanopartículas mais utilizadas neste processo são os metais nobres de Pt e Pd, eficientes na reação de oxidação de CO e hidrocarbonetos [24, 25].

Contudo, o uso de nanopartículas de Pt em uma célula do tipo DAFC com etanol em meio alcalino pode não ser a melhor escolha, devido à ocorrência de envenenamento na superfície do eletrocatalisador pelo CO_{ads} durante a reação de oxidação. Apesar das nanopartículas de Pt serem as mais utilizadas em PEMFC, sua ativação catalítica torna-se prejudicada sendo desativada por

intermediários da reação devido às impurezas presentes no combustível, além disso, a Pt é um metal escasso na natureza [26, 27].

Vários estudos [28-31] comprovam boas respostas eletrocatalíticas com a utilização das nanopartículas de Pd, em meio alcalino para a oxidação do etanol e glicerol, pois Pd apresenta alta atividade eletrocatalítica, estabilidade e maior tolerância ao CO quando comparado a Pt, além de ser mais abundante na crosta terrestre [28, 29].

Em vista de maiores benefícios catalíticos e redução de custo ao sistema, diferentes combinações metálicas podem ser incorporadas com Pd. Estudos como de Yongprapat *et al.* [32] e Han *et al.* [33] mostram que a combinação de Pd com outros metais de transição pode acarretar na ocorrência do efeito eletrônico, alterando o comportamento de adsorção/dessorção de intermediários na superfície do eletrocatalisador, melhorando significativamente o desempenho catalítico.

Os metais de transição e seus óxidos (Cu, Fe, Ni, Ti) são explorados na literatura [33-35]. E estes materiais podem ser utilizados como agente dopante em suporte de carbono, ou como co-catalisador combinado com outras nanopartículas metálicas. No entanto, os estudos com os metais Cu, Ni e Fe são geralmente utilizados com certa complexibilidade, adicionados em estruturas como nanofios, ou em diferentes formas dimensionais para alcançar altas atividades eletrocatalíticas [32, 33].

O titânio, por outro lado, tem sido investigado como material dopante; e que também pode ser utilizado na ancoragem de suporte de carbono, ou, como segundo metal em combinação binária com o Pd. De acordo com alguns estudos [36, 37] sua eficiência tem sido atribuído por ser quimicamente estável em

soluções alcalinas ou ácidas, termicamente inalterável, não tóxica, de baixo custo, e também apresenta resistência a corrosão e tolerância a intermediários formados em uma reação oxidativa como CO.

Na literatura atual não há relatos de estudos com combinações binárias entre Pd e TiO₂ visando a oxidação do etanol ou glicerol em meio alcalino. Neste sentido, torna-se interessante a investigação com estes materiais, considerando o estudo em caracterizações físico-químicas e técnicas eletrocatalíticas, que contribuirão para o estado da arte.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consistiu em avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais binários PdTiO₂/C, em diferentes composições atômicas utilizando técnicas eletroquímicas convencionais tais com voltametria cíclica e cronoamperometria. E verificar o desempenho em células a combustível alimentadas diretamente por etanol, ou, glicerol em meio alcalino.

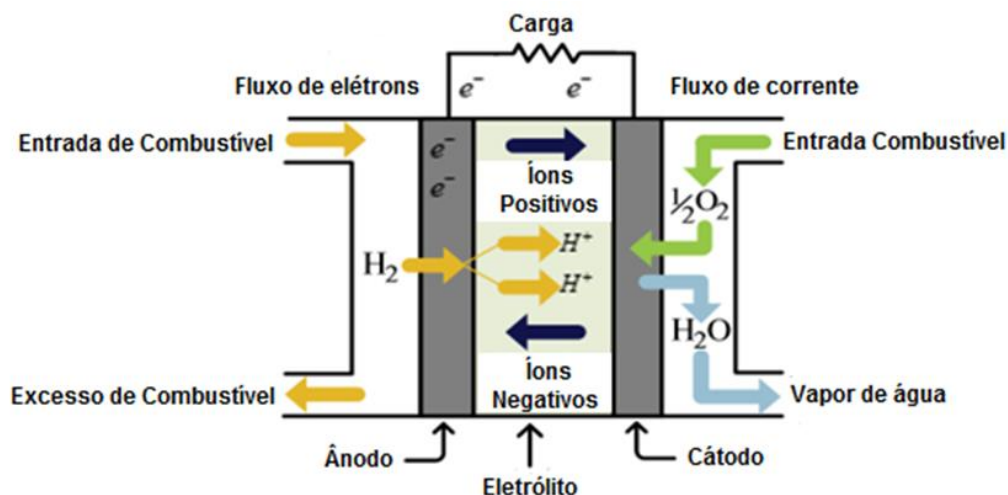
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Células a Combustível

As novas tecnologias, como as (CaC), que se apresentam como um dispositivo que convertem energia química em energia elétrica, estão avançadas na sociedade [38]. Neste sentido, os fatores que se destacam incluem a variedade de aplicação desde a utilização de energia portátil até em automóveis [38, 39].

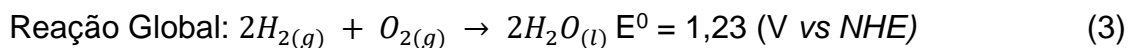
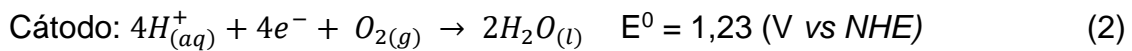
O funcionamento de uma CaC é dependente de uma membrana trocadora de prótons (um eletrólito), eletrocatalisadores e das reações químicas que ocorrem em dois compartimentos denominados: ânodo (que ocorre a reação de oxidação de um combustível) e cátodo (que ocorre a reação de redução de um oxidante); as reações acontecem no MEA (*Membrane Electrode Assembly*) – conjunto eletrodos-membrana que se conectam ao coletor de corrente para conduzir a eletricidade através do sistema [40, 41]. Na Figura 1 é apresentado o funcionamento da PEMFC [42].

Figura 1 - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível PEMFC.



Fonte: Adaptado de Inci & Türksoy (2019, p. 1355) [42].

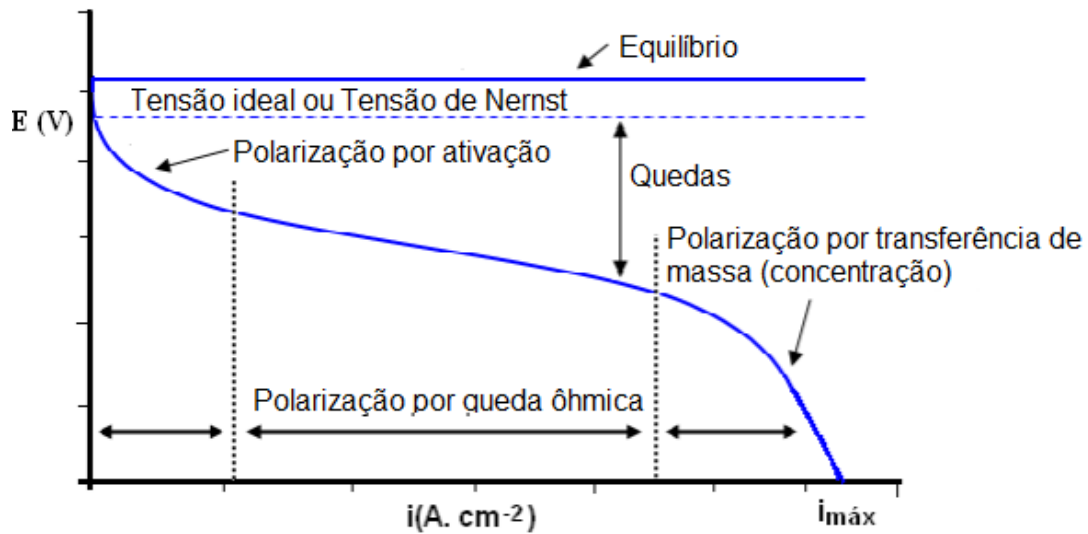
As semi-reações eletroquímicas 1-3 representam o funcionamento de uma PEMFC quando o H₂ e O₂ funcionam respectivamente como combustível e oxidante [43].



Neste processo utiliza-se H₂ no ânodo e O₂ no cátodo. Os prótons do H₂ são oxidados e levados até o compartimento anódico via membrana trocadora de prótons. E os elétrons por um circuito externo gerando energia elétrica. Já no cátodo ocorre a reação de redução do O₂ resultando em vapor de água e energia térmica com baixo ruído e livre de poluição atmosférica [42, 43].

O desempenho de uma célula PEMFC unitária é representado pela curva de polarização distinguível em três regiões: ativação, queda ôhmica e transferência de massa, deste modo, o potencial (E) pela densidade de corrente (*i*) e o potencial do circuito aberto (E⁰) pela queda do potencial da célula, é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Representação da curva de polarização de uma célula a combustível [44].



Fonte: Linard, 2010 [44].

A queda de potencial se refere a cinética lenta da reação de redução de oxigênio, na região de polarização, ocasionando a baixa cinética de corrente. Já a densidade de corrente intermediária ocorre na região de polarização por queda ôhmica, onde atinge a resistência ao fluxo de elétrons e de íons do eletrólito no eletrodo [43, 44].

Para que as reações aconteçam com menores sobrepotenciais por ativação com aumento de velocidade, incorporam-se aos eletrodos os denominados eletrocatalisadores, geralmente constituídos de um metal e carbono, para obterem alta condutividade [45].

E, ao final da reação, o consumo rápido do gás reagente, responsável pela transferência dos elétrons no sistema, ocorre geralmente pela baixa solubilidade dos gases, na região de polarização por transferência de massa. Dessa maneira, a concentração de corrente é alta, permeando a camada catalítica e a camada difusora durante o processo de transporte [42-45].

A tecnologia de uma CaC permite utilizar diferentes materiais e combustíveis, entre eles os gasosos e os líquidos. Portanto, para melhor compreensão surge entre elas uma ordem de classificação conforme a categoria de eletrólito (ácido, alcalino ou sólido). E, geralmente, são diferenciadas pela temperatura de operação (baixa ou alta) [44].

As células a combustível PEMFC se destacam, entre as outras configurações, por apresentarem várias características que promovem a sua utilização para setores econômicos, com destaque para o automobilístico [39, 46].

Entre as principais características destacam-se: a flexibilidade de operação com modo de ligar e desligar, elevada eficiência, baixa temperatura de operação ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), e a alta estabilidade química ao utilizar H_2 (hidrogênio) como combustível. Deste modo, pode atingir uma durabilidade de até 60.000 h, e apresenta menor relação massa e volume ao utilizar um eletrólito de membrana polimérica [44, 47].

Um avanço nas células PEMFC são os eletrodos de difusão gasosa que com a redução da Pt (principal metal utilizado na eletrocatalise das reações em célula a combustível de baixa temperatura). A combinação dessas nanopartículas, dispersas em um suporte de carbono, formam os eletrocatalisadores que realizam a eletrocatalise das reações anódicas e catódicas [47, 48].

Segue uma breve descrição das diferentes configurações de células a combustível de maior interesse, e que operam em temperaturas baixas ou altas:

- **PEMFC:** (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) – Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons, operam em temperaturas próximas a 80 °C e utilizam um eletrólito com membrana polimérica;
- **AFC** (*Alkaline Fuel Cell*) – Células a Combustível Alcalina que operam com temperaturas próximas a 70 °C e utilizam em sua maioria o eletrólito alcalino KOH;
- **PAFC** (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Células a Combustível de Ácido Fosfórico operam entre 160 °C a 200 °C utilizando um eletrólito de ácido fosfórico;
- **DAFC** (*Direct Alcohol Fuel Cell*) – Células a Combustível a Álcool Direto elas podem operar em até 100 °C utilizam uma membrana polimérica como eletrólito assim como as PEMFC, e a diferença entre elas está na utilização de um combustível líquido no ânodo ao invés de gás H₂ (hidrogênio).

E as células a combustível de maior interesse operando em alta temperatura são:

- **MCFC** (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Células a Combustível de Carbonato Fundido operam entre 600 °C a 800 °C utilizando um eletrólito com uma mistura de carbonato de sódio, lítio e potássio;
- **SOFC** (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Célula a combustível de Óxido Sólido que operam em temperaturas entre 500 °C a 1000 °C utilizando um eletrólito sólido condutor de íons.

Na Tabela 1 observa-se uma comparação das vantagens e desvantagens das diferentes configurações de células a combustíveis.

Tabela 1 – Categorias de células a combustível e suas vantagens, e desvantagens.

Tipos		Vantagens	Desvantagens	Referências
Baixas Temperaturas	PEMFC	- Apresentam alta eficiência e baixa emissão de poluentes.	- Utilizam eletrodos com nanopartículas de metais nobres como a Pt; - O seu ótimo desempenho ocorre quando utiliza H ₂ (puro) como combustível anódico.	[39-42]
	AFC	- Possuem alta eficiência; - Possibilitam utilizar combustíveis líquidos.	- A utilização de um eletrólito líquido limita o sistema a possível contaminação por CO ₂ proveniente do ar, formando íons carbonato que levam a variação da condutividade iônica no eletrólito.	[49, 50]
	PAFC	- Possuem alta eficiência.	- A utilização de ácido fosfórico em temperaturas mais baixas que 160 °C prejudica a condução iônica no dispositivo e leva ao envenenamento ¹ do eletrocatalisador de Pt.	[51, 52]
	DAFC	- Utilizam combustíveis líquidos; - Uma membrana polimérica como eletrólito assim como a (PEMFC); - Não necessita estocar combustível hidrogênio para operar.	- Possibilidade de permeabilização do combustível líquido pela membrana polimérica, diminuindo a eficiência do dispositivo.	[53, 54]
Altas Temperaturas	MCFC	- Possuem tolerância a CO e CO ₂ .	- O eletrólito após longos períodos de operação pode degradar os componentes da célula.	[55, 56]
	SOFC	- Muito promissoras, pois poderão ser utilizadas em aplicações em escala industrial, assim como para geração de energia.	- Falhas irreversíveis podem ocorrer no dispositivo devido à incompatibilidade mecânica entre os componentes cerâmicos.	[57, 58]

Fonte: Adaptado [39-58].

¹ Envenenamento: Intensa quimissorção de impurezas nos sítios ativos do eletrocatalisador, tornando-os inacessíveis para posteriores adsorções das moléculas estudadas [26]

2.2 Célula a Combustível a Álcool Direto - DAFC

Os avanços das novas tecnologias como as das células a combustível, estimularam produções de equipamentos com alta potência e baixo consumo por tempo prolongado; pois esta configuração possui um potencial para gerar energia em diversas fontes tradicionais como nas microeletrônicas, nos automóveis e nos sistemas de grande escala de energia [8, 59].

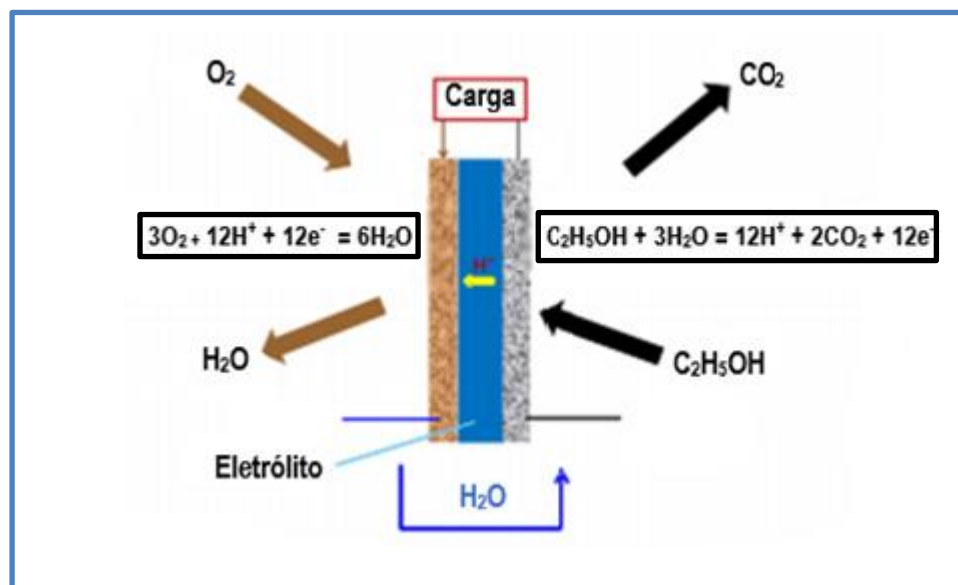
As células a combustível a álcool direto ganham interesse nesta corrida tecnológica como uma promissora potência de carga rápida. Elas apresentam uma maior densidade energética e fácil manuseio, quando comparadas as células PEMFC, que utilizam o H₂ (hidrogênio) como combustível. Desta forma, as células DAFC são consideradas potenciais fontes de energia alternativa, e com possibilidade de aplicação em equipamentos portáteis e aparelhos eletrônicos [60, 61].

Outras vantagens de uma DAFC são as descomplicações com transporte e armazenamento, pois sua produção pode ser realizada através de recursos renováveis como fermentação, biomassa ou produção agrícola. Além de fornecer maior densidade energética [6, 62].

A densidade de energia desta configuração pode alcançar valores de 4.000 Wh L⁻¹ a 7.000 Wh L⁻¹, valores muitos altos quando comparados a bateria de lítio que atinge 650 Wh L⁻¹; além de dispensar uma fonte de alimentação elétrica em sua execução como as baterias de lítio [6].

A Figura 3 ilustra o funcionamento de uma DAFC utilizando etanol como combustível [63].

Figura 3 – Representação de uma célula DAFC com etanol como combustível.



Adaptado de Badwal *et.al.* (2015, p.84) [63].

O funcionamento e construção de uma DAFC é o mesmo que uma célula PEMFC, a diferença está na alimentação do compartimento anódico que ao invés de se utilizar o gás H_2 (hidrogênio), emprega um combustível líquido, aplicando a mesma membrana polimérica na composição do MEA (*Membrane electrode assembly*). A membrana funciona como um separador evitando a mistura dos reagentes. E a camada catalítica (CL - *Catalyst Layer*) é constituída pelo eletrocatalisador, pelo ligante geralmente (*Nafion*®) e pela presença do combustível O_2 (oxigênio) no cátodo [9, 40, 64].

O transporte do reagente pela camada catalítica com H_2O para fora do cátodo, ocorre através da camada de difusão gasosa (GDL – *Gas diffusion layer*), e a sua composição pode ser a base de papel ou tecido de carbono. Na célula, esta camada GDL é recoberta por uma placa bipolar composta de carbono impermeável a gases entre a camada difusora e a composição bipolar. Dessa maneira a passagem do fluxo ocorre devido a condutos presentes em sua estrutura [65, 66].

O eletrólito mais utilizado como estratégia é a membrana polimérica de *Nafion*[®], a mesma utilizada em célula a combustível alimentadas por (H_2) hidrogênio [67]. Já os combustíveis líquidos que podem ser empregados no ânodo são diversos, tais como: etanol, etileno glicol, glicerol e metanol, dos quais possuem propriedades e características únicas, apresentando desafios para a sua comercialização [68-71].

Os meios de oxidação dos combustíveis líquidos podem ser ácido ou alcalino básico. No meio ácido os reagentes como ácido perclórico ($HClO_4$) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) podem ser utilizados, e os eletrocatalisadores com nanopartículas de platina (Pt) são os mais empregados. Neste processo se formam os sais e intermediários, geralmente solúveis devido às reações entre os reagentes e os eletrólitos [72, 73].

No meio alcalino, os eletrocatalisadores mais empregados são os com nanopartículas de paládio (Pd). E os reagentes, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são os mais aplicados. No entanto, os inconvenientes destes reagentes estão na ocorrência de um possível bloqueio entre a superfície do eletrodo, devido à reação entre os íons de hidroxila (OH^-) com o dióxido de carbono (CO_2) formando carbonato, assim, prejudicando a

entrada do combustível nos poros do eletrodo de difusão gasosa em meio reacional dos eletrocatalisadores [30, 74, 75].

2.2.1 Célula a combustível a etanol direto - DEFC

As pesquisas com etanol no Brasil tiveram início em torno de 1920, utilizado como mistura à gasolina, com o objetivo de diminuir custos. Mas somente em 1975, com o Programa Nacional de Álcool (Pro álcool), ocorreu o desenvolvimento do etanol no país com o abastecimento dos carros gerando uma produção em larga escala. A partir de então o Brasil desenvolveu uma infraestrutura para este comércio, consolidando o uso deste combustível [76].

Diante deste cenário o desenvolvimento de novas tecnologias, como as das células a combustível, no país ocorre com grande relevância [77-78].

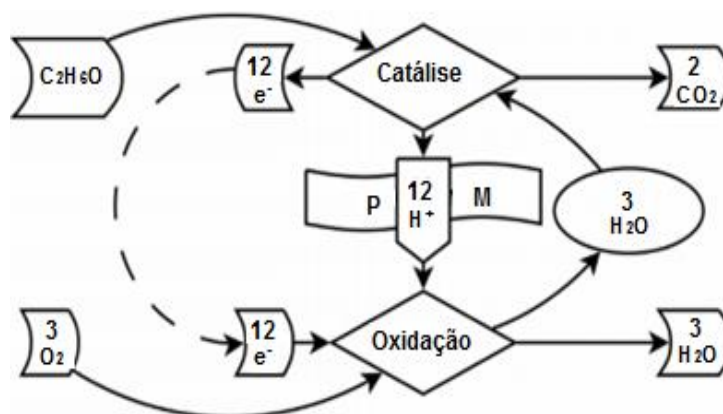
O combustível etanol tem atraído muito atenção em células DAFCs no meio alcalino, por apresentar altas densidades de energia chegando a 7 KWh Kg^{-1} , valores comparáveis aos hidrocarbonetos e a gasolina que atingem entre 10 KWh Kg^{-1} a 11 KWh Kg^{-1} , respectivamente. Além disso, possibilita a utilização de metais com baixo custo e evita o desperdício de combustível [79, 80].

É importante salientar que o etanol apresenta algumas vantagens em relação ao metanol como características morfológicas e operacionais. Além dele ser obtido de fontes renováveis, também promove a redução de impactos ambientais, apresenta cinética rápida, maior valor de energia de ativação, e não afeta severamente o desempenho do cátodo [80, 81].

Neste contexto, o foco desta tecnologia está na realização da oxidação completa do etanol a CO_2 , pois no processo de oxidação dos alcoóis há formações de intermediários que são fortemente adsorvidos na superfície do eletrocatalisador (bloqueando o seu sítio ativo), fator que diminui a eficiência da eletrocatalise [81, 82].

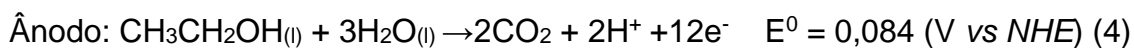
No fluxograma da Figura 4 são ilustrados os mecanismos de reações da eletro-oxidação completa do etanol com a produção de 12 elétrons ao longo da catálise. O esquema também mostra o percurso dos elétrons até a geração de eletricidade por um circuito gerando como produtos finais: energia elétrica, CO_2 e H_2O .

Figura 4 – Fluxograma das reações em uma célula a combustível a etanol direto.



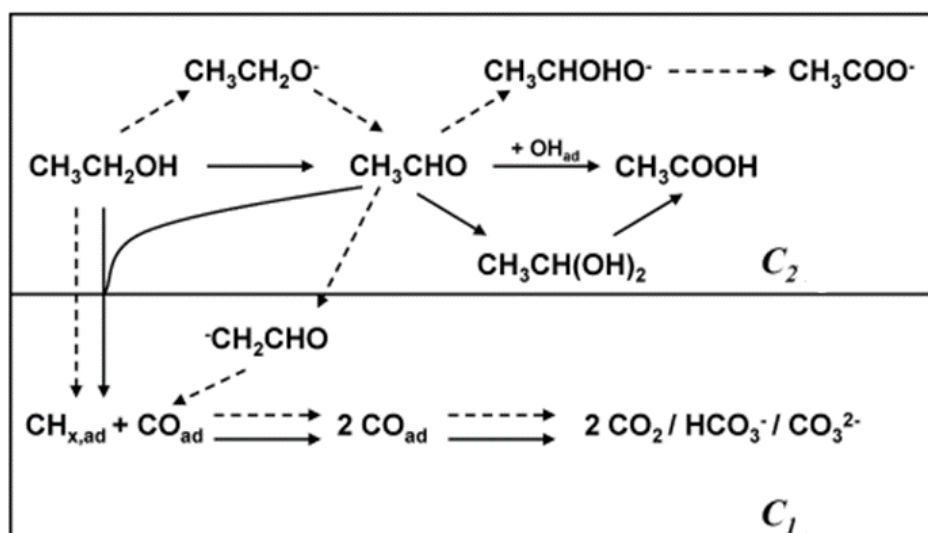
Fonte: Adaptado de Kamarudin *et. al.*, (2013, p. 9440) [80].

A operação de uma DEFC está representada nas equações 4, 5 e 6 (reações que ocorrem no ânodo e no cátodo), e que resulta na formação de CO_2 e H_2O [80].



E o mecanismo proposto por Lai *et al.* [83] ilustrado na Figura 5, se refere ao mecanismo da reação de oxidação do etanol em condições alcalinas, e com os metais Pt e Au.

Figura 5 – Mecanismo para a eletro oxidação do etanol em meio alcalino.

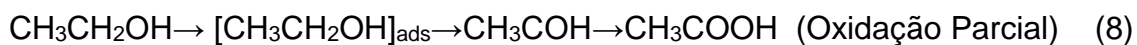


Fonte: Adaptado de Lai *et al.* (2010, p.102) [83].

Segundo Lai *et al.* [83] o mecanismo de oxidação do etanol pode ser dividido em duas vias C₁ e C₂. Na via C₂ a ligação entre carbono prevalece após

a oxidação do etanol, e há conversão do combustível em produtos como acetaldeído e posteriormente ácido acético e acetato. E na via C₁, ocorre a quebra entre as ligações O-H, levando a formação de espécies (etóxi), que podem sofrer desidrogenação² e posteriormente convertidas em acetaldeído, que pode se difundir na solução ou permanecer próximo à superfície do eletrodo e ser oxidado em ácido acético.

O mecanismo apresentado por Antonili [84] nas equações 7 e 8 é semelhante ao mostrado Figura 5.

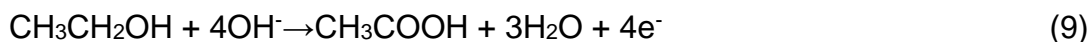


O processo de oxidação completa do etanol é complexo, assim, a oxidação parcial do etanol acaba sendo predominante. Segundo a literatura [85, 86], o principal inconveniente em alcançar a oxidação completa do etanol está na quebra da ligação entre carbonos (C-C) e na remoção de CO_{ads} na superfície do eletrocatalisador. Nesta decorrência, inúmeras etapas e competições entre as espécies envolvidas são ocasionadas, deste modo, gerando subprodutos ou produtos que necessitam ser quantificados individualmente para o melhor entendimento [79, 80, 87].

É importante ressaltar que a complexidade dos mecanismos envolvidos pode estar vinculada com o meio reacional escolhido (ácido ou alcalino) [88, 89]. O meio reacional alcalino pode ser vantajoso, conforme alguns autores [90-92], para a eletro-oxidação do etanol em comparação ao meio ácido (por favorecer a

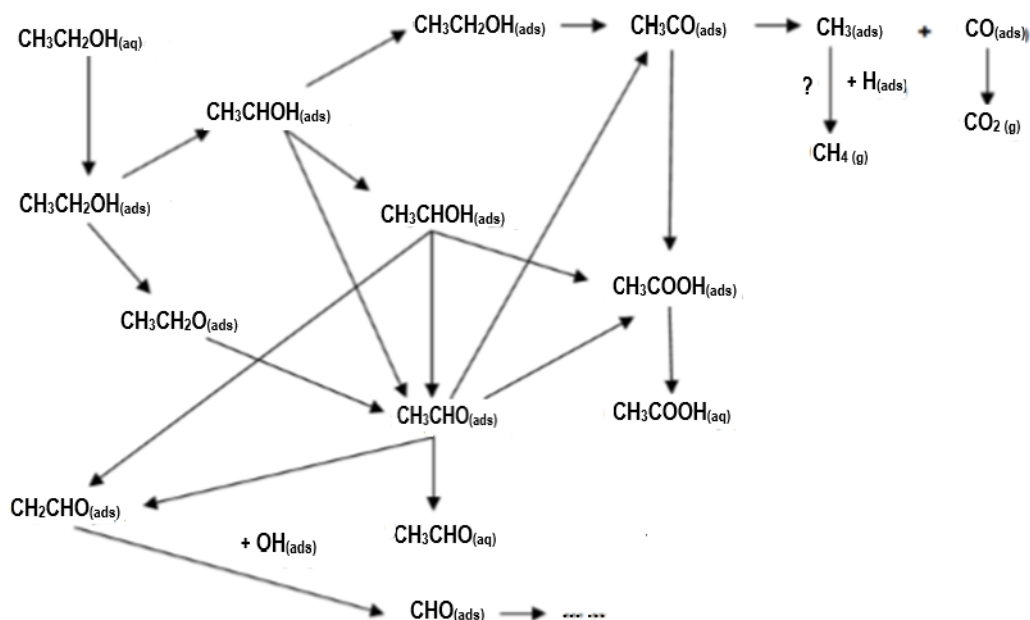
² Desidrogenação: Reação química que envolve a eliminação de H₂ [83]

reação concedida através da adsorção de íons OH^- na superfície do eletrocatalisador) atribuindo a uma melhora da cinética e desempenho do sistema. E segundo Li e Shao [93] a via predominante da oxidação do etanol pode originar 4 elétrons com formação de ácido acético (equação 9).



Os estudos em subprodutos e produtos da oxidação eletroquímica do etanol, CO e CO_2 são de grande valia para entender os motivos da perda e da baixa eficiência do sistema, segundo Silva et al. [79] e Han *et al.* [94], assim como, a investigação e quantificação dos produtos no processo de oxidação que poderão contribuir para sugestões de novos materiais eficientes. A Figura 6 foi adaptada segundo Han *et al.* [94] ilustrando a formação dos produtos gerados e as vias de reações possíveis para a eletro-oxidação do etanol.

Figura 6 – Mecanismos em uma rede de etapas da oxidação eletroquímica do etanol na formação de subprodutos e produtos.



Fonte: Adaptado de Han *et al.* (2012, p.15161) [94].

As reações dos mecanismos (Figura 6) nos eletrodos ocorrem por transferência de carga, e são consideradas heterogêneas entre o substrato com o combustível. Já a ligação entre carbonos (C-C), no etanol, acaba sendo mantida mesmo quando os electrocatalisadores convencionais como a Pt/C são usados, devido a altos sobrepotenciais que a Pt necessita para liberar os seus sítios catalíticos, e eliminar os intermediários como descrito anteriormente [86, 94].

Uma alternativa para diminuir os altos sobrepotenciais está em combinar outro metal nobre a Pt (formando um co-catalisador). Muitos são os metais capazes de realizar esta ligação, como Sn (estanho), Au (ouro) e Ru (rutênio);

porém, o alto custo é um fator relevante na utilização desses metais [95-97].

A combinação PtSn/C tem mostrado resultados satisfatórios para a EOR do etanol, liberando mais facilmente os sítios catalíticos do CO e CO₂. Este processo não está totalmente esclarecido, porém, explicações como efeitos ligantes, ou efeitos eletrônicos, e mecanismo bifuncional que podem ocorrer simultaneamente tentam esclarecer os acontecimentos para esta melhora [98, 99].

No efeito eletrônico as modificações que estão ligadas as propriedades eletrônicas dos metais, como Pt e Ru, acarretam na arrefecção entre o sítio ativo e a adsorção da molécula de CO. Isto ocorre devido a mudança na ocupação orbital molecular da banda *5d* da Pt, ocasionada por fatores que podem estar ligados a dependência da estrutura eletrônica, tamanho de nanopartícula ou grau de liga pela interação do segundo metal [98-100].

Já o mecanismo bifuncional possui a função de desbloquear os sítios ativos, e também de eliminar o envenenamento na superfície do eletrocatalisador. O mecanismo ocorre com a presença do segundo metal em menores sobrepotenciais que a Pt, fornecendo espécies oxigenadas e levando à absorção e a liberação dos sítios catalíticos para ocasionar a oxidação de CO a CO₂. Desta forma o metal menos nobre que a Pt, como o Ru, é capaz de formar espécies RuOH e oxidar os resíduos no sistema [97, 101].

Outro fator importante sobre as nanopartículas de Pt é sua escassez na natureza, razão que levou a novos estudos com outros metais [26, 102]. Nesta decorrência, eletrocatalisadores à base de nanopartículas de Pd são estudados, pois este material pode ser encontrado em maior quantidade na crosta terrestre [102]. E se destacam na oxidação dos álcoois como o etanol em meio alcalino,

por serem altamente ativos, podendo apresentar maior resistência ao envenenamento por intermediários (CO_{ads}) na superfície de Pd [103].

O aumento do desempenho com nanopartículas de Pd pode ser alcançado quando estas são combinadas com outros metais (na forma de ligas, depositadas ou ancoradas). As combinações com Pd-M (Ti, Ni, Ag, In e Co) são reportadas na literatura na construção de eletrocatalisadores mais eficazes, que auxiliam na melhora da cinética das reações de oxidação com alcoóis em meio alcalino [104-108].

Entre os materiais mencionados o dióxido de titânio (TiO_2) torna-se atrativo a ser utilizado na composição de um eletrocatalisador, por apresentar resistência a corrosão e tolerância a intermediários, formados na reação como CO (gás carbônico). Este óxido pode ser utilizado como material dopante em suporte de carbono, ou, como co-catalisador combinado com outras nanopartículas metálicas [35, 36, 109].

A combinação Pd/ TiO_2 -C foi estudada por Silva *et al.* [35] na oxidação do etanol em meio alcalino. O estudo relatou uma maior formação de espécies OH (provindas de TiO_2), facilitando a oxidação do combustível. E também a mudança da banda d do Pd, neste material, devido à forte interação entre metal e o suporte.

Souza *et al.* [36] investigou a combinação Pd/ TiO_2 /C (50:50) na ativação do metano em meio ácido, por meio da observação da formação de produtos com alto valor agregado como o metanol. E atribuiu a melhora da atividade catalítica e estabilidade dos materiais pela presença do óxido favorecendo a oxidação de alguns intermediários adsorvidos no Pd. Deste modo, aumentando

o desempenho catalítico e facilitando a oxidação na superfície das nanopartículas metálicas.

Han *et al.* [37], relataram que a combinação (TiO₂) – Au/C promoveu a oxidação do glicerol em meio alcalino. Os autores observaram a melhora da atividade catalítica, assim, como a mudança da via da reação do glicerol devido as interfaces³ de TiO₂ - Au formadas durante o método de preparo.

2.2.2 Célula a combustível a glicerol direto - DGFC

O glicerol é uma molécula funcionalizada que pode ser obtida como subproduto do biodiesel, ou, por fontes renováveis como biomassa. É um combustível líquido que não possui toxicidade, não é inflamável, não volátil e de baixo custo. Ele apresenta alta densidade de energia com valor teórico próximo a 6,4 KWh L⁻¹ [22, 70, 110].

Os estudos deste álcool, em uma célula DAFC, apresentam vantagens quanto a sua aplicação e utilização devido a redução de impactos ambientais, e pela conversão em produtos de alto valor agregado [70, 74, 111].

No entanto, dificuldades com o mecanismo de oxidação, reação de adsorção e desidrogenação, transferência de elétrons limitam a sua aplicabilidade. Outro fator é a quebra das ligações entre os carbonos (C-C), que pode ocorrer por diferentes rotas reacionais, até ser totalmente oxidado a CO₂. O resultado desta quebra é o aparecimento de diferentes intermediários diminuindo a atividade catalítica do eletrocatalisador devido ao envenenamento da superfície do eletrodo, obtendo um baixo rendimento [112, 113].

³ Interfaces: Comunicação entre duas partes distintas que não podem se conectar diretamente [37]

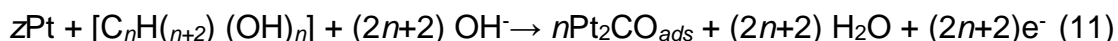
A conversão por via eletroquímica da eletro-oxidação do glicerol em, meio ácido, pode ser inicialmente explicada pela reação global representada na equação (10) [75].



Na oxidação completa do glicerol um composto oxigenado ($C_xH_yO_z$), e com a adição de H_2O e $n = 4x+y-2z$, obtém-se a transferência de 14 elétrons por molécula. Nesta reação, a escolha em um eletrocatalisador contendo nanopartículas de Pt pode dificultar o processo, por apresentar diferentes etapas. E esta pode ocorrer por duas vias: direta e indireta [114].

A via direta é representada nas equações 11 e 12 [114].

Via direta:



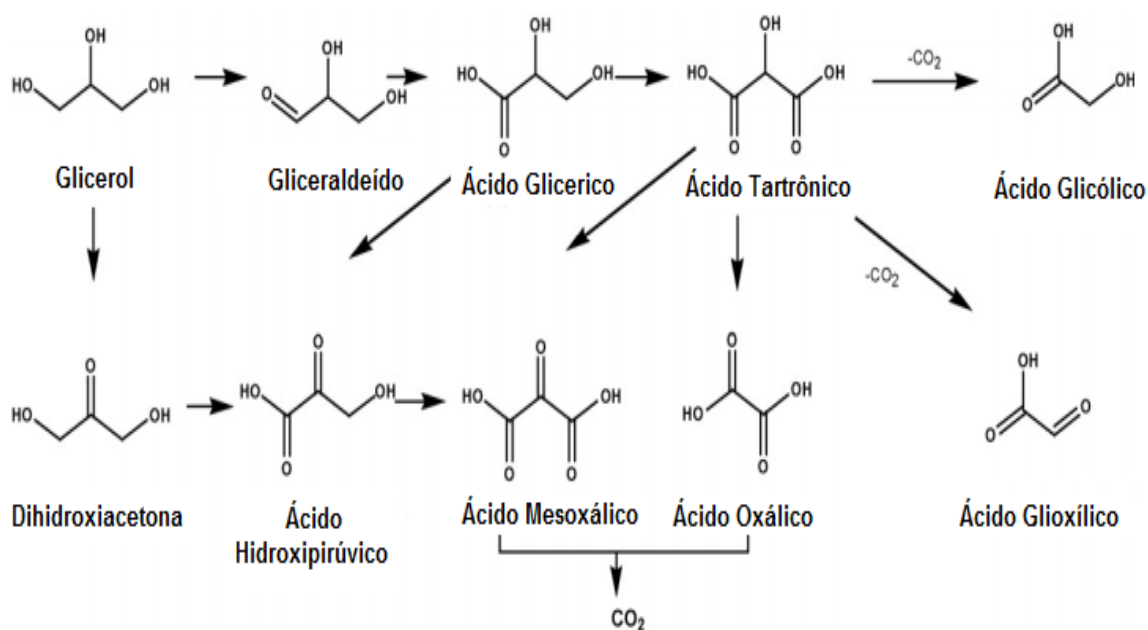
Na via direta a reação representada pela equação (11) ocorre rapidamente, com o auxílio de três sítios superficiais vizinhos gerando três CO adsorvidos pela quebra das ligações C-C (considere $n = 3$ e $z = 1$ para CO ligado linearmente e também $z = 2$ e 3 para o CO ligado em ponte). A equação (12) representa a etapa determinante para oxidação dos grupos CO_{ads} e CO_2 (considere $z = 1$ para CO ligado linearmente e $z = 2$ e 3 representam o CO ligado em ponte). O

inconveniente deste mecanismo está na formação CO_{ads} , prejudicando o sistema, que mesmo utilizando metais nobres como a Pt em um eletrocatalisador leva a perda da eficiência energética da célula devido a sua lenta remoção [114].

A via indireta é representada na Figura 5 [115] em um esquema do mecanismo na eletro-oxidação do glicerol.

Figura 7 – Esquema representativo do mecanismo indireto da oxidação eletroquímica do glicerol com formação de produtos e intermediários em meio alcalino e ácido.

Via indireta:



Fonte: Adaptado de Demirel *et al.* (2007, p.638) [115].

Na via indireta (Figura 7) observa-se a formação de diversos produtos a partir de reações paralelas ocasionadas pela oxidação incompleta do glicerol. No

percurso da reação as diferentes rotas estão sujeitas a alterações conforme a escolha do eletrocatalisador e do meio reacional.

Neste contexto, o processo da oxidação do glicerol em meio alcalino se inicia com a oxidação das hidroxilas no grupo alcoólicos primários, evidenciando a formação de glicerato neste mesmo instante. Neste sentido, a hidroxila secundária conduz a formação de di-hidroxiacetona e a combinação desta oxidação ocasiona a formação de tartrolato e glicolato [116].

A presença dos grupos funcionais com duas hidroxilas primárias e uma hidroxila secundária, ambos da molécula de glicerol, permitem a formação de vários produtos com alto valor agregado como o gliceraldeído e a di-hidroxiacetona. E, geralmente, são empregados pela indústria em diversos setores como produtos alimentícios (como adoçantes), farmacêuticos e cosméticos [115, 116].

É importante citar que a formação dos produtos no processo de oxidação do glicerol são dependentes de fatores como: composição do eletrocatalisador utilizado, sítio de ativação, grau de oxidação das reações incompletas, descarboxilação⁴ (-CO₂), isomeração⁵, descarbonilação⁶ (-CO) e polimerização⁷ [117].

Segundo Villa [112] a oxidação do glicerol apresenta alguns desafios como: adequar Pt e suas ligas a massa molecular do glicerol, e a necessidade de altos potenciais para que, realmente, ocorra a sua completa oxidação (envolvendo as espécies adsorvidas na superfície do eletrocatalisador).

⁴ Descarboxilação: Processo ou efeito de tirar o excesso de carbono de um metal [117].

⁵ Isomeração: Transformação de uma substância em um isômero [117].

⁶ Descarbonilação: Reação química na qual a carboxila é removida de uma molécula [117].

⁷ Polimerização: Reação química que provoca a combinação de um grande número de moléculas dos monômeros para formar uma macromolécula [117].

Portanto, com o intuito de produzir materiais eficientes para a oxidação do glicerol, as nanopartículas de Pd mostram-se com maior atividade de eletro-oxidação quando comparadas a eletrocatalisadores com Pt [31, 70,118]. Os estudos de Bianchini & Shen [119] identificaram que quando o oxigênio se liga fortemente a superfície do Pd forma-se um óxido estável na catálise, com álcool de grande massa molecular (como o glicerol). Desda forma, a utilização de um segundo metal combinado com o Pd pode melhorar propriedades como a adsorção do eletrocatalisador.

Segundo Ward *et al.* [120] o Pd induz um efeito eletrônico sobre o Au, assim, afetando a entalpia de adsorção com o aumento de cobertura. Deste modo as nanopartículas de Au, por possuir um alto grau de resistência à formação de óxidos como CO, podem apresentar efeitos sinérgicos e de tensão entre os metais aumentando a taxa de adsorção das moléculas e retardando a adsorção de espécies de CO.

Santos *et al.* [121] reportaram estudos com Pd₃Bi/C preparado por via de redução química com NaBH₄. Os autores observaram a formação de grau de liga entre estes materiais, menor decaimento de corrente após 24 h de eletrólise potencioestática e alterações na seletividade da eletro-oxidação do glicerol com a presença do segundo metal (Bi).

Hérmendez *et al.* [122] testaram a atividade de Pd combinando os metais nobres (Ru, Ir e Pt), com o objetivo de avaliar o efeito do co-catalisador na oxidação do glicerol em meio alcalino. Nos testes eletroquímicos, constataram que a combinação PdPt/C apresentou o menor potencial de inicio de oxidação em 0,37 V. E que também atingiu a melhor resposta para a densidade de corrente em $172,29 \text{ mA g}_{Pd}^{-1}$. Porém, a combinação PdRu/C foi a que exibiu a

melhor estabilidade ao longo do tempo alcançando 97% de sua corrente inicial após 500 ciclos.

2.3 Eletrocatalisadores para Célula a Combustível a Álcool Direto – Alcalina

No sistema de eletrocatalisadores em meio alcalino, para oxidação dos álcoois, as nanopartículas de Pd se destacam por serem altamente ativas em reações com combustíveis líquidos, apresentando resistência ao envenenamento por intermediários (CO_{ads}) na superfície de Pd, quando comparado a Pt, como já mencionado no tópico 2.2, neste trabalho [31, 102, 123].

Para alcançar o melhor desempenho eletrocatalítico na oxidação dos combustíveis, além de estudos com a composição das nanopartículas devem ser considerados fatores como material suporte [123], morfologia e distribuição [124, 125].

O material suporte escolhido em sistemas eletroquímicos devem apresentar viabilidade de condução e, entre os suportes mais conhecidos e utilizados o carbono Vulcan[®]XC-72 se resalta por apresentar excelente condutibilidade e distribuição das nanopartículas metálicas. Deste modo, estudos [102, 124, 125] na interação entre metal/suporte são de extrema importância na catálise eletroquímica, pois podem proporcionar o aumento da eficiência catalítica, assim, como modificar a atividade e seletividade.

Os menores tamanhos das nanopartículas, formadas em uma DAFC, podem fornecer o aumento da área superficial do eletrocatalisador. Porém, se

elas forem muito pequenas podem desencadear uma aglomeração, e assim, diminuir a área ativa do eletrocatalisador [123, 126].

As nanopartículas de Pd e Pt apresentam configurações eletrônicas semelhantes. Porém, o Pd apresenta maior potencial de oxidação, óxidos mais estáveis e fracas ligações interatômicas em comparação a Pt [126]. Contudo, a principal diferença entre estas nanopartículas está na orientação da banda “d” do Pd (que se encontra mais próxima do núcleo que a de Pt). Deste modo, promovendo fracas ligações e ocasionando na remoção de produtos intermediários, que são formados na superfície do metal durante a reação [127]. Em resumo, essas propriedades tornam o Pd promissor para ser utilizado como composição de um eletrocatalisador [126, 127].

Alguns estudos [103, 106, 128] reportam que o Pd, utilizado como único metal catalisador anódico, pode sofrer instabilidade na atividade eletrocatalítica. Neste sentido eletrocatalisadores a base de Pd, combinado com diferentes materiais metálico (co-catalisadores ou catalisador binário), são investigados.

Fontes *et al.* [10], estudaram as combinações PdRh (50:50)/C e PdSn (50:50)/C para realizar a oxidação do etanol em meio alcalino. E destacam a composição PdSn (50:50)/C que foi 33% superior a Pd/C. Neste estudo os autores identificaram, por espectroscopia raman, uma ligação entre o Pd e os átomos de carbono, e esta ocorrência pode resultar em um papel decisivo para o desempenho destes materiais. Os autores também identificaram a presença de produtos como acetaldeído, íons carbonato, acetato e dióxido de carbono por FTIR, indicando a oxidação incompleta do combustível.

Adam *et al.* [129], investigaram PdSn/f-C em diferentes proporções molares (1,0, 1,5 e 2,0) de Pd na oxidação do etanol em meio alcalino. Os autores

utilizaram o método de redução química no preparo dos eletrocatalisadores. Eles relatam que os resultados satisfatórios com Pd_{1,5}Sn/f-C na oxidação do combustível ocorreu devido à dispersão uniforme e também ao menor tamanho de nanopartícula. E que esses fatores contribuíram para a elevada atividade eletrocatalítica que foi 8,6 vezes superior que o padrão (Pd/C).

Kottayintavida & Gopalan [130], desenvolveram eletrocatalisadores com nanofios de PdAu, e alcançaram respostas satisfatórias na oxidação do metanol e etanol em meio alcalino. Os nanofios ultrafinos unidimensionais foram preparados por uma única etapa. E a adição de 10% de Pd, na composição, conferiu a maior atividade catalítica para ambos os combustíveis, sendo, 6 vezes superior para etanol e 10 vezes para metanol em comparação a Pd. Os autores relataram que as propriedades distintas do Au unidimensional contribuíram para esta resposta.

Houache *et al.* [105] sintetizaram nanopartículas bimetálicas PdNi/NPs (95:5; 90:10; 80:20) e AuNi/NPs (98:2; 95:5; 90:10) para a eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino. Os autores também utilizaram uma variedade de técnicas físico-químicas para investigar as propriedades morfológicas, estruturais e superficiais dos materiais. Os resultados satisfatórios foram para PdNi/NPs composição atômica (80:20) e AuNi/NPs composição atômica (90:10), ambas apresentaram as maiores densidades de corrente sendo 4, 5 e 4,2 vezes maiores que Ni respectivamente. Contudo, observaram a seletividade da molécula de glicerato e fortalecimento na adsorção de OH, assim, melhorando a remoção de intermediários na EOR do glicerol.

Nandenha *et al.* [107] estudaram os binários PdIn/C com composições atômicas (30:70, 50:50, 70:30 e 90:10) preparados via redução por borohidreto

de sódio para a eletro-oxidação do glicerol. Os autores descrevem que a composição PdIn/C (30:70) foi considerado a mais eficaz, por não suprimir os sítios de Pd e intensificar a direção da oxidação do álcool, evento que pode estar relacionado com a sinergia entre os átomos de Pd e In.

2.3.1 Dióxido de titânio: propriedades e aplicações

A descoberta do titânio ocorreu em 1791, pelo mineralista William Gregor, que o extraiu da rocha ilmenita. E no ano seguinte, Martin Heinrich Klaproth o redescobriu com a extração da rocha de rútilo. Este elemento é considerado o nono elemento mais abundante da Terra, com as maiores reservas localizadas em países como Austrália, Canadá e África do Sul. Desde então é reportado na literatura [131-134] por ser biocompatível, semicondutor com alta capacidade de dispersão e resistente ao calor e a corrosão.

No entanto, somente em 1946 o titânio começou a ser aplicado industrialmente, devido ao desenvolvimento do processo criado por Willian Justin Kroll. Desta maneira, tornou-se possível a extração do titânio por meio da redução de tetracloreto de titânio com magnésio metálico. A partir de então, o elemento titânio é utilizado em diversas aplicabilidades agregando valores aos materiais [131].

O titânio pode ser utilizado na fabricação de joias, aeronaves, peças de motores, plásticos (de coloração branca), fotocatalisadores e na produção de pigmentos de tintas e esmaltes. Ele também pode ser usado em próteses dentárias, pois apresenta uma ótima biocompatibilidade [131, 132, 136].

O Brasil produz a maior parte do titânio que utiliza em suas produções e, geralmente, ela é usada na fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, ferro-ligas, pisos, revestimentos e nos anodos em galvanoplastia [135]. Neste sentido, aplicações importantes com dióxido de titânio são investigadas na composição de eletrocatalisadores. Este material pode atuar como parte do suporte de carbono, ou, como parte de uma combinação binária com outros metais [137-139].

O dióxido de titânio é comumente referenciado na síntese de nanomateriais em eletrocatalise, e em sistemas fotocatalíticos semi-condutores (na foto-oxidação ou na foto-degradação). Deste modo, a síntese de nanomateriais utilizada em um sistema DAFC pode apresentar diversas combinações [140-143], assim, levando a formação de eletrocatalisadores que visam a eletrocatalise anódica de diferentes álcoois.

Ferreira *et al.* [144] estudaram as combinações entre Pt/TiO₂+Fe na oxidação do etanol em meio ácido. Eles utilizaram o método sol-gel no preparo dos eletrocatalisadores nos experimentos. E, após os testes eletroquímicos, notaram que a incorporação de (5% e 10%) de ferro na estrutura de TiO₂ (como suporte das nanopartículas da Pt) acarretou em uma forte interação entre metal/suporte. Segundo os autores este fato poderia explicar a maior atividade de oxidação do etanol observada para o eletrocatalisador Pt/Fe- TiO₂ quando comparado a Pt/TiO₂, assim, como a melhor estabilidade que foi correlacionada a Pt/Fe-TiO₂ em comparação a Pt/C.

Akbarfallah *et al.* [138] preparam nanofibras de dióxido de titânio (NFs), e utilizaram os métodos de eletro fiação e combinado de sol-gel com posterior calcinação no preparo das composições Pd/TiO₂ NFs-C e Pd/TiO₂ NFs. Os

autores relataram que a atividade eletrocatalítica com Pd/TiO₂ NFs-C atingiu 17,6 mA cm⁻², e foi atribuída a condutividade eletrônica aprimorada da combinação, e também pelo efeito sinérgico entre Pd e TiO₂ NFs e o carbono.

O estudo com TiO₂ depositado com Ni/C, por deposição de camada atômica (ALD) formando ALD (TiO₂) Ni/C na oxidação do glicerol em meio alcalino, foi descrito por Han *et al.* [139]. A composição ALD (TiO₂)- Ni/C exibiu melhor estabilidade e atividade eletrocatalítica, sendo cerca de 2 vezes superior que Ni/C, e esta contribuição foi atribuída a maior formação de espécies oxigenadas Ni (OH).

Hasa *et al.* [141], exploraram a construção de eletrocatalisadores ternários. Neste experimento, eles usaram diferentes proporções atômicas: (7,5:7,5:85); (17,5:17,5:65); (25:25:50); (32,5:32,5:35); (42,5:42,5:15) com Pt-Ru modificados com TiO₂. E estes materiais foram preparados por decomposição térmica visando a oxidação dos combustíveis metanol, etanol e glicerol. Os autores relataram que o eletrocatalisador Pt₂₅- Ru₂₅- (TiO₂)₅₀ expôs a melhor resposta catalítica na oxidação dos álcoois, pois apresentou atividade 3 vezes superior que a composição pura Pt₅₀- Ru₅₀, sendo esta, atribuída à modificação com TiO₂ e ao menor tamanho de nanopartículas de Pt e Ru.

Portanto, muitos estudos reportam a importância do material dióxido de titânio na eletrocatalise em DAFC, corroborando para a melhor compreensão dos efeitos e comportamentos entre diferentes combinações estudadas.

2.4 Métodos de Preparação de Eletrocatalisadores

A metodologia empregada no preparo dos eletrocatalisadores é de grande importância na pesquisa em células a combustível, assim como em materiais aplicados a sua composição. E o comportamento do eletrocatalisador pode ser influenciado pelo método de preparo, pelas características físicas como tamanho das nanopartículas e a atividade catalítica [145-147].

Muitos são os métodos desenvolvidos para síntese dos eletrocatalisadores, e entre os mais aplicados estão: método de ácido fórmico, método de Bönemann, método de deposição espontânea, método de impregnação, método de redução por álcool e método de redução por borohidreto de sódio os quais, serão descritos nesta seção.

2.4.1 Método de ácido fórmico

O método de ácido fórmico se resume na preparação de eletrocatalisadores por via de redução química. E ele tem a finalidade de obter materiais com menores tamanhos, reduzir a quantidade de metal nobre e alcançar alta atividade catalítica. Inicialmente, este método foi utilizado para a catálise da reação de oxidação no ânodo e de reação de redução do cátodo, alimentados com os combustíveis hidrogênio e oxigênio respectivamente [146, 147]. E, mais adiante, ele foi aprimorado com intuito de estudar a eletro-oxidação de álcoois, como etanol e metanol a partir de Pt e suas ligas, combinado-as com metais de transição [148].

A preparação deste método consiste em utilizar materiais como o carbono em pó com alta área superficial como o (Vulcan[®]XC-72), o agente redutor (solução de ácido fórmico) e a solução contendo sais de Pt e/ou outro metal [146].

O preparo, inicia-se com a mistura do carbono com o agente redutor até formar uma mistura homogênea. Em seguida, adicionam-se os sais metálicos como Pt e o iodeto de potássio (como indicador) que apresenta uma coloração vermelha. Esses materiais devem passar por aquecimento em 80 °C por 5 h , deste modo, o processo de redução total da Pt ocorre após o desaparecimento total da coloração. E, por último o material deve ser filtrado, macerado e seco em estufa [147, 148].

Santiago *et al.* [147] sintetizaram eletrocatalisadores de Pt e Mo suportado em carbono Vulcan[®]XC-72 (Pt/C, Mo/C e PtMo/C (60:30 e 80:20) com 20% em massa de metal pelo método de ácido fórmico, visando a eletro-oxidação do hidrogênio em célula PEMFC. Os autores utilizaram soluções de ácido cloroplátinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e molibdato e amônio tetra hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursores metálicos. E a comprovação da eficiência do método ocorreu por caracterizações físico-química como EDX e MET que comprovaram a redução de Pt e íons de Mo no suporte de carbono.

2.4.2 Método coloidal ou (método de Bönemann)

O método de Bönemann pode ser utilizado para obter eletrocatalisadores binários, ternários ou quaternários suportados em carbono ou carvão ativado. Este método também é conhecido como coloidal por obter um sistema em coloide estável em uma atmosfera inerte e seca. Ele apresenta três etapas principais: a primeira é a preparação do coloide metálico, a segunda é a deposição dos coloides no suporte de carbono, e a terceira é a redução química da mistura [149, 150].

No preparo do coloide metálico são usados os seguintes precursores: os estabilizadores, os de proteção (hidrofílicos ou hidrofóbicos) e os surfactantes com objetivo de evitar a aglomeração durante o processo de mistura.

Embora este método proporcione características desejáveis para a formação e aplicação de um eletrocatalisador, como o controle do tamanho das nanopartículas e a sua distribuição no suporte, também possui inconvenientes como alto custo dos surfactantes e uma grande sequência de etapas (que envolvem separações e lavagens durante a preparação do eletrocatalisador) [149]. E estes fatores inviabilizam a produção em larga escala [151, 152].

Franco *et al.* [150] compararam o método de Bönemann com o método de deposição espontânea na síntese de PtRu/C para a oxidação do metanol. E relataram que após a caracterização desses materiais por análises físico-químicas e avaliação eletroquímicas identificaram que ambos os métodos são adequados para a produção de eletrocatalisadores em célula a combustível.

2.4.3 Método de deposição espontânea

O método de deposição espontânea ocorre quando a superfície do metal nobre puro encontra-se em contato com o cátion de outra solução também contendo um metal nobre, assim por quimissorção as espécies metálicas são reduzidas em óxidos ou ligas sem a necessidade de um agente redutor, ou potencial externo [153].

A preparação deste método consiste em utilizar precursores metálico como o rutênio (Ru) ou platina (Pt) nas quantidades almeçadas com o suporte de carbono. Neste caso a solução de ($\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com água/etanol (1:1 v/v) são misturadas, e em seguida o material passa por secagem em diferentes temperaturas (70 °C por 4 h em estufa e 400 °C em atmosfera de argônio), e a última secagem ocorre com a utilização do gás de hidrogênio por 2 horas. Por sequência o material deve ser lavado e direcionado a um processo de arrefecimento, posteriormente deve ser submetido a uma segunda solução como ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Pt, por sequência deve passar por uma atmosfera de argônio, ser lavado e seco [154, 155].

Spinacé & Linardi [154] relataram a preparação de eletrocatalisadores PtRu/C com os íons de Pt (II) e Pt (IV) em nanopartículas de rutênio suportada em carbono utilizando o método de deposição espontânea, visando a oxidação do etanol e metanol. Os autores relatam que a deposição espontânea de íons de Pt (II) foi duas vezes mais eficaz que os íons de Pt (IV) observando ótimos desempenhos eletrocatalíticos para ambos, com alta cobertura de Pt para metanol e de baixa para etanol.

O método de deposição espontânea também foi estudado por Brankovic *et al.* [155] que preparou eletrocatalisadores bimetálicos Pt-Ru, relatando a deposição de subcamadas de Pt em nanopartículas de Ru produzindo cargas de Pt mais baixas e maior tolerância ao CO quando comparada aos eletrocatalisadores comerciais de Pt-Ru e suas ligas. Neste sentido o método de deposição espontânea pode favorecer os átomos de Pt na superfície do Ru disponibilizando maior área para a oxidação do hidrogênio.

2.4.4 Método de impregnação

O método de impregnação, geralmente, é considerado simples e direto por seguir duas etapas: a primeira denominada impregnação e a segunda redução [156-158].

A preparação deste método consiste na utilização de uma solução contendo precursores metálicos (como Pt, Ru, Sn), um suporte de carbono ativo (Vulcan[®]XC-72 por exemplo), e um material redutor (NaBH_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CH_2O_2 dentre outros) [159].

Inicialmente a impregnação ocorre com o precursor metálico e o suporte de carbono que devem ser misturados (formando uma mistura homogênea). Em seguida ocorre a etapa de redução dos íons solúveis dos metais com a adição do material redutor. E no caso do uso do borohidreto de sódio (NaBH_4) como opção, este deve ser misturado primeiramente com uma base como o etanol, por ser pouco estável em solventes orgânicos ou em soluções aquosas. Por fim esta solução passa por filtração e secagem [156].

No entanto, apesar da eficiência do método de impregnação, ele apresenta uma desvantagem, pois a vasta distribuição das nanopartículas dificulta o acesso dos reagentes aos microporos do suporte (este evento pode prejudicar a atividade catalítica do material).

Conforme Wilde [159] para evitar a aglomeração das nanopartículas, deve-se alterar o pH da solução antes da etapa de redução adicionando mais uma etapa de precipitação na reação.

E Spinacé *et al.* [154] sugerem como alternativa, para evitar a ampla dispersão das nanopartículas, utilizar agentes como complexos bimetálicos, pois a composição das nanopartículas formadas devem ser semelhantes à de seus precursores. E desta forma é esperado que suas agregações e crescimento sejam diferentes de uma mistura preparada com os sais metálicos.

Neste sentido, durante o preparo do método de impregnação, alternativas como as dos autores citados acima devem ser consideradas, para evitar a possível desativação do eletrocatalisador.

Este método foi utilizado no trabalho de Kim *et al.* [157] que preparou eletrocatalisadores de PtRu/C. Os autores aprimoraram o método e utilizaram formaldeído como precursor redutor e também tratamentos térmicos em torno de 300 °C.

2.4.5 Método de redução por álcool

No método de redução por álcool as nanopartículas metálicas (em suporte de carbono) são preparadas por dispersão coloidais. Na preparação dos eletrocatalisadores são utilizados: um refluxo, uma solução alcoólica (que

funciona como solvente e como agente redutor com íons metálicos), o suporte de carbono e um agente estabilizante (um polímero como o *Nafion*®). E, geralmente, neste processo a completa redução dos materiais leva cerca de 3 h [160, 161].

Inicialmente, os materiais são adicionados e passam por um ultrassom de ponta, para a obtenção de uma mistura homogênea e, em seguida, esta mistura é colocada sob refluxo de aproximadamente 150 °C. Na síntese o álcool presente é oxidado a aldeídos e cetonas com a simultânea redução dos materiais [161-162].

Nos estudos de Antoniassi *et al.* [161] a síntese do eletrocatalisador de Pt+SnO₂/C contendo nanopartículas de Pt com orientação preferencial (100), foi realizado pelo método de redução por álcool. Nos experimentos utilizaram KBr para atuar na direção da forma conforme a ordem de adição dos precursores: Pt, Sn e KBr. Deste modo, os autores obtiveram nanopartículas dispersas pelo suporte de carbono.

4.2.6 Método de redução por borohidreto de sódio

O procedimento de redução por borohidreto de sódio se destaca, entre os métodos citados anteriormente, por ser relativamente reprodutível, apresentar facilidade e rapidez no processo de preparação além de controlar o tamanho das nanopartículas metálicas (que geralmente se formam pequenas). Assim sendo, por apresentar mais vantagens em relação aos demais métodos estudados, o procedimento de redução por borohidreto de sódio foi selecionado para ser utilizado neste trabalho.

Neste procedimento a preparação dos eletrocatalisadores ocorre em temperatura ambiente. E comumente os materiais utilizados são: borohidreto de sódio (NaBH_4) que atua como precursor redutor (que deve ser dissolvido em álcoois como metanol, etanol ou álcool isopropílico), uma solução contendo os metais (como cloreto de rutênio hidratado $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou cloreto de índium hidratado $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e o suporte de carbono como Vulcan[®]XC-72 [163, 164].

Inicialmente, estes materiais são submetidos a agitação magnética com os precursores metálicos e o suporte de carbono. Em seguida passam por ultrassom de ponta e, posteriormente o precursor redutor é adicionado ao material que permanece em agitação magnética (que leva 1 h para completar o preparo). Por fim o material deve ser filtrado e seco [165, 166].

Silva *et al.* [164] e Santos *et al.* [166], prepararam eletrocatalisadores anódicos de PdAu/C e PtRuIn/C respectivamente. E relataram em seus estudos a facilidade do preparo, assim como a eficiência do método de redução por borohidreto de sódio.

3 METODOLOGIA

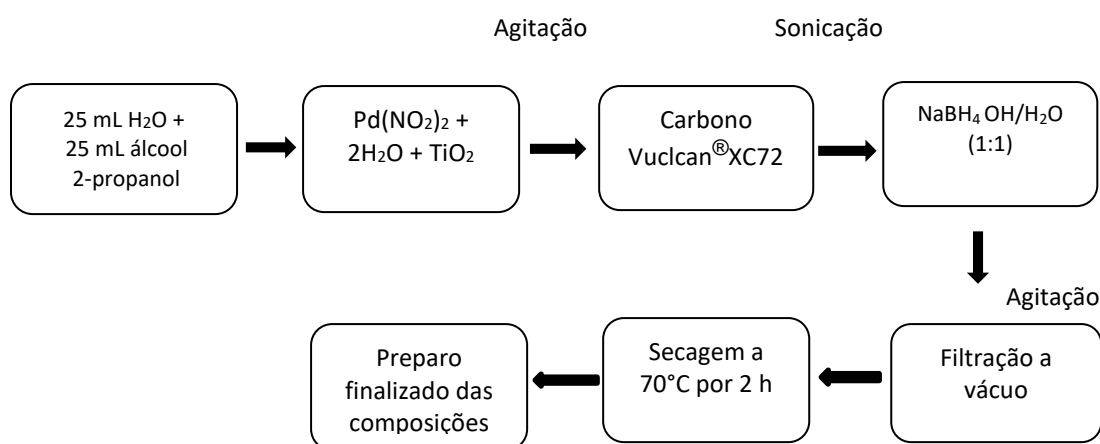
3.1 Preparação dos Eletrocatalisadores pelo Método de Redução por Borohidreto de Sódio

O método de redução por borohidreto de sódio, como mencionado anteriormente, apresenta comprovações positivas pela simplicidade no manuseio, e também por possibilitar um controle no tamanho da nanopartículas metálicas [163-166]. Por estas razões, este método foi escolhido para síntese

dos eletrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90).

A Figura 8 representa a sequência da preparação dos eletrocatalisadores propostos via redução por borohidreto de sódio (NaBH₄).

Figura 8 – Fluxograma com passos de preparação dos eletrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) via redução por borohidreto de sódio.



Fonte: Própria autora.

No fluxograma da Figura 8, a preparação dos eletrocatalisadores padrões (Pd/C e TiO₂/C) e os binários (PdTiO₂/C), com proporções de 50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90 e com carga metálica de 20% em massa e 80% de carbono, foi realizada pelo método de redução por borohidreto de sódio, conforme descrito nos estudos de Nandenha *et al.* [36].

Nesta síntese foram empregados: os sais metálicos Pd(NO₃)₂.2H₂O (*Aldrich*) e o óxido de titânio (TiO₂ - *Aldrich*), o suporte de carbono (Vulcan[®]XC-72 - *Cabot, Corp. USA*), os reagentes borohidreto de sódio (NaBH₄) como precursor redutor, álcool 2- propanol (*Merck*) como solvente e o

hidróxido de sódio [NaOH (*Merck*)] como agente estabilizante que atua tanto para o suporte de carbono (como estabilizante) quanto para o borohidreto de sódio (como solvente) com o propósito de evitar a degradação de ambos.

No processo de síntese foram utilizados a razão volumétrica de (50:50 v/v) de álcool 2-propanol e água deionizada (que foram colocadas no suporte de carbono junto com os sais dos precursores metálicos que passaram por agitação magnética) resultando em uma solução homogênea. E em seguida levados ao ultrassom de ponta por 10 minutos em temperatura ambiente (para a ocorrência de dispersão dos componentes sólidos). E posteriormente foi preparada uma quantidade de 10 mL da solução de NaOH em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e nela acrescentada a composição do NaBH_4 com razão molar (1:1). Estas misturas foram inseridas na solução anterior (que permaneceu sob agitação magnética por 30 minutos). E por último os materiais foram filtrados por três vezes a vácuo, com água deionizada (ultrapura), secos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em estufa e armazenados.

3.2 Caracterização Físico-Química dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PdTiO_2/C com proporções 50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90, e preparados via redução por borohidreto de sódio foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDX

Esta técnica permite a caracterização química, ou, elementar de uma amostra, e identifica a sua composição por varreduras no microscópio eletrônico, assim como uma análise analítica semi-quantitativa [167].

Durante o processo de obtenção das microanálises de raios X ocorrem o bombardeamento por feixe de elétrons (na camada interna do átomo), que gera uma vacância no lugar em que os elétrons de maior energia tendem a ocupar e, conseqüentemente, a energia na forma de raios X é liberada [167].

E quando a quantidade de energia liberada pelos elétrons migram, de uma camada externa para a interna, é possível identificar os elétrons durante a análise. Deste modo, o espectro pode ser visualizado em forma de picos específicos que indicam o nível de energia e a porcentagem relativa do elemento presente no material [167].

Neste trabalho as amostras foram preparadas com uma pequena quantidade do eletrocatalisador em pó (sobre uma tinta colante no suporte porta amostra). E o equipamento utilizado para as análises de EDX foi o Philips XL30, que possui um microscópio eletrônico de varredura com feixe eletrônico de 20 KeV, e também é equipado com o microanalisador EDAX, modelo DX- 4. Os dados coletados na identificação da composição química dos eletrocatalisadores estudados nesta análise correspondem a uma média de quatro pontos aleatórios por cada amostra [78, 121].

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

As análises por difração de raios X permitem identificar a estrutura cristalina do eletrocatalisador, formações de ligas e também encontrar o valor do tamanho do cristalito por meio da equação de *Scherrer*. Esta técnica ocorre com a reflexão ou passagem de luz da estrutura periódica padronizada (que se repete pelo sistema), e para que este processo ocorra é essencial que o padrão de luz incidente esteja próximo à distância de sua repetição em um retículo cristalino [166-168].

No caso do Pd e suas ligas (que se localizam no intervalo de 2θ e varredura de 20° a 90°) a equação utilizada para calcular os valores de intensidade, referentes as características desta nanopartícula, apresenta plano (220) com estrutura cúbica de face centrada (cfc). Os caminhos percorridos pelos raios são explicados pela lei de *Bragg*, que descreve a incidência dos raios X sobre a estrutura cristalina com a conversão dos átomos em centros oscilantes, e emitem a radiação em várias direções. Este processo resulta na anulação ou no reforço mútuo dos raios, desde que as distâncias percorridas sejam ou não múltiplas do comprimento de onda da radiação. Assim, os difratogramas garantem o ângulo de *Bragg* para formar fenômenos de difração de raios X, a partir de estruturas cristalinas presentes nas amostras [168].

A equação de *Scherrer* (equação 20) é utilizada para estimar o valor do tamanho médio do cristalito com o plano correspondente do material (tanto na sua estrutura cúbica como nas suas ligas). Sendo “d” o diâmetro médio das nanopartículas em Ângströms (Å), “K” sendo a constante dependente da forma dos cristalitos (no presente trabalho foi utilizado o valor $K = 0,9$ admitindo-se

cristalitos esféricos); “ λ ” como sendo o comprimento de onda na radiação, “ β ” como a largura à meia altura do pico analisado em radianos e, “ θ ” como o ângulo de *Bragg* em grau, para o ponto máximo do pico estudado [168].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equação (20)

A preparação da amostra foi realizada sob uma lâmina de vidro contendo graxa de silicone (com uma pequena quantidade do eletrocatalisador em pó compactado). Neste trabalho também foi utilizado um difratograma Rigaki, modelo Miniflex II com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm), com aquisição de dados em contagem de 2 segundos por passo. E a equação de *Scherrer* foi empregada para determinar o tamanho médio de cristalito [107, 124].

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

As análises de microscopia eletrônica permitem estimar o tamanho médio das nanopartículas, assim como, identificar a sua dispersão no suporte de carbono. Neste sentido, esta análise torna-se fundamental para o entendimento da atividade catalítica de um eletrocatalisador [167, 169].

O equipamento de microscopia eletrônica de transmissão JEOL (modelo JEM-2100) e operado em 200 kV, foi utilizado neste trabalho para identificar os tamanhos das nanopartículas metálicas no suporte de carbono (eletrocatalisadores).

As amostras foram preparadas a partir da suspensão do eletrocatalisador em álcool isopropílico (após passar por homogenização em um sistema de ultrassom). Em seguida uma alíquota da amostra foi colocada em uma grade de cobre com 0,3 cm de diâmetro (contendo uma pequena quantidade de carbono). Ao final foram coletadas 15 micrografias para cada composição e, a partir destas foram contadas cerca de 150 nanopartículas através do software Lince® (que permitiu a construção de histogramas com a distribuição das nanopartículas e cálculos do tamanho médio).

3.3 Caracterização Eletroquímica

Os eletrocatalisadores obtidos via redução por borohidreto de sódio, e preparados pela técnica de camada ultrafina [107, 161, 170], foram caracterizados por voltametria cíclica e cronoamperometria respectivamente. Esta técnica consiste em obter diferentes perfis voltamétricos, comparar o desempenho eletrocatalítico, relacionar e acompanhar a estabilidade dessas atividades catalíticas ao longo do tempo da reação de oxidação dos combustíveis. Neste trabalho os combustíveis etanol e glicerol foram estudados separadamente.

3.3.1 Avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores por voltametria cíclica e cronoamperometria

As análises voltamétricas possibilitaram a identificação e a avaliação das regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio, e também a formação e a redução

de óxidos na ausência ou na presença de combustível. Já as análises por cronoamperometria permitiram identificar a estabilidade, ou, a desativação dos eletrocatalisadores durante um tempo determinado [163, 164, 171].

Os testes de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados em uma meia célula, através da técnica de camada ultrafina com 3 eletrodos: o eletrodo de trabalho de carbono vítreo (préviamente póido e com área de $0,0707 \text{ cm}^2$), o eletrodo de referência Ag/AgCl ($3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$) e um contra- eletrodo (fio de platina), conforme descrito na literatura de Antoniassi [171].

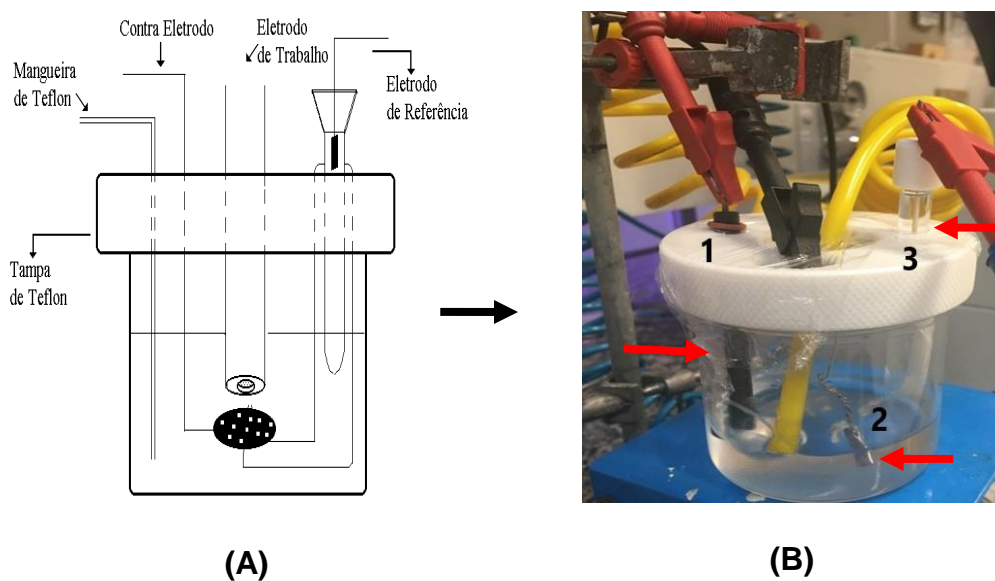
A técnica de camada ultrafina consiste na preparação de uma tinta composta por 1 mg de catalisador, $100 \mu\text{L}$ de álcool isopropílico, $900 \mu\text{L}$ de água deionizada (ultrapura) e $20 \mu\text{L}$ de solução dispersa em teflon (5% em massa). Durante o processo esta tinta permaneceu em um ultrassom por 30 minutos (para garantir a homogeneização dos materiais). E posteriormente $10 \mu\text{L}$ desta tinta foi depositada na superfície do carbono vítreo e foi seca em temperatura ambiente.

Os testes foram realizados em um potenciostato/gavanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N. E nestas condições foram gerados os perfis voltamétricos em meio alcalino, que continham 45 mL do eletrólito (solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH), com velocidade de varredura em 10 mV s^{-1} e faixa de potencial entre (-0,85 V a 0,2 V).

Na primeira etapa do teste os perfis voltametricos foram executados na ausência dos combustíveis etanol ou glicerol, em uma solução de KOH 1 mol.L^{-1} saturada, com N_2 desoxigenando numa célula eletroquímica. Na segunda etapa um novo voltamograma foi realizado na presença dos álcoois

(etanol ou glicerol). E na terceira etapa as medidas de cronoamperometria foram obtidas durante 30 minutos, mantendo a estrutura experimental da voltametria cíclica de operação na presença de combustíveis, referidos com potencial de - 500 mV sob o eletrodo de trabalho. O esquema de uma meia célula com os seus componentes de operação está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Representação da meia célula alcalina (KOH) 1 mol.L⁻¹ com o eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência (2) e o contra eletrodo (3), utilizados nas caracterizações eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria em (A) e (B).



Fonte: Própria autora.

Os valores foram obtidos em miliampères (mA) e normalizados pela quantidade de Pd expressa em gramas ($mA g_{Pd}^{-1}$) considerando a relação da razão atômica de cada eletrocatalisador [171].

3.4 Experimentos em Célula Alcalina Unitária

A avaliação dos eletrocatalisadores propostos foi realizada pelo estudo de curva de polarização, que consiste na obtenção de um potencial da célula, e também de uma densidade de potência e de uma densidade de corrente [172, 173].

Os experimentos foram realizados após o processo de ativação da célula. Neste procedimento o umidificador é desconectado do ânodo da célula, e é substituído por uma mangueira com combustível líquido (etanol ou glicerol) [173].

Deste modo, as curvas de polarização foram efetuadas em uma célula unitária (5 cm^2) em três medidas e, sucessivamente, com o tratamento dos dados por uma média que resultou em uma única curva.

A célula é constituída com placas de grafite do tipo serpentina (para distribuição do combustível). E o compartimento anódico foi alimentado com o combustível etanol (2 mol.L^{-1}) operando a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ou, glicerol (2 mol.L^{-1}) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (estas condições foram otimizadas). Em ambos experimentos o fluxo permaneceu em 1 mL/min , e à temperatura ambiente. E o cátodo foi alimentado com o gás oxigênio a 85°C , saturado em água deionizada.

3.4.1 Confecção dos conjuntos eletrodos-membrana (MEAs)

Nos experimentos, em uma célula a combustível unitária alcalina, utilizam-se componentes como membrana, eletrodos e camadas difusoras (que devem ser preparados adequadamente). Neste sentido os procedimentos realizados foram baseados na literatura [174-176].

A membrana *Nafion*[®] 117 (*DuPont*TM), com área específica de 5 cm x 5 cm, foi utilizada neste estudo e, inicialmente passou por um pré tratamento químico para eliminar qualquer resíduo que estivesse em sua superfície. Em seguida foi acrescentada a uma solução com H₂O₂ (3%) durante 1 h a 80 °C. E, posteriormente adicionada em ácido sulfúrico (H₂SO₄) com 1,0 mol.L⁻¹ a uma temperatura de 80 °C por 1 h, e submersa a uma solução de KOH 6,0 mol.L⁻¹ por 24 h em temperatura ambiente. Na última etapa do tratamento, ela foi colocada em um recipiente de vidro com água ultrapura, tampada e armazenada.

Este último processo de armazenamento em água é de extrema importância para que as membranas garantam seus desempenhos (acima de 100 °C), com o objetivo de facilitar a passagem dos prótons no sistema. E também manter seus níveis de hidratação com água, prótons e ácido sulfônico.

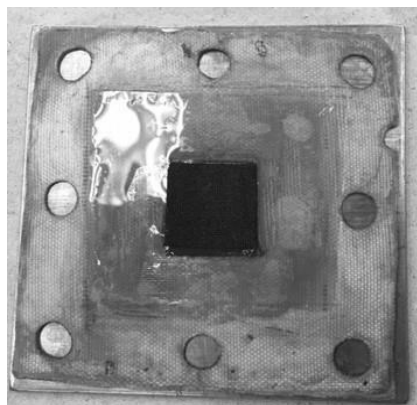
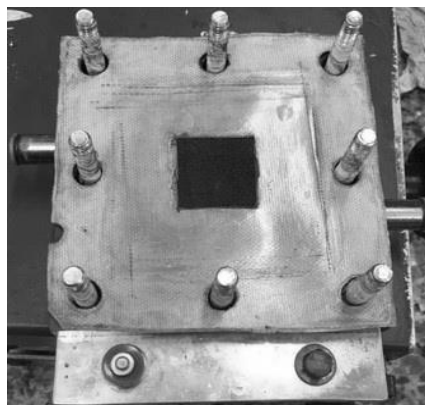
O tratamento da camada difusora (GLD – *Gas Diffusion Layer*) foi realizado com PTFE - 35% (politetrafluoretileno). Fornecido pela *ElectroChem Inc.* componente do tecido de carbono (EC-CC1-060T). Este material foi cortado em 5 cm² e utilizado na estrutura do MEAs (conjunto eletrodos-membrana).

Neste processo a camada catalítica do ânodo, com carga total de 1 mg_(pd)/cm⁻², foi preparada com os eletrocatalisadores estudados (que continham 20% em massa de carga metálica nominal), e foram preparados com 30% de *Nafion*[®] (dispersão 5%, *Aldrich*). Já a camada catalítica catódica foi preparada com o eletrocatalisador comercial Pt/C (BASF) que continha carga metálica de 1 mg_(Pt)/cm⁻² com *Nafion*[®] (dispersão 5 %, *Aldrich*).

As camadas catalíticas foram dispersas sobre o tecido de carbono, com a camada difusora, e preparadas pela técnica pintura por pincel. Em seguida foram secas a 70 °C por 2 horas. Os eletrodos (ânodo e cátodo), a membrana

Nafion[®] 117 e os espaçadores foram prensados a quente (a uma temperatura de 125 °C com pressão 225 Kgf/cm²) em uma prensa hidráulica (Marconi – MA 098) por 10 minutos. Dessa forma, todo este processo resultou na formação do MEA. Na Figura 10 é apresentado o conjunto dos eletrodos com a membrana (MEA), na confecção de uma célula unitária.

Figura 10 – Conjunto eletrodos-membrana (MEA) para a confecção de uma célula a combustível unitária alcalina onde: **(A)** Separador com eletrodos (anódico e catódico) e membrana e **(B)** Separador com eletrodos e membrana na placa da célula unitária.

**(A)****(B)**

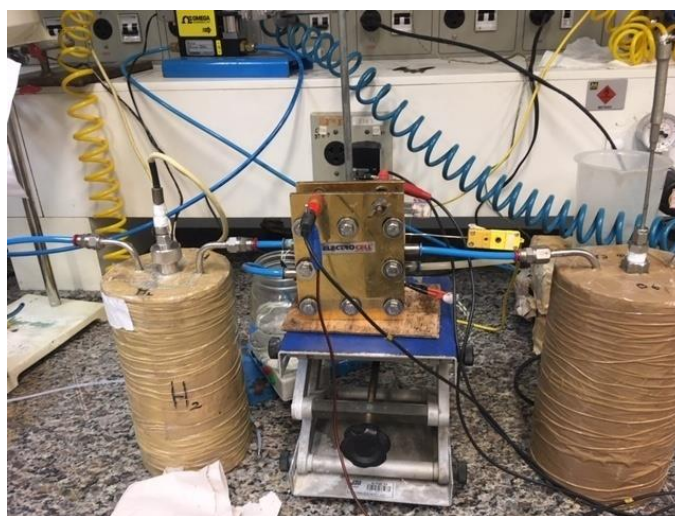
Fonte: Própria autora.

Na Figura 11 observa-se a estação dos experimentos em célula a combustível.

Figura 11 – Estação de teste no CECCO-IPEN, utilizado nos experimentos com célula a combustível (etanol ou com glicerol) de baixa temperatura em **(A)** e **(B)**.



(A)



(B)

Fonte: Própria autora.

É importante salientar que para o funcionamento de uma DEFC ou DGFC o umidificador do ânodo deve ser desconectado. Pois haverá a necessidade de substituir a mangueira receptora de combustível gasoso por outra receptora de

combustível líquido. E para o início dos experimentos a célula (DEFC ou DGFC) é conectada a uma carga dinâmica pela qual receberá corrente elétrica que ela mesma produz.

3.5 Medidas de ART-FTIR

As medidas de FTIR foram realizadas com o equipamento espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR, e na presença de um detector de mercúrio cádmio telureto (MCT) resfriado com N₂ líquido. Este equipamento é composto pelo acessório ATR (MIRacle com Diamond / ZnSe Cristal Plate Pike®) com reflexão interna, no qual foram analisadas as amostras dos produtos coletados em diferentes potências, durante a oxidação do etanol ou glicerol, e determinou as diferentes espécies formadas. Os espectros foram computados a partir de 128 interferogramas com média de 2000 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ e a resolução espectral foi definida para 8 cm⁻¹ [177, 178].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

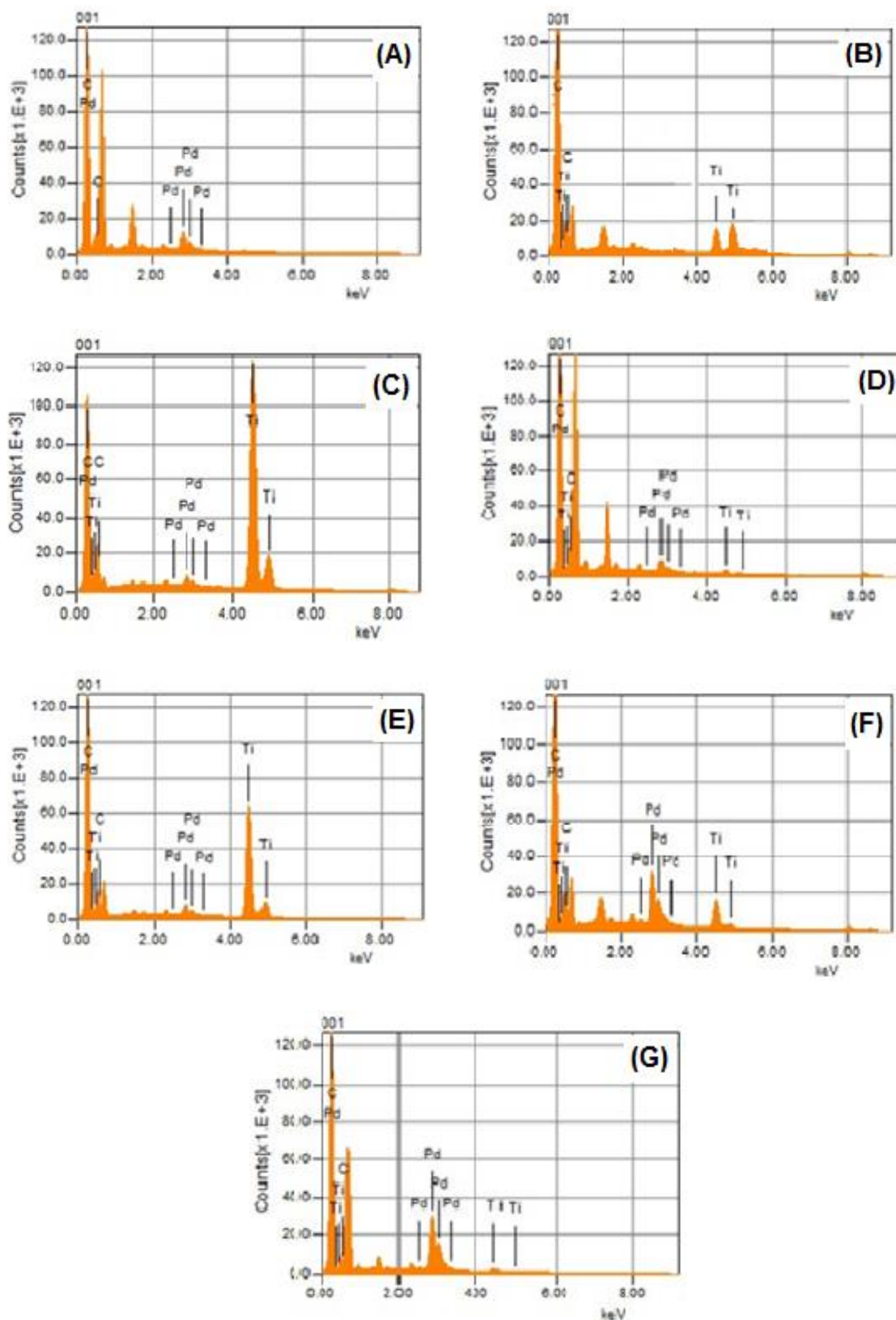
4.1 Pd/C, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) Sintetizados pelo Método de Redução Via Borohidreto de Sódio para a Oxidação Eletroquímica dos Combustíveis Etanol e Glicerol.

4.1.1 Caracterização Físico-Química dos Eletrocatalisadores Propostos em Diferentes Proporções Atômicas.

As análises de EDX, DRX e MET foram realizadas para caracterizar os eletrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30; 90:10; 30:70 e 10:90) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio.

As análises de EDX observadas na Figura 12, foram realizadas em cinco pontos das diferentes regiões nas superfícies dos eletrocatalisadores. E resultaram na identificação de seus componentes e na determinação da composição existente em cada material.

Figura 12 – Espectros de EDX com os eletrocatalisadores **(A)** Pd/C, **(B)** TiO₂/C, **(C)** PdTiO₂/C (50:50), **(D)** PdTiO₂/C (70:30), **(E)** PdTiO₂/C (90:10), **(F)** PdTiO₂/C (30:70), **(G)** PdTiO₂/C (10:90).



Fonte: Própria autora.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de EDX com os valores em razões atômicas reais e nominais.

Tabela 2 – Razões atômicas e tamanho de cristalito das amostras obtidas por EDX.

Eletrocatalisadores	Razões Atômicas	Razão
	Nominais (%)	Atômica EDX (%)
Pd/C	-	-
TiO ₂ /C	-	-
PdTiO ₂ /C (50:50)	50:50	45:55
PdTiO ₂ /C (70:30)	70:30	68:33
PdTiO ₂ /C (90:10)	90:10	89:11
PdTiO ₂ /C (30:70)	30:70	32:68
PdTiO ₂ /C (10:90)	10:90	8:92

Fonte: Própria autora.

Nos resultados apresentados na Tabela 2 foram observados valores de razões atômicas reais, semelhantes aos valores de razões atômicas nominais, e que indicaram a eficiência do método no preparo dos eletrocatalisadores. E na Figura 12, todos os espectros apresentaram picos referentes ao material suporte (carbono) dos eletrocatalisadores propostos, devido ao sinal muito intenso deste material em relação aos metais Pd e TiO₂, que pode resultar em uma dificuldade para a identificação das respostas desejadas em relação às proporções atômicas dos materiais.

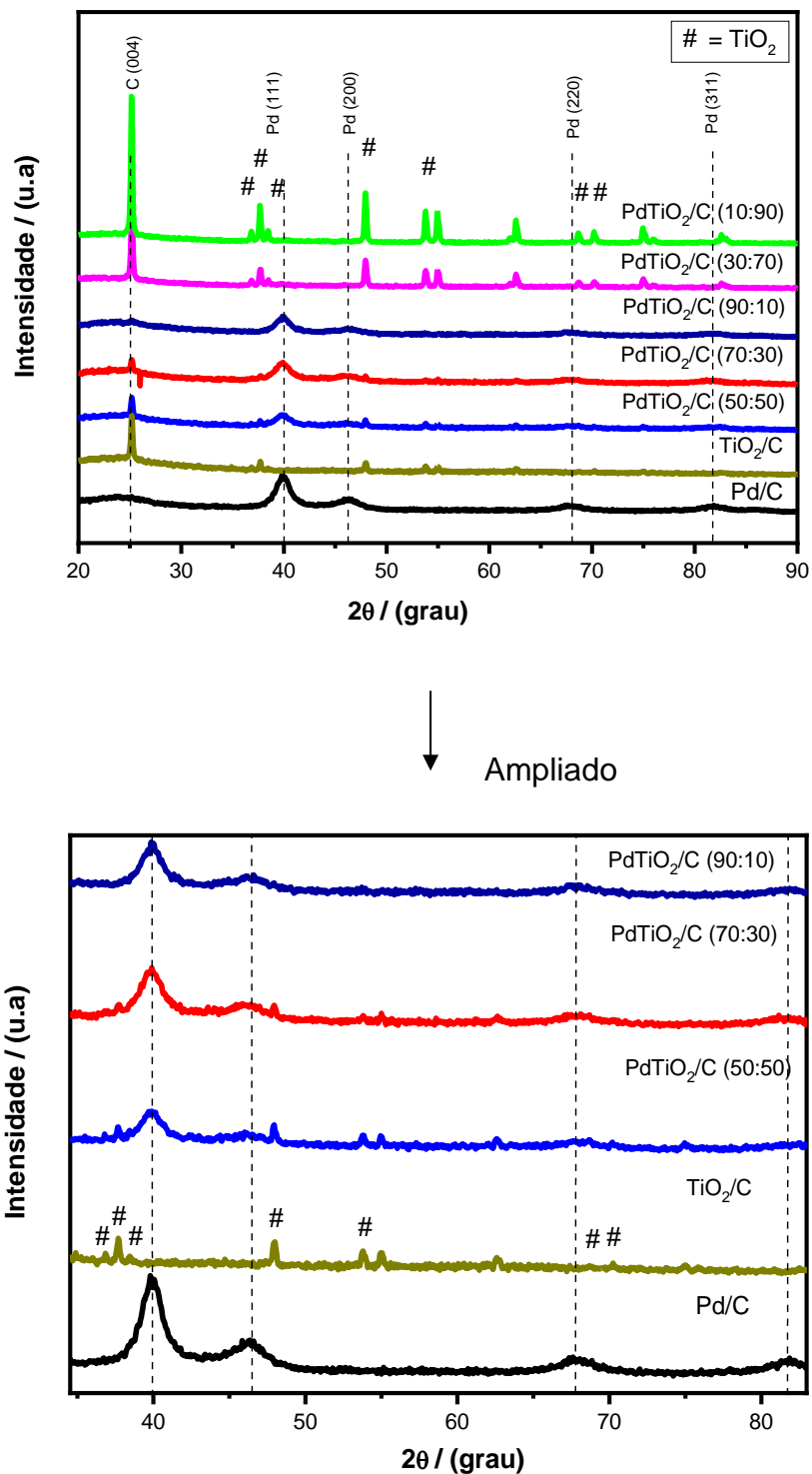
Os experimentos realizados por difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores Pd, TiO₂, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) são apresentados na Figura 13.

Em todos os difratogramas obtidos foram observados a presença de um pico em $2\theta \approx 24^\circ$ associado ao plano (004) relacionado ao suporte de carbono. Na Figura 13 a presença dos picos de Pd com estrutura cúbica de face centrada (cfc) (JCPDF#89-4897) [167] foram observados em $2\theta \approx 40^\circ$, 47° , 68° e 82° associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, e estes planos correspondem com a literatura [179].

Já a presença de TiO₂ foi observada nos picos $2\theta \approx 25^\circ$, 37° , 38° , 39° , 48° , 54° , 69° e 70° , associados aos planos (101), (004), (103), (112), (200), (105), (301) e (220) respectivamente, com estrutura tetragonal (JCPDF#2-387) [146] os quais são características de fase óxido de titânio (TiO₂ – anatase), como já evidenciados por Silva *et al.* [35] e Souza *et al.* [36].

Os resultados na Figura 13, não mostraram indicações de deslocamento dos picos para ângulos menores ou maiores, indicando que não houve a formação de liga metálicas nas diferentes composições dos eletrocatalisadores binários.

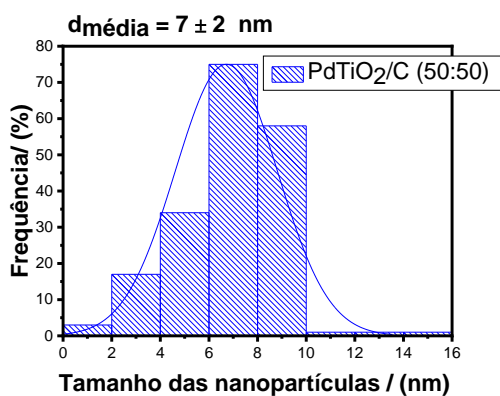
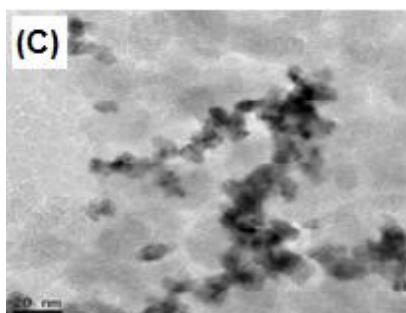
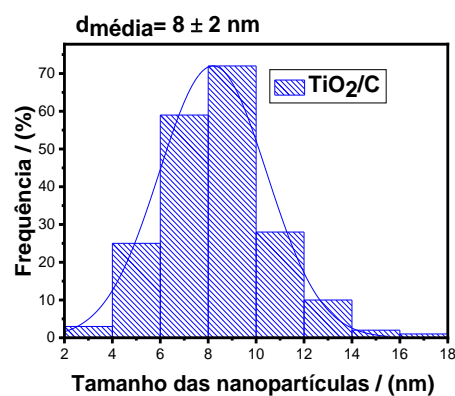
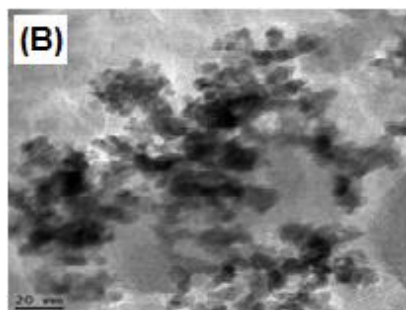
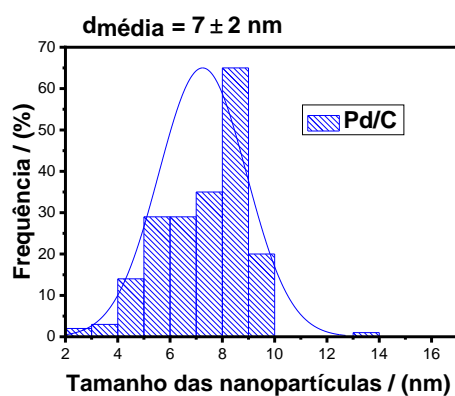
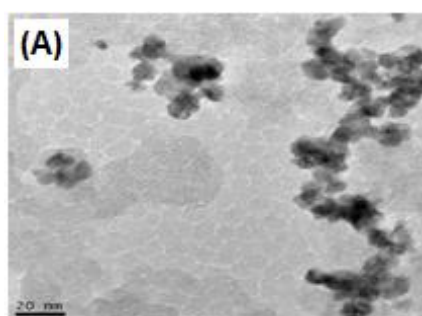
Figura 13 – Difratoogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C e dos binários PdTiO₂/C (sintetizados em diferentes composições atômicas) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio.



Fonte: Própria autora.

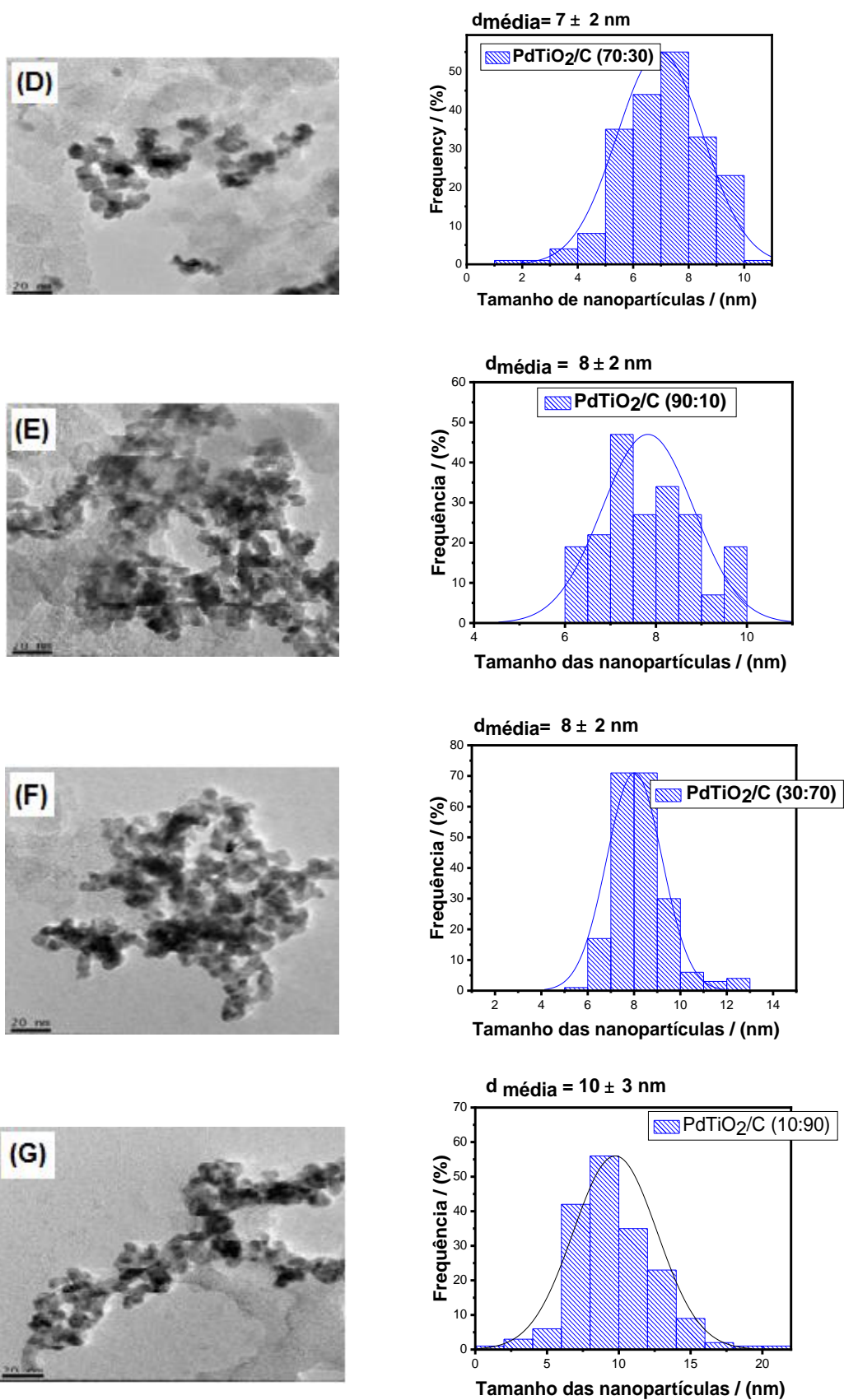
As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão são apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição das nanopartículas por histogramas dos eletrocatalisadores: **(A)** Pd/C, **(B)** TiO₂/C, **(C)** PdTiO₂/C (50:50), **(D)** PdTiO₂/C (70:30), **(E)** PdTiO₂/C (90:10), **(F)** PdTiO₂/C (30:70), **(G)** PdTiO₂/C (10:90).



Fonte: Própria autora.

Figura 14 – Continuação



Fonte: Própria autora.

Conforme a Figura 14, as micrografias indicaram que os materiais se encontram dispersos pelo suporte de carbono, e com alguns pontos de aglomerações. Sendo o maior grau de aglomeração observado para TiO₂/C e PdTiO₂/C (90:10, 30:70 e 10:90). E o menor para as composições Pd/C e PdTiO₂/C (50:50 e 70:30). Este evento também foi observado no trabalho de Ramos [176].

Na Tabela 3 são apresentados os tamanhos das nanopartículas dos eletrocatalisadores e seus respectivos desvios padrão. E os valores médios de cristalito foram calculados pela equação de *Scherrer* [168], relacionados ao pico (220) da fase Pd (cfc) do plano de relação de *Bragg*.

Tabela 3 – Tamanho médio e desvio médio das nanopartículas presentes nos eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90), obtidos por microscopia eletrônica de transmissão.

Eletrocatalisadores	Tamanho de nanopartículas TEM (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
Pd/C	7	2	3
TiO ₂ /C	8	2	3
PdTiO ₂ /C (50:50)	7	2	4
PdTiO ₂ /C (70:30)	7	2	3
PdTiO ₂ /C (90:10)	8	2	2
PdTiO ₂ /C (30:70)	8	2	4
PdTiO ₂ /C (10:90)	10	3	4

Fonte: Própria autora.

Conforme a Tabela 3, os eletrocatalisadores Pd/C e TiO₂/C apresentaram tamanho médio de nanopartículas de 7 nm e 8 nm respectivamente. E com desvios padrão de 2 nm e 2 nm. Os eletrocatalisadores binários PdTiO₂/C (50:50), PdTiO₂/C (70:30), PdTiO₂/C (90:10) apresentaram um tamanho médio de nanopartículas variados de 7 nm, 7 nm e 8 nm respectivamente com desvios padrões de 2 nm.

Já os eletrocatalisadores PdTiO₂/C (30:70) e PdTiO₂/C (10:90) apresentaram tamanho de nanopartículas de 8 nm e 10 nm respectivamente. E seus desvios padrão foram de 2 nm e 3 nm.

Estes resultados apontaram que as diferentes proporções atômicas encontraram-se dispersas no suporte de carbono, e o método de redução por borohidreto de sódio foi eficiente em produzir partículas em escala nanométrica.

Souza *et al.* 2020, [36] identificaram em seus estudos um tamanho de nanopartícula com 8,9 nm para a combinação PdTiO₂/C (50:50), e desvio padrão em 2 nm. Esses valores estão próximos aos encontrados neste trabalho com as combinações binárias de PdTiO₂/C, que apresentaram tamanho de nanopartícula entre 7 nm a 10 nm com desvio padrão entre 2 nm e 3 nm.

4.1.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

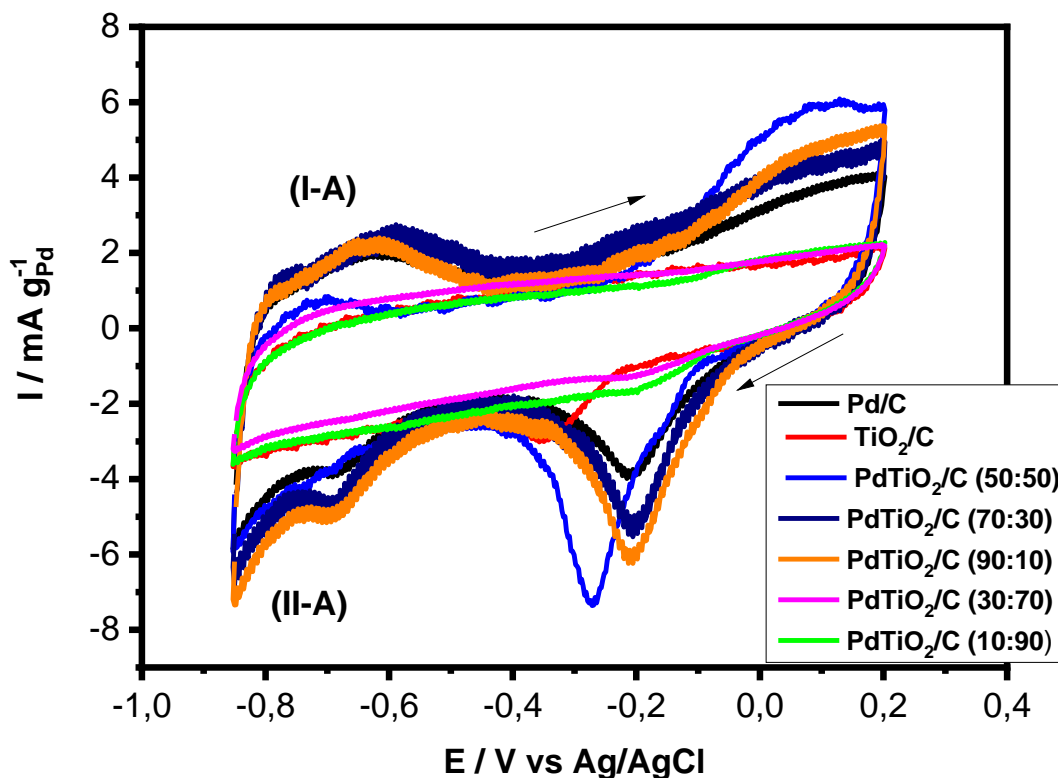
A caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores foi iniciada com ensaios voltamétricos. Esta técnica permitiu a obtenção de perfis voltamétricos para o melhor entendimento dos processos de oxidação e redução na superfície dos eletrocatalisadores estudados [35, 161].

Inicialmente os testes eletroquímicos foram realizados por voltametria cíclica na ausência dos álcoois (etanol ou glicerol). Para estes ensaios foi

utilizado uma solução de KOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Posteriormente, os resultados obtidos foram comparados com os perfis voltametricos na presença dos álcoois. Deste modo foi observado se realmente houve modificações na superfície dos eletrocatalisadores propostos.

A Figura 15 apresenta os voltamogramas dos eletrocatalisadores propostos, que foram preparados via borohidreto de sódio na ausência de combustível com o processo de adessorção de hidrogênio na varredura anódica em (I-A). E o processo de dessorção de hidrogênio na varredura catódica em (II-A).

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, TiO_2/C , PdTiO_2/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) em solução de 1 mol.L^{-1} de KOH em temperatura ambiente a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Própria autora.

Nestes resultados o voltamograma de Pd/C exibiu uma região de oxidação de hidrogênio bem definida em (-0,8 V a -0,5 V). E também foi observado um pequeno deslocamento em -0,7 V para os potenciais mais negativos dos picos, que estão localizados na região de adsorção/dessorção (anódica) de hidrogênio para PdTiO₂/C (90:10), quando comparado com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C PdTiO₂/C (50:50; 70:30; 30:70 e 10:90), indicando uma possível modificação eletrônica dos átomos vizinhos dos metais Pd e TiO₂ [172].

Os eletrocatalisadores PdTiO₂/C (50:50 e 70:30) indicaram curvas definidas na adsorção de hidrogênio na varredura anódica. E o eletrocatalisador PdTiO₂/C (70:30) apresentou um pico deslocado para potenciais menos negativos em (-0,6 V) relacionado a adsorção/dessorção de hidrogênio [35].

Os destaques para o maior alargamento na região da dupla camada elétrica (-0,5 V a 0,0 V) foram para os eletrocatalisadores binários PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10) que indicaram a formação de óxidos de Pd e a presença do titânio na varredura anódica, possivelmente, devido a maior quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas (OH_{ads}). O meio alcalino também favorece a adsorção de íons de hidroxila na superfície dos eletrodos metálicos em temperatura ambiente, e formam espécies que regeneram o sítio ativo [31, 139, 180].

Otoni *et al.* [31] investigaram Pd/C-ITO em meio alcalino. Eles observaram que na voltametria cíclica, na ausência do glicerol, uma região de Pd/C definida em potências de -0,8 V e -0,4 V, correspondem a adsorção/dessorção do hidrogênio. Os autores relataram que o aumento da corrente está diretamente relacionado com o aumento do potencial (fenômeno associado a formação de óxidos de Pd), e ainda denotaram que ocorre a

formação de espécies oxigenadas que podem ser associadas a presença do ITO.

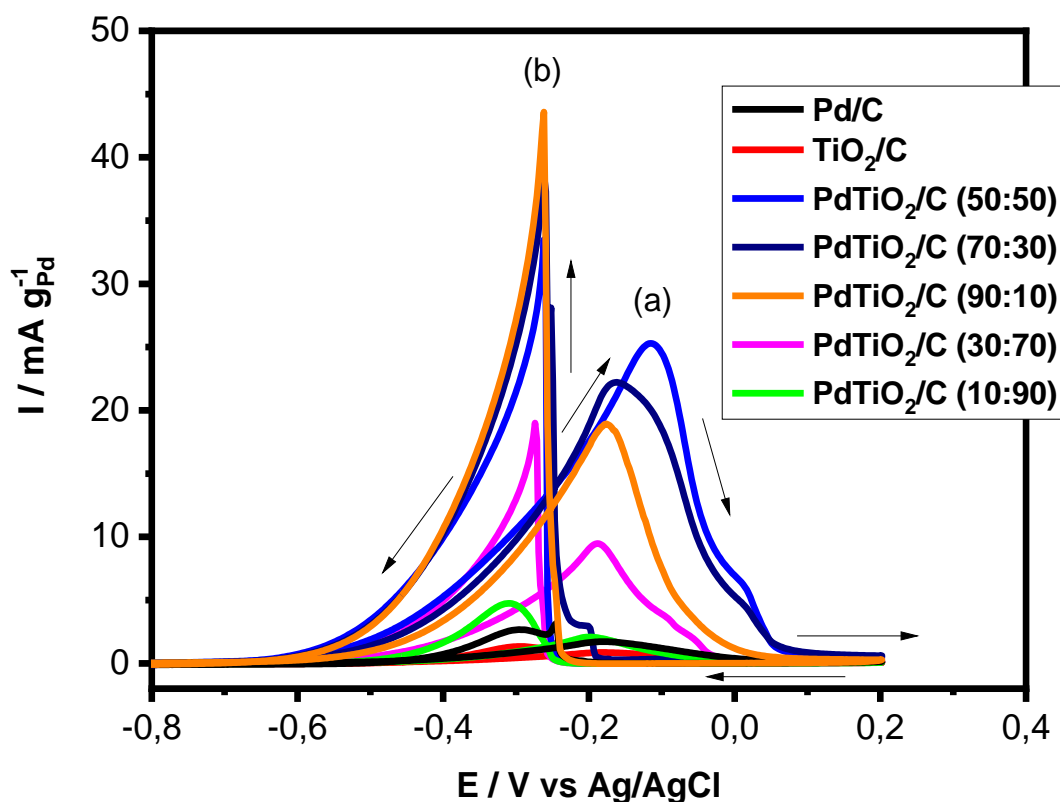
Han *et al.* [139] estudaram a combinação ALD (TiO_2)-Ni/C preparada por deposição de camada atômica em meio alcalino, e observaram em testes voltamétricos que na ausência do glicerol ocorreu a formação de um pico anódico em -0,56 V e outro catódico em -0,37 V. Os autores atribuíram estas formações aos pares redox Ni (I) e Ni (II), assim, como a modificação da corrente do pico (no potencial redox de Ni) relacionando ao revestimento com TiO_2 . Deste modo o material exibiu picos redox mais nítidos com alta corrente quando comparado a Ni/C, e mostrou um comportamento capacitivo melhorado.

Neste contexto a adição de TiO_2 com Pd, no presente trabalho, pode ter favorecido a atenuação dos materiais binários PdTiO_2/C (50:50, 70:30 e 90:10), e também a manifestação da adsorção e dessorção de hidrogênio e o aumento da dupla camada elétrica.

4.1.3 Avaliação das atividades eletrocatalíticas com a oxidação e cronoamperometria do etanol com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO_2/C , PdTiO_2/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) em meio alcalino

Na Figura 16 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pd/C, TiO_2/C e PdTiO_2/C em diferentes proporções atômicas na presença de etanol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) em KOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$).

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos da eletro-oxidação do combustível etanol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) com os electrocatalisadores Pd/C, TiO_2 , PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) sintetizados, utilizando $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol em um eletrólito de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Própria autora.

O mecanismo, no processo de oxidação, aborda o conceito em que na fase inicial da formação de óxidos os íons OH^- são quimissorvidos, e transformados em óxidos em potenciais positivos. Assim, os íons OH^- são adsorvidos primeiramente em potenciais negativos a partir do potencial inicial de oxidação do paladio em cerca de (-0,6 V). Deste modo, estes ons sao parcialmente sobrepostos a picos de dessorção de hidrogenio na faixa de potencial de

(-0,8 V a 0,2 V), desta forma fechando o ciclo na varredura catódica. E os picos cátodicos em (-0,2 V) são imputados a redução dos óxidos de Pd (II) [172].

Desta forma o processo se inicia com o aumento do potencial, e a corrente de oxidação do etanol tende a cair rapidamente em razão da formação de óxidos de Pd. Posteriormente na varredura negativa (após a redução dos óxido de Pd) seus sítios poderão se restabeler acarretando na oxidação do etanol na superfície do Pd [181,182].

Neste sentido são identificados dois picos bem definidos na Figura 16, sendo que a varredura indicada em (a) está associada a oxidação das espécies quimisorvidas, e que descendem da adsorção do etanol. E a varredura indicada em (b) está relacionada a oxidação de espécies que não sofreram completa oxidação neste processo [181]. Na tabela 4 são apresentados os valores de potenciais anódicos e de início de oxidação do combustível etanol.

Tabela 4 – Valores de corrente com o início da oxidação e o potencial anódico do etanol na voltametria cíclica.

Eletrocatalisadores	Ei/V vs.Ag/AgCl	Densidade de corrente (mA g _{Pd} ⁻¹)
Pd	-0,4	1,84
TiO ₂ /C	-0,4	0,98
PdTiO ₂ /C (50:50)	-0,6	25,21
PdTiO ₂ /C (70:30)	-0,6	22,04
PdTiO ₂ /C (90:10)	-0,4	18,62
PdTiO ₂ /C (30:70)	-0,4	9,50
PdTiO ₂ /C (10:90)	-0,4	2,24

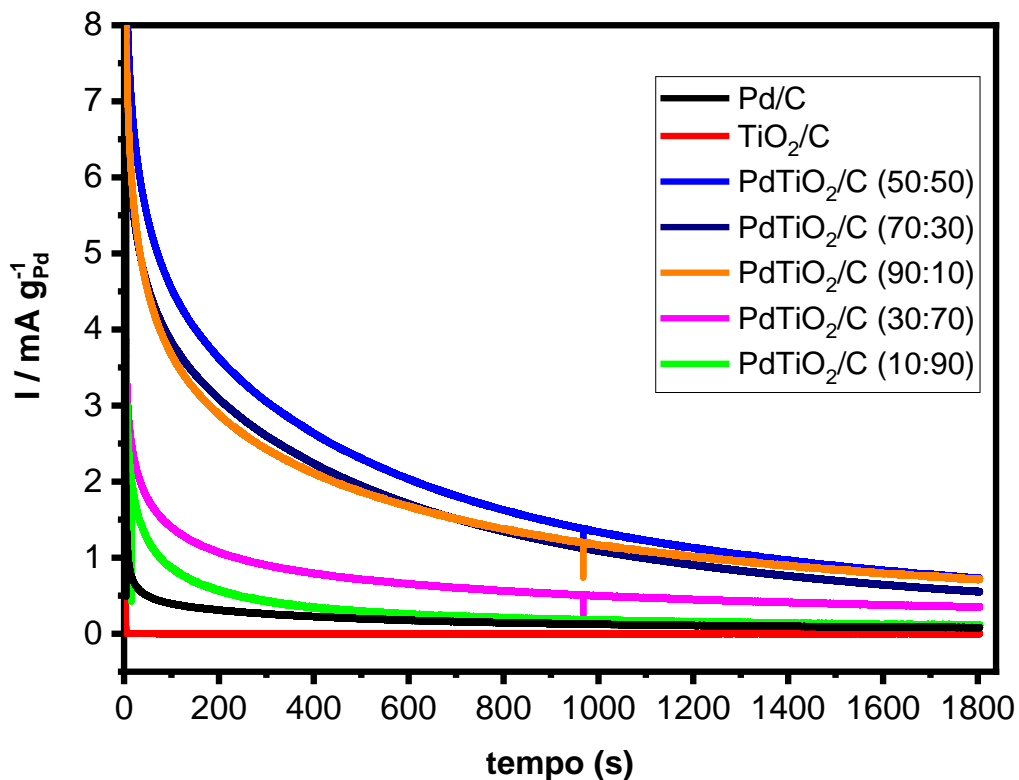
Fonte: Própria autora.

Conforme os resultados (Figura 16 e Tabela 4) a combinação PdTiO₂/C (50:50) se destacou entre as outras combinações com início de oxidação em -0,6 V e atingiu um pico de oxidação em 25,21 mA g_{Pd}⁻¹. Os eletrocatalisadores binários PdTiO₂/C (70:30) e PdTiO₂/C (90:10) também obtiveram início de oxidação em -0,6 V e atingiram picos de oxidação em 22,04 mA g_{Pd}⁻¹, 18,62 mA g_{Pd}⁻¹, e 9,50 mA g_{Pd}⁻¹ respectivamente.

Já os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (30:70 e 10:90) iniciaram suas atividades de oxidação em potenciais menos negativos com valores em cerca de -0,4 V e atingiram potencias máximos em 1,84 mA g_{Pd}⁻¹, 0,98 mA g_{Pd}⁻¹, 9,50 mA g_{Pd}⁻¹, 2,24 mA g_{Pd}⁻¹ respectivamente. Segundo Liang *et al.* [172] e Walla & Simka [181] os menores valores de correntes podem ser provenientes da ação de alguns intermediários, que se encontram presentes na superfície do eletrocatalisador, e que bloqueiam os sítios ativos do material como CO e CH₃CO_(ads).

Na Figura 17 são apresentados os perfis por cronoamperometria na oxidação eletroquímica do etanol dos eletrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) com potencial de -0,5 V à temperatura ambiente por 30 minutos.

Figura 17 – Cronoamperometria da eletro-oxidação do combustível etanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) com Pd/C, TiO_2/C e as diversas proporções atômicas dos eletrocatalisadores binários PdTiO₂/C em solução de KOH (1 mol L^{-1}) à temperatura ambiente com potencial de 0,5 V por 30 minutos.



Fonte: Própria autora.

Inicialmente, na Figura 17, ocorre o decaimento das correntes na oxidação do etanol com todos os eletrocatalisadores. Este fator pode estar atribuído ao acúmulo de intermediários que envenenam a superfície dos materiais catalíticos [183]. Após este processo, as correntes tendem a alcançar um valor de corrente máximo e se manter estável, o que leva a um equilíbrio na absorção entre as espécies oxigenadas e intermediárias (CO_{ads} e resíduos de hidrocarbonetos provenientes da oxidação do etanol) [183, 184].

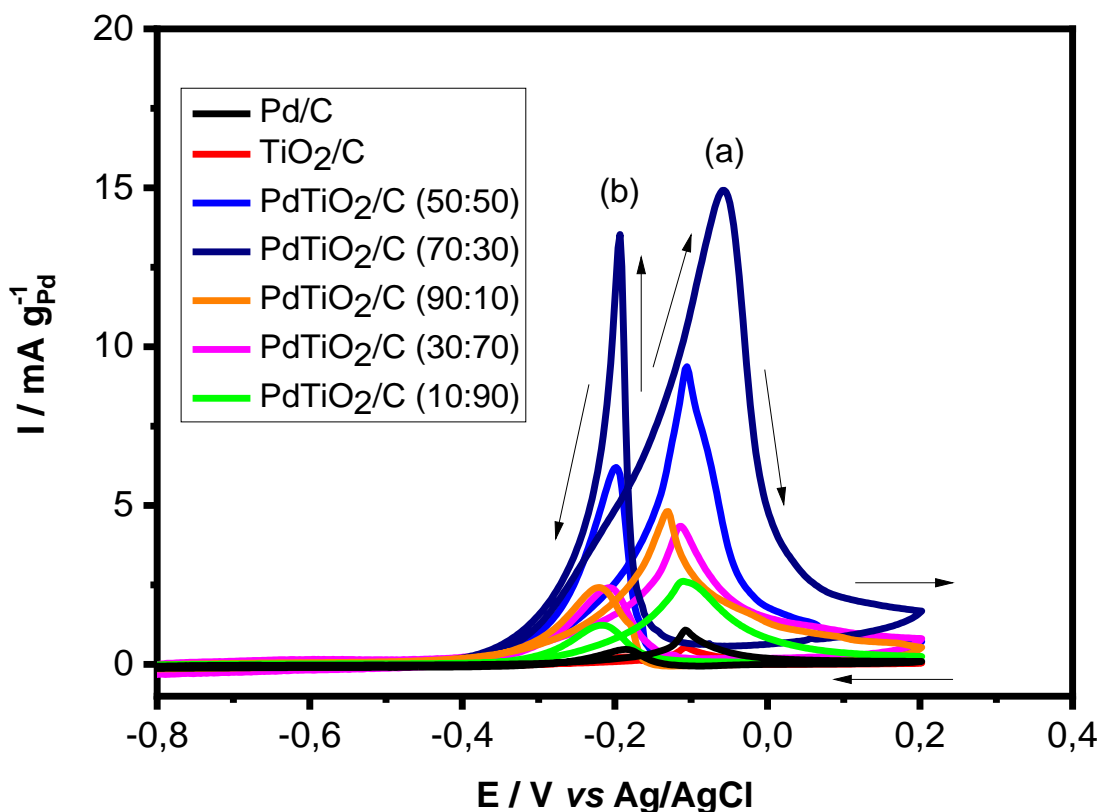
Nestes resultados o valor de corrente do eletrocatalisador PdTiO₂/C (50:50) foi cerca de duas vezes superior que o padrão Pd/C. E os binários PdTiO₂/C (70:30), PdTiO₂/C (90:10) apresentaram valores de correntes próximos a PdTiO₂/C (50:50), e permaneceram estáveis ao longo do tempo da reação.

Já os eletrocatalisadores PdTiO₂/C (30:70) e PdTiO₂/C (10:90) apresentaram as menores correntes, e tenderam a permanecer próximos ao eletrocatalisador padrão Pd/C. Este fato pode estar relacionado a passivação destes eletrocatalisadores. Conforme Martinez *et al.* [185] no processo de oxidação do etanol espécies como PdOH (que se oxida em PdO) podem inibir a adsorção do combustível e resultar em uma diminuição da atividade de corrente.

4.1.4 Avaliação das atividades eletrocatalíticas com a oxidação e cronoamperometria do glicerol com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) em meio alcalino

Na Figura 18 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C, em diferentes proporções atômicas na oxidação eletroquímica do glicerol em KOH (1,0 mol.L⁻¹).

Figura 18 – Voltamograma cíclico da eletro-oxidação do combustível glicerol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) com os eletrocatalisadores binários preparados via redução por borohidreto de sódio em solução de KOH (1 mol.L^{-1}) em temperatura ambiente a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Própria autora.

Nos resultados (Figura 18) foi observado que o início da oxidação do glicerol ocorreu em potenciais mais negativos $-0,4 \text{ V}$ para PdTiO_2/C (70:30). E este eletrocatalisador também apresentou um valor superior de corrente, com pico de oxidação em $14,91 \text{ mA g}_{\text{Pd}}^{-1}$ quando comparado aos binários PdTiO_2/C (50:50) e PdTiO_2/C (90:10) que tiveram início de oxidação em potenciais menos negativos em $-0,3 \text{ V}$, e com picos de oxidação em $9,24 \text{ mA g}_{\text{Pd}}^{-1}$ e $4,75 \text{ mA g}_{\text{Pd}}^{-1}$ respectivamente. Esta melhor resposta poderia estar relacionada ao mecanismo bifuncional [74].

Já os eletrocatalisadores padrões Pd/C e TiO₂/C iniciaram a oxidação em -0,2 V e atingiram picos de oxidação em cerca de 1,0 mA g_{Pd}⁻¹ e 0,55 mA g_{Pd}⁻¹ respectivamente. E as combinações PdTiO₂/C (30:70 e 10:90), iniciaram a oxidação em -0,3 V atingindo picos de oxidação em cerca de 4,33 mA g_{Pd}⁻¹ e 2,54 mA g_{Pd}⁻¹ respectivamente. Os resultados indicaram que as combinações PdTiO₂/C (30:70 e 10:90) apresentaram as menores atividades de oxidação do combustível glicerol dentre as combinações propostas. Provavelmente a rápida desativação ocorreu em consequência da maior cobertura da superfície dos eletrocatalisadores por espécies intermediárias [186]. Na Tabela 5 são apresentados os valores de potencial anódico e de início de oxidação do glicerol.

Tabela 5 – Valores de corrente com o início da oxidação e o potencial anódico do glicerol na voltametria cíclica.

Eletrocatalisadores	Ei/V vs.Ag/AgCl	Densidade de corrente mA g _{Pd} ⁻¹
Pd	-0,2	1,00
TiO ₂ /C	-0,2	0,55
PdTiO ₂ /C (50:50)	-0,3	9,24
PdTiO ₂ /C (70:30)	-0,4	14,91
PdTiO ₂ /C (90:10)	-0,3	4,75
PdTiO ₂ /C (30:70)	-0,3	4,33
PdTiO ₂ /C (10:90)	-0,3	2,54

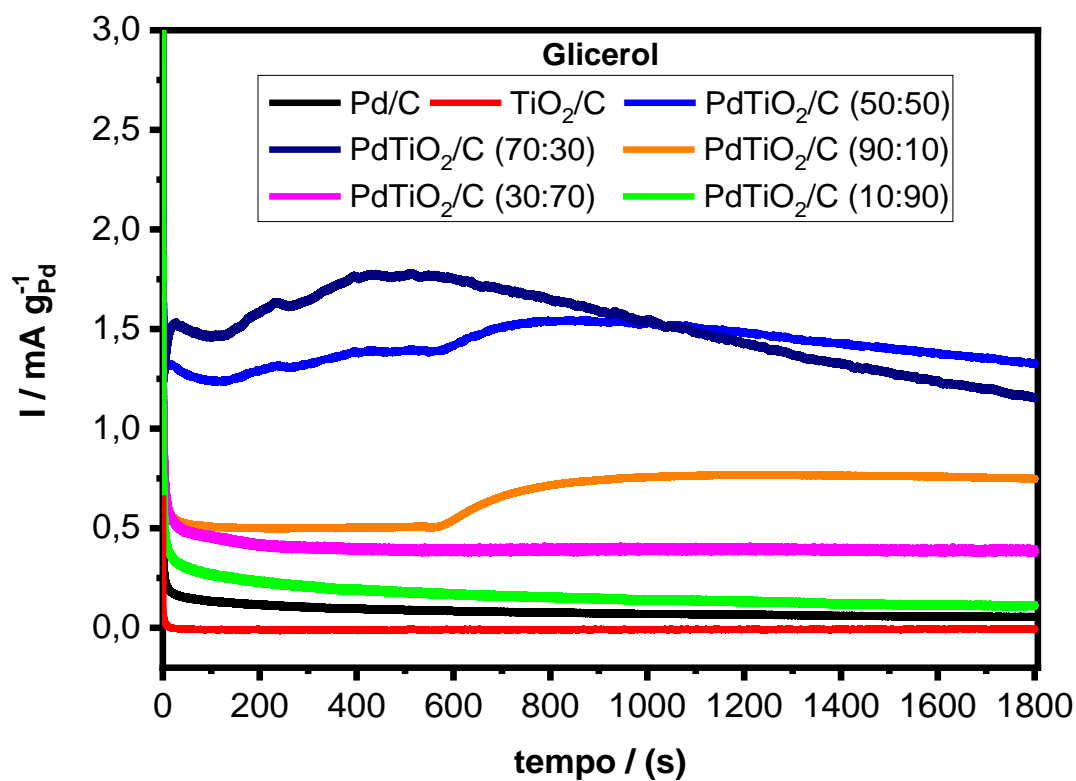
Fonte: Própria autora.

Conforme apresentado na Tabela 5, o eletrocatalisador PdTiO₂/C (70:30) se destacou entre as combinações estudadas e cabe ressaltar que a atividade superior para esta composição pode estar atribuída ao menor tamanho médio de nanopartículas [70], assim como, pelo menor grau de aglomeração [176], como observado nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) na Figura 14.

Yaha *et al.* [70], descreveram em seus estudos que o menor tamanho de nanopartículas de PdAu na oxidação do glicerol em meio alcalino contribuiu para a melhora de sua atividade eletrocatalítica. Já que o fator primordial para as atividades catalíticas das reações em um eletrocatalisador ocorrem em sua superfície. E o menor tamanho de uma nanopartícula pode aumentar significativamente a atividade catalítica no processo, ou, poderá proporcionar um maior aproveitamento em termos do número de elétrons, ou seja, os valores de corrente poderiam estar associado a um produto específico da reação [70].

Na Figura 19 as curvas de corrente estão relacionadas ao tempo, e são apresentadas por cronoamperometria na oxidação eletroquímica do glicerol com os eletrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) em um potencial de 0,5 V à temperatura ambiente por 30 minutos.

Figura 19 - Cronoamperometria da eletro-oxidação do combustível glicerol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) com Pd/C, TiO_2/C e as diversas proporções atômicas dos eletrocatalisadores binários PdTiO_2/C em solução de KOH (1 mol.L^{-1}) à temperatura ambiente com potencial de $0,5 \text{ V}$ por 30 minutos.



Fonte: Própria autora.

Os valores de corrente, obtidos na Figura 19, mostram que os eletrocatalisadores PdTiO_2/C (50:50) e PdTiO_2/C (70:30) apresentaram valores superiores de densidade de corrente, ou seja, aproximadamente duas vezes maior que os de eletrocatalisadores padrões (Pd/C e TiO_2/C).

Observa-se um decaimento ao longo do tempo para o eletrocatalisador PdTiO_2/C (70:30) em comparação ao PdTiO_2/C (50:50). Este comportamento pode estar associado a presença dos intermediários adsorvidos na superfície deste eletrocatalisador, durante o processo de oxidação do combustível, como já observado na literatura [107, 186].

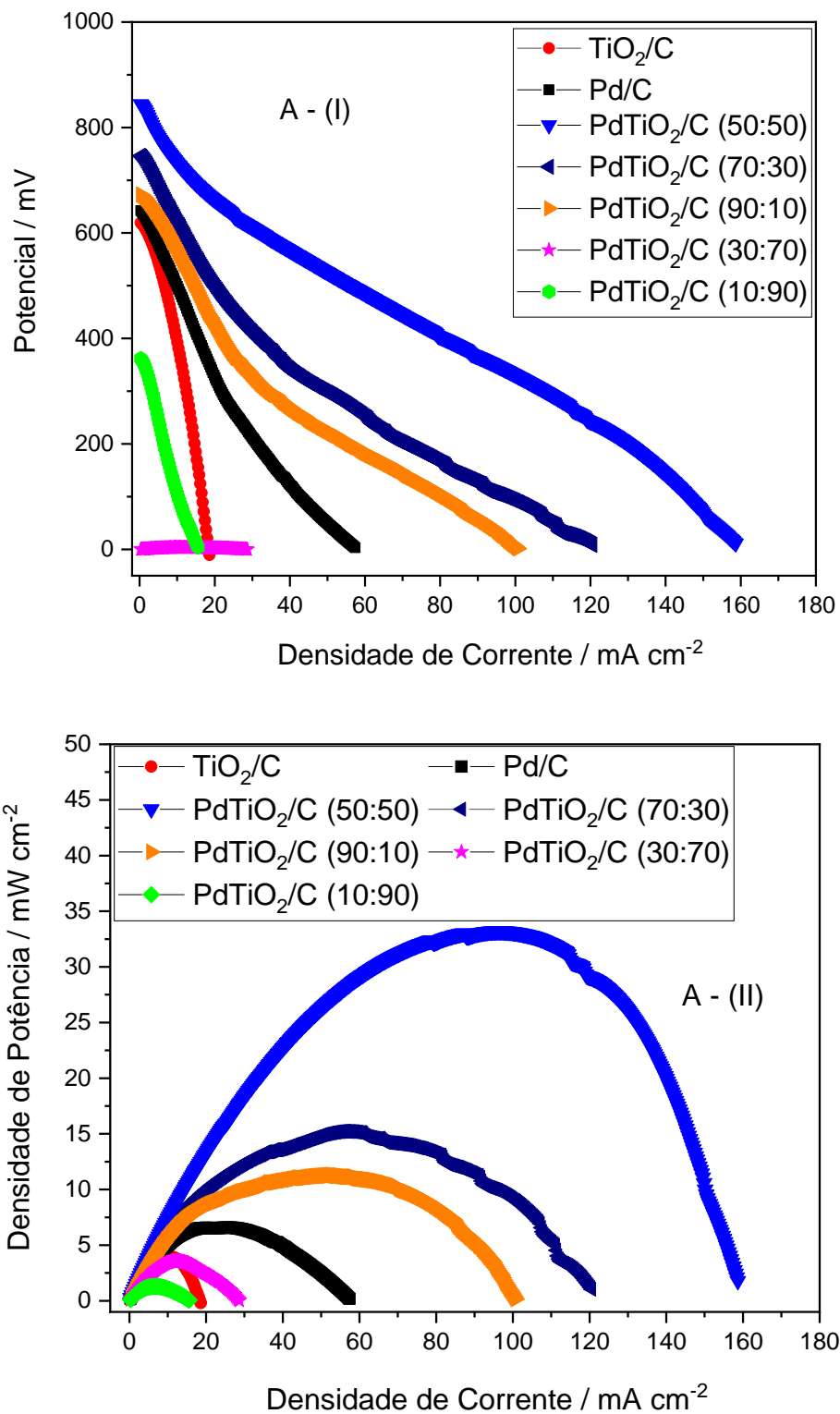
Porém, as composições PdTiO₂/C (70:30) e PdTiO₂/C (50:50) tenderam a permanecer ativas, pois indicaram que estas composições atômicas estipuladas foram as mais apropriadas para a oxidação do glicerol, por apresentarem menores potenciais no início do processo de oxidação e maiores valores de corrente. Por outro lado, as composições PdTiO₂/C (30:70 e 10:90) apresentaram os menores valores de corrente ao longo do tempo.

Contudo os resultados obtidos por cronoamperometria e voltametria cíclica (representados nas Figuras 16 a 19), confirmam a oxidação eletroquímica dos combustíveis etanol ou glicerol, pois em todas as reações de oxidação foram observados maiores valores de corrente quando comparado com o ensaio na ausência destes combustíveis (Figura 15).

4.2 Experimentos em Células a Combustível

Na Figura 20 em A – (I) e A – (II) observa-se o desempenho eletroquímico em uma DEFC com Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) empregados como eletrocatalisadores anódicos.

Figura 20 – Desempenho eletroquímico de uma célula unitária de etanol direto operando a 80 °C, com os eletrocatalisadores anódicos Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90).



Fonte: Própria autora.

O potencial de circuito aberto observado na Figura 20 (A-I), em PdTiO₂/C (50:50) e PdTiO₂/C (70:30), se ordenaram em (858 mV e 761 mV); já os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (90:10, 30:70 e 10:90) seguiram a ordem de (626 mV, 653 mV, 692 mV, 167 mV e 379 mV) respectivamente.

Os valores superiores de densidade de potência máxima na Figura 20 (A- II) foram observados para PdTiO₂/C (50:50) e PdTiO₂/C (70:30) com (33,46 mW cm⁻² e 15,68 mW cm⁻²) respectivamente. E os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (90:10, 30:70 e 10:90) seguiram com os menores valores em ordem (4,22 mW cm⁻², 6,94 mW cm⁻², 11,91 mW cm⁻², 4,07 mW cm⁻² e 1,96 mW cm⁻²) respectivamente.

Os experimentos em célula DEFC a 80°C revelaram que a combinação PdTiO₂/C, com diferentes razões atômicas, podem promover uma melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol. As combinações PdTiO₂/C (50:50, 70:30 e 90:10) indicaram ser as mais apropriadas para a oxidação do etanol como observado na Figura 20 (A-I e A-II). E as combinações PdTiO₂/C (30:70 e 10:90) tenderam a apresentar atividades inferiores, provavelmente devido à diminuição de espécies oxigenadas sobre a superfície do Pd, ou, a um menor número dos sítios ativos de Pd para a adsorção do etanol [181, 182]. Na tabela 6 são apresentados os valores obtidos em potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima na oxidação do etanol.

Tabela 6 – Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do combustível etanol em meio alcalino obtidos com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90) em uma célula a combustível.

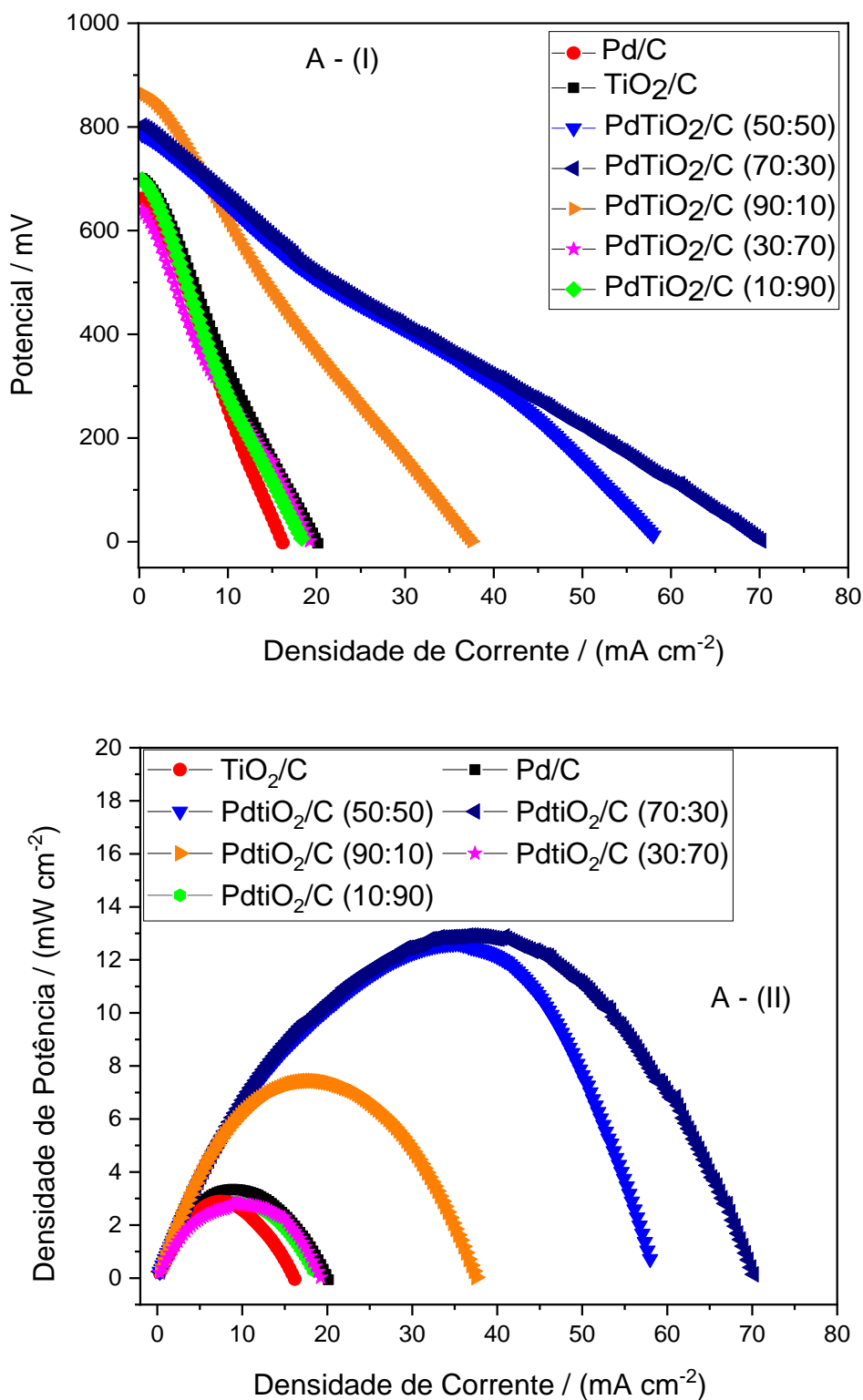
Eletrocatalisadores	Potencial de Circuito	Densidade de Potência
	Aberto E _{ocv} (mV)	Máxima (mW cm ⁻²)
TiO ₂ /C	626	4,2
TiO ₂ /C	653	7,0
PdTiO ₂ /C (50:50)	858	33,5
PdTiO ₂ /C (70:30)	761	15,7
PdTiO ₂ /C (90:10)	692	11,9
PdTiO ₂ /C (30:70)	167	4,0
PdTiO ₂ /C (10:90)	379	2,0

Fonte: Própria autora.

As experiências em DEFC também mostraram que as diferentes proporções atômicas dos eletrocatalisadores binários PdTiO₂/C resultaram em uma resposta notável para a oxidação do etanol, com o destaque para PdTiO₂/C (50:50) conforme observado nos experimentos em uma meia célula na (Figura 8) e em célula unitária (Figura 20).

A Figura 21 A (I) e A (II) apresenta o desempenho eletroquímico em uma célula a combustível DGFC unitária com Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90) empregados como eletrocatalisadores anódicos.

Figura 21 - Desempenho eletroquímico de uma célula unitária de glicerol direto operando a 60 °C com os eletrocatalisadores anódicos Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90).



Fonte: Própria autora.

Os eletrocatalisadores PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10) na Figura 21 (A- I e A- II) apresentaram valores de potencial de circuito aberto em (798 mV, 817 mV, 875 mV) respectivamente. E os menores valores de potencial de circuito aberto foram observados em Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (30:70 e 10:90) que apresentaram os valores na sequência (674 mV; 713 mV; 663 mV e 717 mV).

As densidades de potência máxima foram (12,4 mW cm⁻², 12,5 mW cm⁻² e 8,0 mW cm⁻²) seguindo a ordem dos eletrocatalisadores PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10), e (3,7 mW cm⁻²; 2,5 mW cm⁻²; 2,5 mW cm⁻² e 3,1 mW cm⁻²) para os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (30:70 e 10:90) respectivamente.

Os valores inferiores de densidade de potência máxima e potencial de circuito aberto foram observados para Pd/C TiO₂/C e PdTiO₂/C (30:70 e 10:90), quando comparados a PdTiO₂/C (50:50, 70:30 e 90:10). No entanto a combinação PdTiO₂/C (70:30) obteve o maior valor de densidade de potencial máxima e também de potencial de circuito aberto. E estas melhores atividades podem ser atribuídas à função do TiO₂ na maior formação de espécies oxigenadas para a oxidação de Co_{ads} na superfície do Pd [31] ou para facilitar a oxidação do glicerol na superfície do metal [37].

Na tabela 7 estão apresentando os valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima na oxidação do glicerol.

Tabela 7 – Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do combustível glicerol em meio alcalino obtidos com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30; 90:10, 30:70 e 10:90) em uma célula a combustível.

Eletrocatalisadores	Potencial de Circuito	Densidade de Potência
	Aberto E _{ocv} (mV)	Máxima (mW cm ⁻²)
Pd/C	657	3,7
TiO ₂ /C	713	2,5
PdTiO ₂ /C (50:50)	798	12,4
PdTiO ₂ /C (70:30)	817	12,5
PdTiO ₂ /C (90:10)	875	8,0
PdTiO ₂ /C (30:70)	663	2,5
PdTiO ₂ /C (10:90)	717	3,1

Fonte: Própria autora.

De modo geral, o desempenho observado nos experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria (Figuras 18 e 19) estão de acordo com os resultados em DGFC, pois promoveram a atividade eletrocatalítica para a oxidação do combustível glicerol em meio alcalino.

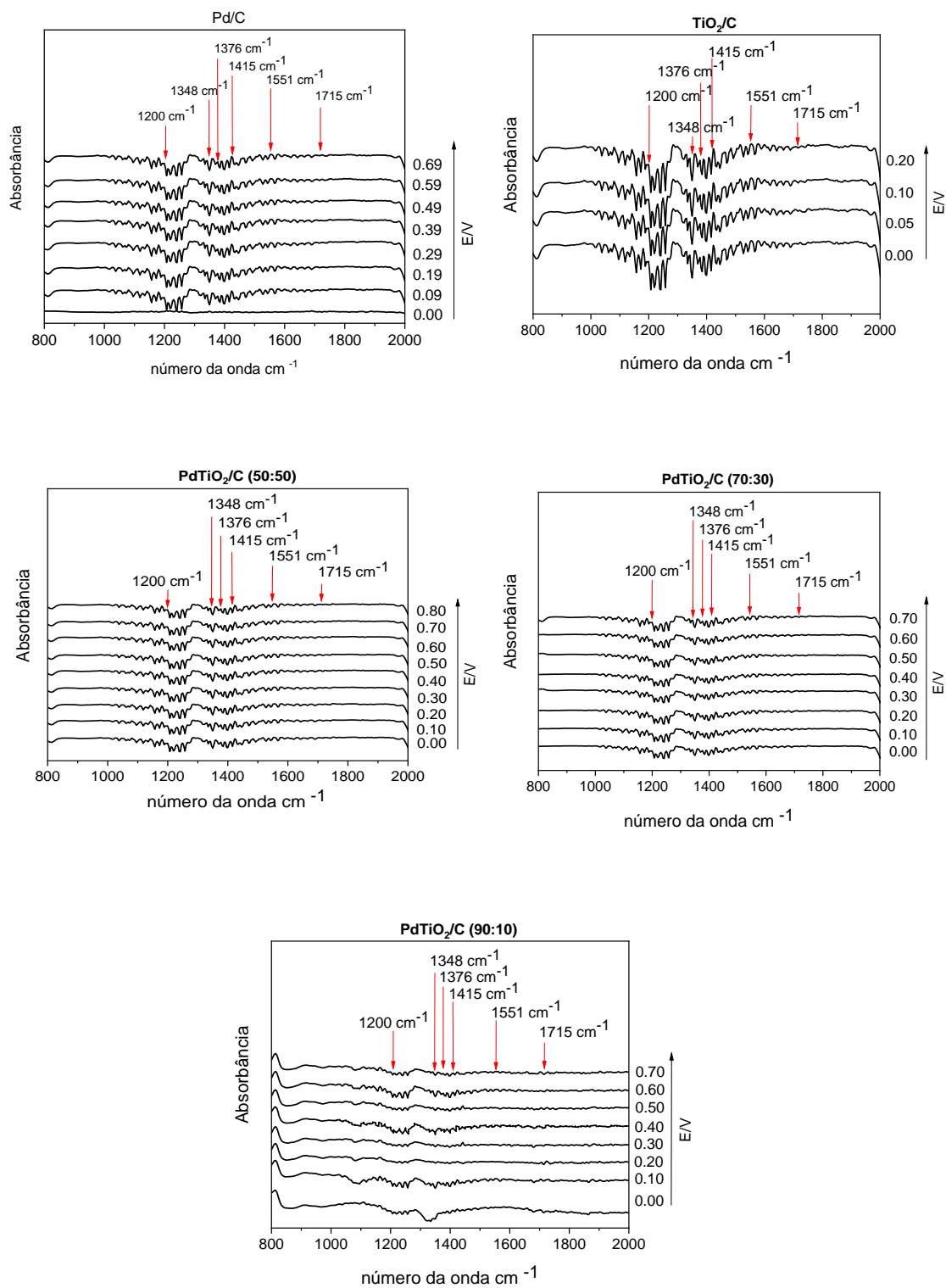
Conforme discutido nos resultados de voltametria cíclica, cronoamperometria e em DEFC e DGFC, as melhores respostas com os eletrocatalisadores binários, foram observadas na oxidação do etanol em comparação ao glicerol. E de certa forma os resultados mostraram a grande complexidade da oxidação do glicerol em relação ao etanol. O uso do glicerol em células a combustível parece ser mais interessante na obtenção de produtos de maior valor agregado.

4.2.1 Medidas de espectroscopia com transformada de Fourier – Produtos da Oxidação do Etanol

De um modo geral a região de espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para identificar as moléculas orgânicas que absorvem de forma seletiva, a radiação infravermelha em frequências específicas. E os grupos funcionais, relativos à estrutura molecular em questão, apresentam intensidades com bandas espectrais específicas [187].

As análises com espécies intemerdiárias em uma célula a combustível DAFC alcalina são amplamente investigadas por FTIR, que possibilita a quantificação de amostras sólidas ou líquidas, com exceção de gases diatômicos como O₂, assim como em vibrações de estiramento simétrico, por não serem ativos no infravermelho [187-189]. Os espectros na análise com FTIR são apresentados na Figura 22, e a interpretação destes espectros na eletro-oxidação do etanol foram fundamentadas e comparadas com os encontrados na biblioteca NIST [190], e nos trabalhos de Fontes *et.al.*, [10] e Guerrero *et al.* [187].

Figura 22 – Espectros de FTIR obtidos a partir dos produtos coletados em diferentes potenciais com os electrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10) com etanol como combustível



Fonte: Própria autora.

Nas análises foram constatadas as bandas de intermediários próximas a 1200 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} e 1551 cm^{-1} (carbonato) e 1376 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} (acetato) em todos os eletrocatalisadores estudados. Contudo, observou-se uma menor intensidade destas bandas em todos os potenciais em PdTiO₂/C (90:10), quando comparadas aos demais eletrocatalisadores estudados. Deste modo os traços encontrados nestas experiências demonstraram a ocorrência da oxidação incompleta do etanol. E estes resultados também foram observados nos estudos de Fontes *et al.* [10] e García *et al.* [191].

O carbonato foi exibido em 1200 cm^{-1} e foi formado pela desidrogenação do álcool a partir de espécies etóxi adsorvidas via átomo de oxigênio. Estas bandas foram observados em Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10) com altas intensidades exibidas ao longo de todos os potenciais para Pd/C, TiO₂/C PdTiO₂/C (50:50 e 70:30).

E por sequência também foi possível observar a formação de carbonato em 1376 cm^{-1} com eletrocatalisadores estudados. Este evento foi observado com menor intensidade nos potenciais em 0,20 V e 0,30 V com PdTiO₂/C (90:10) e retornam a se apresentar mais intensos nos potenciais seguintes.

Os traços de íon acetato em 1315 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} com estiramento simétrico e assimétrico de COO⁻, foram ocasionados pela oxidação do etanol. Nesta análise intensidades muito baixas de acetato foram observadas em 1715 cm^{-1} para todos os eletrocatalisadores, e ao longo do processo de eletro-oxidação do etanol. E em 1315 cm^{-1} foi identificado a diminuição gradativa da banda para acetato, provavelmente devido à sobreposição da banda próxima em

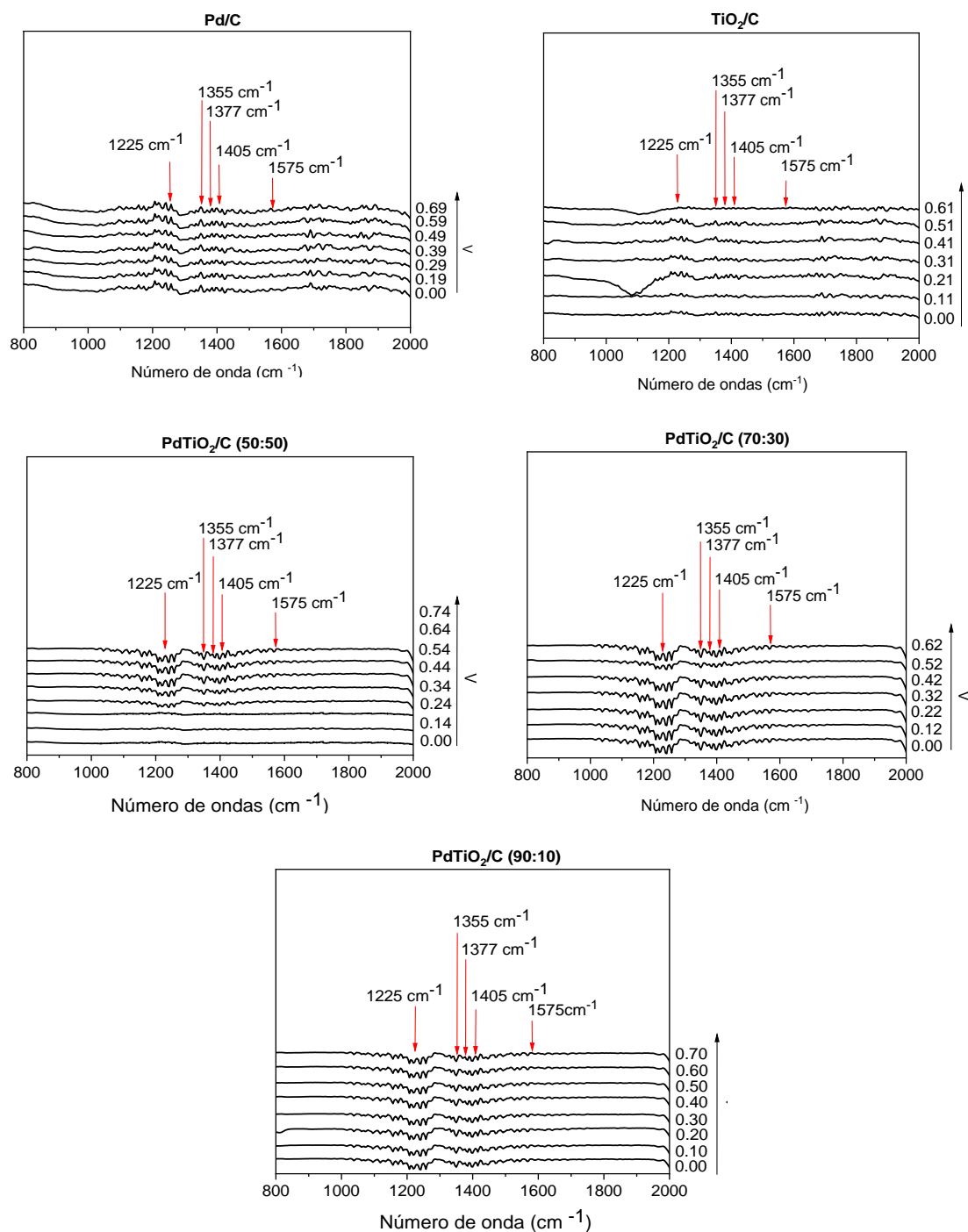
1376 cm^{-1} no potencial 0,70 V para PdTiO₂/C (90:10), porém, esta observação não se aplica aos demais eletrocatalisadores estudados.

Como discutido, as intensidades dos picos referentes a formação dos produtos destacam-se nos eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C e nas composições PdTiO₂/C (50:50 e 70:30). Apesar da identificação dos traços de intermediários na eletro-oxidação do etanol, também são mencionados na literatura [192] os caminhos complexos que podem ocorrer com as reações paralelas até a completa oxidação a CO₂. Portanto é de extrema importância o estudo da formação das moléculas intermediárias no processo de oxidação de um combustível.

4.2.2 Medidas de espectroscopia com transformada de Fourier – Produtos da Oxidação do Glicerol

Os espectros nas análises ART-FTIR são mostrados na Figura 23. E a interpretação das bandas de absorção para cada molécula (formada a partir da reação de eletro-oxidação parcial de glicerol) foi baseada na comparação entre FTIR padrão na biblioteca NIST [190], e nos trabalhos de Fontes *et al.* [193] e Zalineeva *et al.* [194].

Figura 23 - Espectros de FTIR obtidos a partir dos produtos coletados em diferentes potenciais com os eletrocatalisadores: Pd/C, TiO₂/C, PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10) com glicerol como combustível.



Fonte: Própria autora.

O eletrocatalisador de Pd/C apresentou eficiência na oxidação do glicerol, e levou à formação do formato localizado em 1225 cm^{-1} presente em todos os potenciais e foi mais intenso em 0,69 V. A presença da banda do hidroxipiruvato em 1355 cm^{-1} foi observada em todos os potenciais e foi mais intenso em 0,69 V e 0,59 V respectivamente [193].

O mesoxalato que ocorreria a partir da oxidação do hidroxipiruvato não foi observado nas amostras obtidas (na oxidação do glicerol utilizando Pd/C, TiO_2/C ou os binário PdTiO_2/C (50:50, 70:30 e 90:10). Assim as moléculas intermediárias da reação de eletro-oxidação parcial de glicerol foram formadas e consumidas simultaneamente.

O glicerato foi observado em 1377 cm^{-1} em todos os potenciais, e este foi menos intensos em 0,19 V e 0,29 V em Pd/C. Já o carbonato e carboxilato foram localizados em 1405 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} respectivamente e foram mais intensos de 0,59 V a 0,69 V [193, 194].

As intensidades das bandas correspondentes aos produtos de eletro-oxidação do glicerol do eletrocatalisador TiO_2/C são significativamente menores do que aquelas relacionadas à reação em eletrocatalisadores Pd/C, e naquelas com maiores proporções de Pd como PdTiO_2/C (50:50, 70:30 e 90:10).

Nos espectros de FTIR, de todos os eletrocatalisadores, picos próximos a 2050 cm^{-1} não foram observados, este fato pode ser atribuído ao modo de vibração de alongamento de espécies de CO linearmente ligadas à superfície do eletrocatalisador. No entanto, a reação nesses eletrocatalisadores não incluiu a formação de CO como intermediário [195, 196]. Confirmando não haver oxidação total na faixa de potencial observada para esses eletrocatalisadores.

De acordo com os resultados eletroquímicos, os eletrocatalisadores PdTiO₂ (50:50) e PdTiO₂ (70:30) foram mais promissores do que PdTiO₂ (90:10) e os padrões Pd/C e TiO₂/C, no que diz respeito à taxa de reação. No eletrocatalisador PdTiO₂ (50:50) os sinais dos produtos intermediários foram mais evidentes a partir de 0,30 V. E no eletrocatalisador PdTiO₂ (70:30) observou-se a intensidade dos sinais que tenderam a aumentar em conjunto com o valor do potencial.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho o desenvolvimento dos eletrocatalisadores preparados com Pd e TiO₂ (em diferentes concentrações atômicas) e suportados em carbono na oxidação eletroquímica do combustível etanol, ou, glicerol possibilitou a avaliação eletroquímica dos materiais. E também proporcionou a investigação dos intermediários gerados em diferentes potenciais destas reações.

Nos testes de DRX não foram observadas formações de ligas nos materiais binários PdTiO₂/C (50:50, 70:30, 90:10, 30:70 e 10:90), e os menores picos referentes a titânia foram identificados nas composições PdTiO₂/C (70:30 e 90:10).

Na caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, os eletrocatalisadores apresentaram um tamanho médio de nanopartícula entre 7 e 10 nm. E foi observado o menor grau de aglomeração para os eletrocatalisadores Pd/C e para os binários PdTiO₂/C (50:50 e 70:30).

Em relação aos testes eletroquímicos, a oxidação do combustível etanol com o eletrocatalisador PdTiO₂/C (50:50) apresentou o melhor desempenho, com início de oxidação em cerca de -0,4 V e atingiu o pico de oxidação em $25,21 \text{ mA } g_{Pd}^{-1}$.

Já na oxidação do glicerol o melhor desempenho eletroquímico foi observado para a combinação PdTiO₂/C (70:30), com pico de oxidação em $14,91 \text{ mA } g_{Pd}^{-1}$ e potencial em -0,4 V. Estes experimentos estão em concordância com os testes de cronoamperometria.

Os resultados em célula alcalina unitária, que foi alimentada pelos combustíveis etanol e glicerol, apresentaram as melhores respostas para as

combinações atômicas (50:50 e 70:30) de PdTiO₂/C respectivamente. Pois foram identificadas densidades de corrente duas vezes superiores que Pd/C, estas altas atividades podem ser atribuídas a sinergia entre os constituintes do eletrocatalisadores, de acordo com o efeito eletrônico e o mecanismo bifuncional.

Nesta sequência, os estudos com FTIR foram investigados na eletro-oxidação do etanol e glicerol em meio alcalino, com os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C e as combinações PdTiO₂/C (50:50; 70:30 e 90:10). Nestas análises foram identificados traços de intermediários como o acetato e carbonato que indicaram a ocorrência de uma eletro-oxidação parcial do etanol. Os eletrocatalisadores Pd/C, TiO₂/C e PdTiO₂/C (50:50 e 70:30) apresentaram bandas com altas intensidades na grande maioria dos potenciais. Já a composição PdTiO₂/C (90:10) apresentou bandas com menores intensidades em todos os potenciais.

Nas análises de FTIR com a eletro-oxidação do glicerol, foram identificados traços de diversos intermediários como hidroxipiruvato, mesoxalato, glicerato, carbonato e carboxilato que apontaram para a ocorrência da eletro-oxidação parcial do glicerol. Os resultados indicaram que a combinação PdTiO₂/C (50:50) mostrou ser eficiente para um rendimento de produtos nos potenciais mais elevados. E as combinações PdTiO₂/C (70:30 e 90:10) apresentaram eficiência (na formação dos produtos formados) em todos os potenciais aplicados.

Deste modo, o presente trabalho poderá contribuir para o estado da arte contemporânea. E também ser utilizado como fonte para o desenvolvimento de futuras pesquisas que visem a eletro-oxidação do etanol e glicerol. Por meio de

eletrocatalisadores com diferentes combinações binárias, entre Pd e TiO₂, suportados em carbono.

6 TRABALHOS FUTUROS

As combinações com PdTiO₂/C (50:50, 70:30 e 90:10), exibiram as melhores repostas com os testes eletroquímicos, assim como expressaram a formação de diversos produtos durante a eletro-oxidação dos combustíveis, etanol ou glicerol, em meio alcalino confirmados pela técnica de FTIR. Nesta continuidade pesquisas futuras poderiam ser realizadas como:

- Investigar a utilização do processo de oxidação com diferentes concentrações dos combustíveis etanol ou glicerol, como também variar as concentrações do meio reacional. Estes processos podem ser sugeridos em busca do melhor aproveitamento em termos de rendimento energético.
- Elucidar os efeitos (modificação eletrônica e mecanismo bifuncional) que ocorrem na eletrocatalise com os eletrocatalisadores durante o processo de oxidação dos combustíveis etanol ou glicerol.
- Quanto ao estudo com a técnica de FTIR, esta poderia ser realizada *in-situ* abordando a formação de intermediários durante o processo eletroquímico em uma semi-célula, além de possibilitar a quantificação dos intermediários.
- Outra possibilidade está em estudar a formação dos produtos por cromatografia líquida, após o processo de eletro-oxidação dos combustíveis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OPEYEMI, M. B. Path to sustainable energy consumption: The possibility of substituting renewable energy for non-renewable energy. *Energy*, v. 228, p. 120519, 2021.
- [2] RAYNER, T. Keeping it in the ground? Assessing global governance for fossil-fuel supply reduction. *Earth System Governance*, v. 8, p. 100061, 2021.
- [3] WOOD, .; ROELICH, K. Tensions, capabilities, and justice in climate change mitigation of fossil fuels. *Energy Research & Social Science*, v. 52, p. 114-122, 2019.
- [4] ZHAO, N.; YOU, F. Can renewable generation, energy storage and energy efficient technologies enable carbon neutral energy transition? *Applied Energy*, v. 279, p. 115889, 2020.
- [5] BAMATI, N.; RAOOFI, A. Development level and the impact of technological factor on renewable energy production. *Renewable Energy*, v. 151, p. 946-955, 2020.
- [6] FADZILLAH, M.D.; KAMAEUDIN, K. S.; ZAINOODIN, A. M.; MASDAR, S. M. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, p. 3031-3054, 2019.
- [7] TAPAN, A. N.; GÜNAY, E. M.; YILDIRIM, R. Constructing global models from past publications to improve design and operating conditions for direct alcohol fuel cells. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 105, p. 162-170, 2016.

- [8] ONG, C. B.; KAMARUDIN, K. S.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 10142-10457, 2017.
- [9] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, R. E. Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- [10] FONTES, H. E.; RAMOS, D. E. C.; NANDENHA, J.; PIASENTIN, M. R.; NETO, O. A.; LANDERS, R. Structural analysis of PdRh/C and PdSn/C and its use as electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 937-951, 2019.
- [11] WENT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538-546, 2000.
- [12] POTTMAIER, D.; MELO, R. C.; SARTOR, N. M.; KUESTER, S.; AMADIO, M. T.; FERNANDES, H. A. C.; MARINHA, D.; ALARCON, E. O. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 19, p. 678-691, 2013.
- [13] LOPES, L. M.; DE LIMA PAULILLO, C. S.; GODOY, A.; CHERUBIN, A. R.; LORENZI, S. M.; GIOMETTI, C. H. F.; BERNARDINO, D. C.; DE AMORIM NETO, B. H.; DE AMORIM, V. H. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 64-76, 2016.
- [14] AYARZA-C. A. J.; GODOI, A. B. Macro-environmental influence on the development of Brazilian fuel ethanol between 1975 and 2019. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 137, p. 110457, 2021.
- [15] DE ANDRADE GUERRA, O. S. B. J.; DUTRA, L. SHWINDEN, C. B. N.; DE ANDRADE, F. S. Future scenarios and trends in energy generation in Brazil: supply and demand and mitigation forecasts. *Journal of Cleaner Production*, v. 103, p. 197-210, 2015.

- [16] DA SILVA, L. A.; ARYARZA-C. A. J. Macro-environment analysis of the corn ethanol fuel development in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110387, 2021.
- [17] ZAHOOR, WANG, W. TAN, X.; IMTIAZ, M.; WANG, Q.; MIAO, C.; YUAN, Z.; ZHUANG, X. Rice straw pretreatment with KOH/urea for enhancing sugar yield and ethanol production at low temperature. *Industrial Crops & Products*, v. 170, p. 113776, 2021.
- [18] GUPTA, K. U.; PRAMANIK, H. Electrooxidation study of pure ethanol/methanol and their mixture for the application in direct alcohol alkaline fuel cells (DAAFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 421-435, 2019.
- [19] AN, L.; ZHAO, S. T. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. *Journal of Power Sources*, v. 341, p. 199-211, 2017.
- [20] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for a application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, p.354-362, 2010.
- [21] VARMA, S. R.; LEN, C. Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 15, p. 83-90, 2019.
- [22] BANJONG, J.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S.; YONGPRAGAT, S.; WONGYAO, N. High performance alkaline-acid direct glycerol fuel cells for portable power supplies via electrode structure design. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45 p. 2244-2256, 2020.

- [23] INOUE, H.; KIMURA, S.; TERAOKA, Y.; CHIKU, M.; HIGUCHI, E.; LAM, X. T. B. Mechanism of glycerol oxidation reaction on silver-modified palladium electrode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.43, p. 18664-18671, 2018.
- [24] CANEPPELE, L. G.; MARTINS, A. C. Revisiting glycerol electrooxidation by derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 865, p. 14139, 2020.
- [25] TORRERO, J.; MONTIEL, M.; PEÑA, A. M.; OCÓN, P.; ROJAS, S. Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd- based catalysts in alkaline electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 31995-32002, 2019.
- [26] KIM, M.; LEE, C.; KO, M. S.; NAM, M.-J. Metal alloy hybrid nanoparticles with enhanced catalytic activities in fuel cell applications. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 270, p. 295-303, 2019.
- [27] BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 43, n.2, p. 119-136, 2013.
- [28] MORAES, R. P. L.; MATOS, R. B.; RADTKE, C.; SANTIAGO, I. E.; FONSECA, C. F.; AMICO, C. S.; MALFATTI, F. C. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.41, p. 6457-6468, 2016.
- [29] GHOSH, S.; BERA, S.; KARMAKAR, N.; BASU, N. R. Enhanced electrocatalytic activity of branched Pd nanostructures decorated conducting polymer nanofibers for alkaline fuel cells. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, p. 9733-9742, 2018.

- [30] JONGSOMJIT, D.; PRAPAINAINAR, P.; SOMBATMANKHONG, K. Synthesis and characterisation of Pd-Ni-Sn electrocatalyst for use in direct ethanol fuel cells. ***Solid State Ionics***, v. 288, p. 147-153, 2016.
- [31] OTTONI, C. A.; SOUZA, R.de; SILVA, S. G. Da; SPINACÉ, E. V.; SOUZA, R. F. B. de.; NETO, A. O. Performance of Pd Electrocatalyst Supported on a Physical Mixture Indium Tin Oxide-carbon for Glycerol Electro-oxidation in Alkaline Media. ***Electroanalysis***, v. 29, p. 960-964, 2017.
- [32] YONGPRAPAT, S.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. The enhanced activity of AuAg/C nanonetwork catalysts for glycerol electrooxidation by small amounts of Pd. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 847, p. 113225, 2019.
- [33] HAN, S.; HE, C.; YUN, Q.; LI, M.; CHEN, W.; CAO, W.; LU, Q. Pd-based intermetallic nanocrystals: From precise synthesis to electrocatalytic applications in fuel cells. ***Coordination Chemistry Reviews***, v. 445, p.214085, 2021.
- [34] ELANCHEZIYAN, M.; C.-P, T.; ESWARAN, M.; PONNUSAMY, K. V. Efficient electro-catalytic oxidation of ethylene glycol using flower-like graphitic carbon nitride/iron oxide/palladium nanocomposite for fuel cell application. ***Fuel***, v.280, p.118646, 2020.
- [35] SILVA, M. C. J.; BUZZO, S. G.; DE SOUZA B. F. R.; SPINACÉ, V. E.; NETO, O. A.; ASSUMPÇÃO, T. M. H. M. Enhanced electrooxidation of ethanol using Pd/C+TiO₂ electrocatalysts in alkaline media. ***Electrocatalysis***, v. 86, p. 86-91, 2015.
- [36] DE MOURA SOUZA, F.; DE SOUZA, B. F. R.; BATISTA, L. B.; DOS SANTOS, C. M.; FONSECA, C. F.; NETO, O. A.; NANDENHA, J. Methane activation at low temperature in an acidic electrolyte using PdAu/C, PdCu/C, and

PdTiO₂/C electrocatalysts for PEMFC. *Research on Chemical Intermediates*, v. 46, p. 2481-2496, 2020.

[37] HAN, J.; KIM, Y.; JACKSON, K. H. D.; JEONG, E-K.; CHAE, J-H.; LEE, Y-K.; KIM, J-H. Role of Au-TiO₂ interfacial sites in enhancing the electrocatalytic glycerol oxidation performance. *Electrochemistry Communications*, v. 96, p. 16-21, 2018.

[38] YOU, Y. P.; KAMARUDIN, K. S. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An review. *Chemical Engineering Journal*, v 309, p. 489-502, 2017.

[39] WANG, Y.; DIAZ, R. F. D.; CHEN, S. K.; WANG, Z.; ADROHER, C. X. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today*, v. 32, p. 178-203, 2019.

[40] ARSHAD, A.; ALI, M. H.; HABIB, A.; BASHIR, A. M.; JABBAL, M.; YAN. Y. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 9, p. 308-321, 2019.

[41] ESFAHANI, M. A. R.; VANKOVA, K. S.; EASTON, B. E.; EBRALIDZE, I. I.; SPECCHIA, S. A hybrid Pt/NbO/CNTs catalyst with high activity and durability for oxygen reduction reaction in PEMFC. *Renewable Energy*, v. 154, p. 913-924, 2020.

[42] INCI, M.; TÜRKSOY, Ö. Review of fuel cells to grid interface: Configurations, technical challenges and trends. *Journal of Cleaner Production*, v.213, p.1353-1370, 2019.

[43] WENT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25, n.3, p. 470-476, 2002.

- [44] LINARDI, M. Introdução à Ciências e Tecnologia de Células a Combustível. 1ed. São Paulo, SP: **Artiber Editora**, 2010.
- [45] BLAL, M.; BENATIALLAH, A.; NEÇAIBIA, A.; LACHTAR, S.; SAHOUANE, N.; BELASRI, A. Contribution and investigation to compare models parameters of (PEMFC), comprehensives review of fuel cell models and their degradation. **Energy**, v. 168, p. 182-199, 2019.
- [46] WIBERFORCE, T.; EL-HASSAN, Z.; KHATIB, N. F.; MAKKY, A. A.; BOROUTAJI, A.; CARTON, G. J.; OLABI, G. A. Developments of eletric cars and fuel cell hydrogen eletric cars. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 25695-25734, 2017.
- [47] CARDONA-G. J.; SIRES, I.; ALCAIDE, F.; BRILLA, E.; CENTELLAS, F.; CABOT, L. P. Electrochemical performance of carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.45, p.20582-20593, 2020.
- [48] OKONKWO, C. P.; IGE, O. O.; BARHOUMI, M. E.; UZOMA, C. P.; EMORI, W.; BENAMOR, A.; ABDULLAH, M. A. Platinum degradation mechaisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p.15850-15865, 2021.
- [49] SONG, X.; ZHANG, D. Bimetallic Ag-Ni/C particles as cathode catalyst in AFCs (alkaline fuel cells). **Energy**, v. 70, p. 223-230, 2014.
- [50] FERRIDAY, B. T.; MIDDLETOM, H. P. Alkaline fuel cell technology – A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, p. 18489-18510, 2021.
- [51] KARGUPTA, K.; SAHA, S.; BANERJEE, D.; SEAL, M.; GANGULY, S. Performance enhancement of phosphoric acid fuel cell by using phosphosilicate

gel based electrolyte, *Journal Fuel Chemistry and Technology*, v.40. p. 707-713, 2012.

[52] WILAILAK, S.; YANG, H.-J.; HEO, GU-C.; KIM, SU.-K.; BANG, K.-S.; SEO, H.- I.; ZAHID, U.; LEE, J.-C. Thermo-economic analysis of phosphoric acid fuel-cell (PAFC) integrated with organic ranking cycle (ORC), *Energy*, v.220, p.119744, 2021.

[53] FADZILLAH, M.D.; KAMAEUDIN, K. S.; ZAINOODIN, A. M.; MASDAR, S. M. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, p. 3031-3054, 2019.

[54] DUTTA, A.; ADHIKARY, R.; BROEKMANN, P.; DATTA, J. Intelligent catalytic by Ni / NiO / Ni (OH)₂ in low level of Pd/Pt boosting the performance of alkaline DEFC. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 257, p. 117847, 2019.

[55] DEVIANTO, H.; SASONGKO, D.; SEMPURNA, I. F.; NURSIN, I.; WIDIATMOKO, P. Effect of gas composition produced by gasification, on the performance and durability of molten carbonate fuel cell (MCFC). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 35, p. 896-905, 2016.

[56] TOMCZYK, P. MCFC versus other fuel cells – Characteristics, technologies and prospects. *Short Communication*, v. 160, p. 858-862, 2006.

[57] LEE, S. H.; LEE, M. H.; PARK, Y.-J.; LIM, T-H. Degradation behavior of Ni-YSZ anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) as a functions of H₂S concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.49 , p. 22511-22518, 2018.

[58] ZENG, Z.; QIAN, Y.; ZHANG, Y.; HAO, C.; DAN, D.; ZHUGE, W. A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient

reduction in solid oxide fuel cell (SOFC) stacks. *Applied Energy*, v. 280, p. 115899, 2020.

[59] BERG, H.; NYMAN, J.; ERLANDSSON, P.; JOHANSSON, P.; MATIC, A. Direct Ethanol Fuel Cells: Ethanol for our future fuel cells. *Energiforsk AB*, Stockholm, 2015.

[60] SUHAILA, A; KAMARUDIN, S.K. Comparison of Modeling Approaches in Direct Ethanol Fuel Cells. *Aust. J. Basic & Appl. Sci.*, v.8, n.4, p.380-386, 2014.

[61] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2.ed. São Paulo, SP. *Editora Usp*, 2005.

[62] CARVALHO, L. L.; TANAKA, A. A.; COLMATI, F. Palladium-platinum electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: comparison of electrochemical activities in acid and alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 22, n. 5, p. 1471-1481, 2018.

[63] BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy*, v. 145, p. 80-103, 2015

[64] SUN, S.; JUSYS, Z.; BEHM, J. B. Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions. *Journal of Power Sources*, v. 231, p. 122-133, 2013.

[65] SHAO, Y.; YIN, G.; WANG, Z.; GAO, Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. *Journal of Power Sources*, v. 167, p. 235-242, 2007.

[66] JU, H.; WANG, C.-Y. Experimental Validation of a PEM Fuel Cell Model by Current Distribution Data. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, p. A1954-A1960, 2004.

- [67] HOU, H.; WANG, S.; JIN, W.; JIANG, Q.; SUN, L.; JIANG, L.; SUN, G. KOH Modified Nafion 112 membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p.5104-5109, 2011.
- [68] WANG, J.; PEI, Z.; LIU, J.; HU, M.; FENG, Y.; WANG, P.; WANG, H.; NIE, N.; WANG, Y.; ZHI, C.; HUANG, Y. A high-performance flexible direct ethanol fuel cell with drop-and-play function. *Nano Energy*, v. 65, p.104052 , 2019.
- [69] AN, L.; CHEN, R. Recent progress in alkaline direct ethylene glycol fuel cells for sustainable energy production. *Journal of Power Sources*, v. 329, p. 484-501, 2016.
- [70] YAHYA, N.; KAMARUDIN, K. S.; KARIM, A, N.; MASDAR, S. M.; LOH, S. K.; LIM, L. K. Durability and performance of direct glycerol fuel cell with palladium-aurum/vapor grown carbon nanofiber support. *Energy Conversion and Management*, v. 188, p. 120-130, 2019.
- [71] BRAZ, A. B.; OLIVEIRA, B. V.; PINTO, R. F. M. A. Optimization of a passive direct methanol fuel cell with different current collector materials. *Energy*, v. 208, p. 118394, 2020.
- [72] ARNIO-S. A.; TUOMI, S.; JALKANEN, K.; KONTTURI, K.; KALLIO, T. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 87, p. 730-738, 2013.
- [73] PEREIRA, S. V.; DA SILVA, M. C. J.; NETO, O. A.; SPINACÉ, V. E. PtRu Nanoparticles supported on phosphorous-doped carbon as electrocatalysts for methanol eletro-oxidation. *Eletrocatalysis*, v. 8, p. 245-251, 2017.
- [74] GERALDES, N. A.; DA SILVA, F. D.; DE ANDRADE E S. G. L.; SPINACÉ, V. E.; NETO, O. A.; DOS SANTOS, C. M. Binary and ternary palladium based

electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 823-830, 2015.

[75] AKHAIR, F. A. M.; KAMARUDIN, K. S. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p.4214-4228, 2016.

[76] BENNERTZ, R.; RIP, A. The evolving Brazilian automotive-energy infrastructure: entanglements of national developmentalism, sugar and ethanol production, automobility and gasoline. **Energy Research & Social Science**, v. 41, p. 109-117, 2018.

[77] SANTOS, S. I. M. R.; NAKAZATO, Z. R.; CIAPINA, G. E. The dual role of the surface oxophilicity in the electro-oxidation of ethanol on nanostructured Pd/C in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 894, p. 115342, 2021.

[78] NETO, O. A.; DA SILVA, G. S.; BUZZO, S. G.; DE SOUZA, B. F. R.; ASSUMPÇÃO, T. M. H. M.; SPINACÉ, V. E.; SILVA, M. C. J. Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies. **IONICS**, v. 21, p. 487-495, 2015.

[79] DA SILVA, L. E.; CUÑA, A.; VEGA, O. R. M.; RADTKE, C.; MACHADO, G.; TANCREDI, N.; DE FRAGA M. C. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: ethanol electro-oxidation performance and *in situ* ATR-FTIRIS studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 170-179, 2016.

[80] KAMARUDIN, F. Z. M.; KAMARUDI, K. S.; MASDAR, S. M.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9438-9453, 2013.

- [81] SILVA, M.C.J.; PARREIRA, .S.L.; DE SOUZA, B.F.R.; CALEGARO, L.M.; SPINACÉ, V.E.; NETO, O.A.; SANTOS, C.M. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 110, p. 141-147, 2011.
- [82] ZHAO, X.; LIU, Q.; LI, Q.; CHEN, L.; MAO, L.; WANG, H.; CHEN, S. Two-dimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: a critical review. ***Chemical Engineering Journal***, v. 400, p. 125744, 2020.
- [83] LAI, S. C.; KLEIJN, F. E. S.; ÖZTÜRK, Z. T. F.; VAN REES, V. V.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. ***Catalysis Today***, v. 154, p. 92-104, 2010.
- [84] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol cells. ***Journal of Power Sources***, v. 170, p. 1-12, 2007.
- [85] JIANG, L.; SUN, G. Direct alcohol fuel cells. ***Encyclopedia of Electrochemical Power Sources***, Elsevier, p.390-401, 2009.
- [86] PALENZUELA-V. A.; BRILLAS, E.; ARIAS, C.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, M. R.; CABOT, P.-L. Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon-supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition. ***Journal of Power Sources***, v. 225, p. 163-171, 2013.
- [87] DICKS, A. L.; RAND, D. A. J. ***Fuel Cell Systems Explained***, 3. Ed. Glasgow: John Wiley & Sons Ltd., 2018.
- [88] PHAM, Q. H.; HUYNH, T. T.; BICH, N. H.; PHAM, M. T.; NGUYEN, T. S.; LU, T. L.; HO, T. T. V. Tungsten-doped titanium-dioxide-supported low-Pt-

loading electrocatalysts for the oxidation reaction of ethanol in acidic fuel cells.

Comptes Rendus Chimie, v.22, p. 829-937, 2019.

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

[90] AKHAIRI, F. A. M.; KAMARUDIN, K. S. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 4214-4228, 2016.

[91] LAI, S. CS; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 44, p. 10446-10456, 2009.

[92] NETO, O. A.; TUSI, M. M.; DE OLIVEIRA, P. S. N.; DA SILVA, G. S.; DOS SANTOS, C. M.; SPINACÉ, V. E. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 10522-10526, 2011.

[93] LI, Y. S.; ZHAO, T. S. A passive anion-exchange membrane direct ethanol fuel cell stack and its applications. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 44, p. 20336-20342, 2016.

[94] HAN, L.; JU, H.; XU, Y. Ethanol electro-oxidation: cyclic voltammetry electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.15156-15163, 2012.

[95] SUN, Y.; XIANG, H.; LI, H.; YU, G.; CHEN, H.; LIU, S. High stability three-dimensional porous PtSn nano-catalyst for ethanol electro-oxidation reaction. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, p. 2491-2494, 2020.

- [96]] DA SILVA, G. S.; SILVA, M. C. J.; BUZZO, S. G.; DE SOUZA, B. F. R.; SPINACÉ, V. E.; NETO, O. A.; ASSUMPÇÃO, T. M. H. M. Electrochemical and fuel cell evaluation of PtAu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, p. 10121-10127, 2014.
- [97] LIMA, B. H. F.; GONZALEZ, R. E. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Eletochimica Acta*, v. 53, p. 2963-2971, 2008.
- [98] CHEN, J.-D.; TONG, J. Y. Y. The bifunctional electrocatalysis of carbon monoxide oxidation reaction. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, p. 881-897, 2018.
- [99] DOS SANTOS, C. P.; DA SILVA, L. E.; DA SILVA, F. R.; RADTKE, C.; MORENO, B.; CHINARRO, E.; DE FRAGA M. C. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p. 9314-9323, 2012.
- [100] GÓMEZ-R. A.; LEPRE, E.; SILVA-S. L.; SALAS-L. N.; DE LA OSA, R. A. PtRu nanoparticles supported on noble carbons for ethanol electrooxidation. *Journal of Energy Chemistry*, v. 66, p. 168-180, 2022.
- [101] NAKAGAWA, N.; KANEDA, Y.; WAGATSUMA, M.; TSUJIGUCHI, T. Product distribution and reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. *Journal of Power Sources*, v. 199, p. 103-109, 2012.
- [102] PIASENTIN, M. R.; SPINACÉ, V. E.; TUSI, M. M.; NETO, O. A. Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol

electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, n.6, p. 2255-2263, 2011.

[103] NGUYEN, X. T. M.; NGUYEN, K.-M.; PHAM, T. T. P.; HUYNH, P. K. H.; PHAM, H. H.; VO, C. C.; NGUYEN, T. S. High-performance Pd-coated Ni nanowire electrocatalysts for alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 888, N. 34, p. 115180, 2021.

[104] SHI, W.; PARK, H.-A.; XU, S.; YOO, J. P.; KWON, U.-Y. Continuous and conformal thin TiO₂-coating on carbon support makes Pd nanoparticles highly efficient and durable electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 284, p. 119715, 2021.

[105] HOUACHE, E. S. M.; SHUBAIR, A.; SANDOVAL, G. M.; SAFARI, R.; BOTTON, A. G.; JASEN, V. P.; GONZÁLEZ, A. E.; BARANOVA, A. E. Influence of Pd and Au on electrochemical valorization of glycerol over Ni-rich surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 396, p. 1-13, 2021.

[106] BENIPAL, N.; QI, J.; LIU, Q.; LI, W. Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 210, p. 121-130, 2017.

[107] NANDENHA, J.; RAMOS, C. E. D.; DA SILVA, G. S.; DE SOUZA, R. F. B.; FONTES, H. E.; OTTONI, C. A.; NETO, A. O. Borohydride reduction method for PdIn/C electrocatalysts synthesis towards glycerol electrooxidation under alkaline condition. *Electroanalysis* v.3, n.4, p. 1115-1120, 2021.

[108] ROSTAMI, H.; OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A. On the role of electrodeposited nanostructured Pd-Co alloy on Au for the electrocatalytic

oxidation of glycerol in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 30, p. 9444-9451, 2015.

[109] GARCÍA-C. J.; MORAIS, C.; VANTE-A. N.; CABRERA, R. C. Probing ethanol oxidation mechanism with in-situ FTIR spectroscopy via photodeposited Pt nanoparticles onto titania. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 799, p. 799, p. 228-234, 2017.

[110] ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). *International of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 9393-9401, 2012.

[111] ELSAID, K.; ABDELFAH, S.; ELABSIR, A. M. A.; HASSIBA, J. R.; GHOURI, K. Z.; VECHOT, L. Direct alcohol fuel cells: Assessment of the fuel's safety and health aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, p. 30658-30668, 2021.

[112] VILLA, A.; DIMITRATOS, N.; THAW-C. E. C.; HAMMOND, C.; PRATI, L.; HUTCHING, J. G. Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, p. 1403-1412, 2015.

[113] MARTINS, A. C.; IBRAHIM, A. O.; PEI, P.; KJEANG, E. Towards a fuel-flexible direct alcohol microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes: Assessment of methanol, ethylene glycol and glycerol fuels. *Electrochimica Acta*, v. 271, p. 537-543, 2018.

[114] SCHELL, M.; XU, Y.; ZDRAVESKI, Z. Mechanism for the electrocatalyzed oxidation of glycerol deduced from an analysis of chemical instabilities. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 18962-18969, 1996.

- [115] DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 637-643, 2007.
- [116] NUNES, A. C.; GUERREIRO, C. M. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MIT. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 74-78, 2013
- [117] KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J-S.; FONGARLAND, P. CAPRON, M. DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chem**, v.13, n. 8 p. 1960-1979, 2011.
- [118] FASHEDEMI, O. O.; OZOEMENA, I. K. Comparative electrocatalytic oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol in alkaline medium at Pd-decorated FeCo@Fe/C core-shell nanocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 279-286, 2014.
- [119] BIANCHINI, C.; SHEN, K. P. Palladium-base electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4183-4206, 2009.
- [120] WARD, T.; DELANNOY, L.; HAHN, R.; KENDELL, S.; PURSELL, J. C.; LOUIS, C.; CHANDLER, D. B. Effects of Pd on catalysis by Au: CO adsorption, CO oxidation, and cyclohexene hydrogenation by supported Pd-Au catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 2644-2653, 2013.
- [121] SANTOS, C. B. J.; VIERA, C.; CRISAFULLI, R.; LINARES, J. J. Promotional effect of auxiliary metals Bi on Pt, Pd. And Ag on Au, for glycerol

electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, p. 25658-25671, 2020.

[122] HERNÁNDEZ-V. I.; LÓPEZ-A. A.; CONTRERA-A. L.; BALCÁZAR-G. M.; ARJONA, N. Electrocatalytic oxidation of crude glycerol from the biodiesel production on Pd-M (M = Ir, Ru or Pt) sub-10 nm nanomaterials. *Applied Surface Science*, v. 545, p. 149055, 2021.

[123] HU, G.; NITZEA, F.; BARZEGAR, R. H.; SHARIFI, T.; MIKOLAJCZUK, A.; TAI, C.-W.; BORODZINSKI, A.; WÄGGER, T. Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes. *Journal of power Sources*, v. 209, p. 236-242, 2012.

[124] NETO, A. O.; TUSI, M. M.; DE OLIVEIRA P. S. N.; DA SILVA, G. S.; DOS SANTOS, C. M.; SPINACÉ, E. V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 10522-10526, 2011.

[125] WANG, H.; DING, J.; KANNAN, P.; SUBRAMANIAN, P.; JI, S. Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet network entrapped nickel nanoparticles as an efficient catalyst for electro-oxidation of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, p. 28821-28835, 2020.

[126] XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.; LIU, Y. Methanol and ethanol on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 997-1001, 2007.

[127] LIVINGSTONE, S. E. *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry (Vol. 25). Elsevier. University of New South Wales, p. 1163-1335,

2016. Disponível em:

https://books.google.com.br/books?id=_to_DQAAQBAJ&pg=PA1183&lpg=PA1183&dq=platinum+catalyst+activity+vacancy+orbital&source=bl&ots=ZEegRb4qC&sig=ACfU3U25HP_fehZ78IHdvvhJqLab4pudqA&hl=ptBR&sa=X&ved=2ahUKewjA85F3pzmAhVZFLkGHSLSB5gQ6AEwBHoECAkQBA#v=onepage&q=platinum%20catalyst%20activity%20vacancy%20orbital&f=false. Acesso em 11 de junho de 2021.

[128] NGUYEN, T. S.; LAW, M. H.; NGUYEN, T. H.; KRISTIAN, N.; WANG, S.; CHAN, H. S.; WANG, X. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p. 507-515, 2009.

[129] ADAM, M. M. A.; ZHU, A.; NNG, L.; DENG, M.; ZHANG, Q.; LIU. Carbon supported PdSn nanocatalysts with enhanced performance for ethanol electrooxidation in alkaline medium. *Internacional Journal Hydrogem Energy*, v. 44, p. 20368-20378, 2019.

[130] KOTTAYINTAVIDA, R.; GOPALAN, K. N. PdAu alloy wires for the elevated alcohol electro-oxidation reaction. *Electromica Acta*, v. 384, p. 138405, 2021.

[131] FROES, S. H. F.; QIAN, M.; NIINOMI, M. Chapter 1 – an introduction to titanium in consumer applications. *Titanium for Consumer Applications*, p. 1-12, 2019.

[132] PARRINO, F.; POMILLA, R. F.; RODA-C. G.; LODDO, V.; PALMISANO, L. 2- Properties of titanium dioxide. *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*, Metal Oxides, p. 13-66, 2021.

[133] GAINES, R. V.; SKINNER, H. C. W.; FOORD, E. E.; ROSENZWEIG, A. *Dana's New Mineralogy*. New York: John Wiley & Sons, ed. 8th, p. 1872, 1997.

- [134] LIOLE, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. Editor-in-chief, 76 th, National Institute of Standards and Technology, 1995-1996.
- [135] DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, Anuário Mineral Brasileiro. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em 26 de julho de 2021.
- [136] LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano energy*, v. 2 , p. 1031-1045, 2013.
- [137] ABDULLAH, N.; KARAMUDIN, K. S. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. *Journal of Power Sources*, v. 278, p. 109-118, 2015.
- [138] AKBARFALLAHI, S.; HOSSEINI, R. S.; GHASEMI, S. Improved electrocatalytic activity of ethanol oxidation over Pd/TiO₂ nanofibers-carbon black nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 252, p. 123317, 2020.
- [139] HAN, J.; KIM, Y.; KIM, W. H.; JACKSON, K. H. D.; LEE, D.; CHANG, H.; CHAE, J.-H.; LEE, Y.-K.; KIM, J. H. Effect of atomic-layer-deposited TiO₂ on carbon-supported Ni catalysts for electrocatalytic glycerol in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, v. 83, p. 46-50, 2017.
- [140] KANSAL, K. S.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 412-417, 2008.
- [141] HASA, B.; KALAMARAS, E.; PAPAIONNOU, I. E.; VAKROS, J.; SYGELLOU, L.; KATSAOUNIS, A. Effects of TiO₂ loading on Pt-Ru catalysts during alcohol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, v. 179, p. 578-587, 2015.
- [142] ANTOLINI, E. Photo-assisted methanol oxidation on Pt-TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 237, p. 491-503, 2018.

- [143] SAHA, S.; RAJBONGSHI, M. B.; RAMANI, V.; VERMA, A. Titanium carbide: an emerging electrocatalyst for fuel cell and electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, p. 12801-12821, 2021.
- [144] FERREIRA, S. H.; FERREIRA, S. H.; DA SILVA, S. V. M.; DA ROCHA, C. G. M.; BARGIELA, P.; RANGEL, DO C. RANGEL, M.; EGUILUZ, B. I. K.; BANDA-S. R. G. Improved electrocatalytic activity of Pt supported onto Fe-doped TiO₂ toward ethanol oxidation in acid media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 245, p. 122753, 2020.
- [145] ALMEIDA, S. T.; PALMA, M. L.; LEONELLO, H. P.; MORAIS, C.; KOKOK, B.K.; DE ANDRADE, R. A. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 215, p. 53-62, 2012.
- [146] SPINACÉ, V. E.; NETO, O. A.; FRANCO, G. E.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, p. 648-654, 2004.
- [147] SANTIAGO, I. E.; CAMARA, A. G.; TICIANELLI, A. E. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3527-3534, 2003.
- [148] ZHAO, H.; ZHAO, S. T. Highly active carbon nanotube-supported Pd electrocatalyst for oxidation of formic acid prepared by attaching copper template method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 1391-1396, 2013.
- [149] BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, M. R. Nanoscopic metal particles: synthetic methods and potential applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 1, n. 10, p. 2455-2480, 2001.

- [150] FRANCO, G. E.; NETO, O. A.; SPINACÉ, V. E.; LINARDI, M.; MARTZ, N.; MAZUREK, M.; FUESS, H. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts obtained by colloidal and deposition methods for fuel cell applications. *Materials Research*, v. 8, n. 2, p. 117-120, 2005.
- [151] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006.
- [152] BEYHAN, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, M.-J.; NSPPORN, W. T.; KADIRGAN, F. Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönemann method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 6830-3841, 2013.
- [153] FRANCESCHINI, E. A.; LACCONI, G. I.; CORTI, H. R. Hydrogen evolution kinetics on Ni cathodes modified by spontaneous deposition of Ag or Cu. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, n. 3, p. 466-475, 2017.
- [154] SPINACÉ, V. E.; NETO, O. A.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, v. 129, p. 121-126, 2004.
- [155] BRANKOVIC, R. S.; WANG, X. J.; ADZIC, R.R. Pt submonolayers on Ru nanoparticles. A novel low Pt loading, high CO tolerance fuel cell electrocatalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 4, n. 12, p. 217-220, 2001.
- [156] CUI, Z.; LIU, C.; LIAO, J.; XING, W. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 7807-7811, 2008.

- [157] KIM, I.; BONG, S.; WOO, S.; MAHAJAN, K. R.; KIM, H. Highly active 40wt.% PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method. *Internacional Journal Hydrogen Energy*, v. 36, p. 1803-1812, 2011.
- [158] YANG, L.; KIMMEL, C. Y.; LU, Q.; CHEN, G. J. Effect of pretreatment atmosphere on the particle size and oxygen reduction activity of low-loading platinum impregnated titanium carbide powder electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, v. 287, p. 196-202, 2015.
- [159] WILDE, G. (Ed.). Nanostructured materials. Volume 1, 1^o Edição; *Elsevier*, 2009.
- [160] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- [161] ANTONIASSI, M. R.; SILVA, M. C. J.; NETO, O. A.; SPINACÉ, V. E. Synthesis of Pt+SnO₂/C electrocatalysts containing Pt nanoparticles with preferential (100) orientation for direct ethanol fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 218, p.91-100, 2017.
- [162] SARMA, S. L.; LIN, D. T.; TSAI, W.-Y.; CHEN, M. J.; HWANG, J. B. Carbon-support Pt-Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 139, p. 44-54, 2005.
- [163] DE OLIVEIRA, S. P. N.; TUSI, M. M.; BRANDALISE, M.; NETO, O. A.; SPINACÉ, V. E. Effects of solvent and concentration of borohydride for the preparation of PtRu/C electrocatalysts for direct methanol fuel cell anodes – a factorial design study. *Materials Science Forum*, v. 869, p.992-997, 2016.

- [164] SILVA, M. C. J.; DA SILVA, G. S.; DE SOUZA, B. F. B.; BUZZO, S. G.; SPINACÉ, V. E.; NETO, O. A.; ASSUMPÇÃO, T. M.H. M. PtAu/C electrocatalysts as anodes for direct ammonia fuel cell. ***Applied Catalysis A: General***, v. 490, p. 133-138, 2015.
- [165] SANTOS, L. C. M.; NANDENHA, J.; AYOUB, S. M. J.; ASSUMPÇÃO, T. M. H. M.; NETO, O. A. Methanol oxidation in acidic and alkaline electrolytes using PtRuIn/C electrocatalysts prepared by borohydride reduction process. ***Journal of Fuel Chemistry and Technology***, v. 46, p. 1462-1471, 2018.
- [166] NANDENHA, J.; FONTES, H. E.; PIASENTIN, M. R.; FONSECA, NETO, O. 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, N. 9, p. 1137-1145, 2018.
- [167] KIRKLAND, A. I.; HUTCHISON, J. L. ***Nanocharacterization***. 2 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2015.
- [168] RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; JR. ROSS, P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalysts for methanol oxidation. ***Journal of Catalysis***, v. 154, p. 98-106, 1995.
- [169] DEDAVID, A. B.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. ***Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras***. Porto Alegre, ed. EDIPUCRS, p. 1-60, 2007
- [170] ZHOU, J. W.; ZHOU, B.; LI, Z.W.; ZHOU, Q. S.; SUN, Q. G.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIAKARAS, P. Performance Comparison of Low-Temperature Direct Alcohol Fuel Cells with Different Anode Catalysts. ***Journal Power Sources***, v.126, n.1-2, p. 16-22, 2004.

- [171] ANTONIASSI, M. R. **Preparação de nanopartículas de platina com diferentes morfologias nos materiais Pt/C e PtSnOs/C para aplicação como ânodo de células a combustível em etanol direto**. 2017. 27-28 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- [172] LIANG, Z. X.; ZHAO, S. T.; XU, B. J.; ZHU, D. L. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media, *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 2203-2208, 2009.
- [173] NETO, O. A.; BRANDALISE, M.; DIAS, R. R.; AYOUB, S. M. J.; SILVA, C. A.; PENTEADO, C. J.; LINARDI, M.; SPINACÉ, V. E. The performance of Pt nanoparticles supported on $Sb_2O_5.SnO_2$, on carbon and on physical mixtures of $Sb_2O_5.SnO_2$ and carbon for ethanol electro-oxidation. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 35, p. 9177-9181, 2010.
- [174] BRANDALISE, Michele. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio**. 2010. 23-44 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- [175] SILVA, da G. S. **Estudo da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino utilizando eletrocatalisadores PtAulr/C e Pd Aulr/C preparados via redução por borohidreto de sódio**. 2017. 53-55p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- [176] RAMOS, D. E. C. **Síntese de eletrocatalisadores de PdRu/C pelo método de redução por borohidreto de sódio para eletrooxidação do etanol**

e elicerol em meio alcalino. 2020. 35 p. Dissertação (mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

[177] GARCIA, S. M. L.; RAJAK, S.; CHAIR, K.; GODOY, M. C.; SILVA, J. A.; GOMES, R. V. P.; SANCHES, A. E.; RAMOS, S. A.; SOUZA de B. F. R.; DUONG, A.; 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. 26, n. 5, p. 16003-16009, 2020.

[178] SANTOS, L. C. M.; NUNES, C. L.; SILVA, G. M.L .; RAMOS, S. A.; FONSECA, C. F.; DE SOUZA, B. F. R.; NETO, O. A. Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. **Energy Technology & Environmental Science**, v. 4, p. 11430-11434, 2019.

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

[180] GRDÉN, M.; CZERWINSKI, A. EQCM studies on Pd-Ni alloy oxidation in basic solution, **Journal Solid State Electrochem**, v. 12, p. 375-385, 2008.

[181] WALA, M. SIMKA, W. Effect of Anode on Electrochemical Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols – A Review. **Molecules**, v. 26, n. 8, p. 2144, 2021.

[182] GUO, J.; CHEN, R.; ZHU, C.-F.; SUN, G.-S.; VILLULLAS, M. H. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 602-611, 2018.

- [183] CAI, J.; HUANG, Y.; GUO, Y. Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium. ***Electrochimica Acta***, v. 99, p. 22-29, 2013.
- [184] ZHAO, X.; ZHANG, J.; WANG, L.; LIU, Z.; CHEN, W. Pd_xCu_{100-x} networks: an active and durable electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline medium. ***Journal of Materials Chemistry A***, v.2, n. 48, p. 20933, 2014.
- [185] MARTINEZ, U.; SEROV, A.; PADILLA, M.; ATANASSOV, P. Mechanistic Insight into Oxide-Promoted Palladium Catalysts for the Electro-Oxidation of Ethanol. ***ChemSusChem***, v. 7, n. 8, p. 2351-2357, 2014.
- [186] ZHIANI, M.; ROSTAMI, H.; MAJIDI, S.; KARAMI, K. Bis (dibenzylidene acetone) palladium (O) catalysts for glycerol oxidation in half cell and in alkaline direct glycerol fuel cell. ***International of Journal Hydrogen Energy***, v. 38, p. 5435-5441, 2013.
- [187] GUERRERO-P. M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR. The Canadian. ***Journal of Chemical Engineering***, v. 98, n. 1, p. 25-33, 2020.
- [188] CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. ***The Journal of Physical Chemistry C***, v. 116, n. 46, p. 24681-24689, 2012.
- [189] FONTES; E. H., DA SILVA; S. G.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O.; DE SOUZA, R. F. B. In situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium on PtRh/C electrocatalyst prepared by an alcohol reduction process. ***Electrocatalysis***, v. 7, n. 4, p. 297-304, 2016.
- [190] Nist Livro de Química na Web. Disponível em: <http://NIST Livro de Química na Web>. Acesso em 29 de julho de 2021.

- [191] GARCÍA-C. J.; MORAIS, C.; VANTE-ALONSO, N.; CABRERA, R. C. Probing ethanol oxidation mechanism with in-situ FTIR spectroscopy via photodeposited Pt nanoparticles onto titania. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 799, p. 228-234, 2017.
- [192] LAI, S. C.S; KLEIJN. F. E. S.; ÖZTÜRK, Z. T. F.; VELLINGA, R. van C. V.; KPNING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electrooxidation reaction. ***Catalysis Today***, v.154, n.1- 2, p. 92-104, 2010.
- [193] FONTES, H. E.; RAMOS, D. E. C.; OTTONI, A. C.; DE SOUZA, B. F. R.; ANTOLINI, E.; NETO, O. A. Glycerol dehydrogenation steps on Au/C surface in alkaline medium: An in-situ ATR-FTIR approach. ***Renewable Energy***, v. 167, p. 954-959, 2021.
- [194]] ZALINEEVA, A., BARANTON, S.; COUTANCESU, C. How do Bi-modified palladium nanoparticles work toward glycerol electrooxidation? An *in situ* FTIR study. ***Electrochimica Acta***, v. 176, p. 705-717, 2015.
- [195] NANDENHA, J.; NAGAHAMA, F. H. L.; YAMASHITA, Y. J.; FONTE, H. E.; AYOUB, S. M. J.; DE SOUZA, B. F. R. SONSECA, C. F.; NETO, O. A. Activation of Methane on PdZn/C Electrocatalysts in an Acidic Electrolyte at Low Temperatures. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 14, p. 10819-10834, 2019.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

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.