

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Karina Barrezzi

**O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados
de ouro e estudo da atividade eletroquímica da reação de oxidação
do glicerol**

Bauru
2015

KARINA BARREZZI

O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados de ouro e estudo da atividade eletroquímica da reação de oxidação do glicerol

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

Bauru

2015

Barrezzi, Karina.

O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados de ouro e estudo da atividade eletroquímica da reação de oxidação do glicerol / Karina Barrezzi, 2015

70 f.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Nanopartícula. 2. Ouro. 3. Eletro-oxidação. 4. Glicerol I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE KARINA BARREZZI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de fevereiro do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Sala 02 do Departamento de Matemática da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. JOELMA PEREZ do(a) Instituto de Química de São Carlos / USP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de KARINA BARREZZI, intitulada "O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados de ouro e estudo da atividade eletroquímica da reação de oxidação da glicerol". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO

Prof. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS




Prof. Dra. JOELMA PEREZ

KARINA BARREZZI

O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados de ouro e estudo da atividade eletroquímica da reação de oxidação do glicerol

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Data de aprovação:

Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo – UNESP

Prof. Dr. Dayse Iara dos Santos – UNESP

Prof. Dr. Joelma Perez – USP/IQ

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as reações de oxidação do glicerol, em meio alcalino (KOH), sobre a superfície dos materiais Au/C, AuSn/C e Au₂Bi/C, sintetizados por microemulsão, e AuSn/C e Au₂Bi/C, sintetizados por redução por poliol. A caracterização física dos materiais foi realizada por DRX e EDX. Pelos difratogramas obtidos, foi verificado que, através do método da microemulsão, ligas AuSn/C e Au₂Bi/C foram formadas, e que pelo método de redução por poliol ocorreu formação de cluster, constituído por Au e Sn, e de um material formado pela liga Au₂Bi/C e por Bi. A liga AuSn/C não apresentou variação significativa na composição atômica obtida por EDX em relação a razão atômica nominal, indicando que o método de microemulsão foi eficiente na preparação desse material. Já o cluster, apesar de ter tido reprodutibilidade nos diferentes pontos analisados, não apresentou a composição atômica esperada. Em relação aos materiais formados por Bi, estes não mostraram coerência nos resultados obtidos por EDX. A caracterização eletroquímica da superfície foi realizada por voltametria cíclica. O desempenho eletroquímico dos materiais frente ao processo eletro-oxidação do glicerol foi avaliado tanto por voltametria como por cronoamperometria. Todos os materiais apresentaram desempenho eletroquímico, porém a liga AuSn/C foi a que apresentou os melhores resultados devido a um efeito eletrônico e um possível efeito bifuncional.

Palavras-Chave: Nanopartículas, ouro, eletro-oxidação, glicerol.

ABSTRACT

In the present work, we studied the oxidation reaction of glycerol, in alkaline medium (KOH), on the surface of Au/C, AuSn/C e Au₂Bi/C materials, synthesized by microemulsion, and AuSn/C and Au₂Bi/C, by reduction of polyol. The physical characterization of materials was performed by XRD and EDX. By diffractograms obtained it was found that, by the microemulsion method, AuSn/C and Au₂Bi/C alloys have been formed, and by the polyol reduction method, occurred cluster formation consisting of Au and Sn, and a material formed by the Au₂Bi/C alloy and Bi. The AuSn/C alloy showed no significant variation in the atomic composition obtained by EDX in relation to the nominal atomic ratio, indicating that the microemulsion method was effective in preparing this material. However, the cluster, despite having reproducibility from various points analyzed did not show the expected atomic composition. In relation to the materials formed by Bi, these showed no coherence in the results obtained by EDX. The electrochemical characterization of the surface was accomplished by cyclic voltammetry. The electrochemical performance of the material against glycerol electrooxidation was assessed both by voltammetry and by chronoamperometry. All materials presented electrochemical performance, but the AuSn/C showed the best results, probably due to an electronic effect, and a possible bifunctional effect.

Keywords: Nanoparticles, gold, electro-oxidation, glycerol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema da reação geral de transesterificação

Figura 2 – Produtos que podem ser obtidos durante a reação de oxidação do glicerol

Figura 3 – Difratoogramas dos materiais sintetizados por microemulsão: **A** - Au/C, **B** – AuSn/C, **C** - Au₂Bi/C. Difratoogramas dos materiais sintetizados por redução por poliol: **D** e **E** – AuSn/C, **F** - Au₂Bi/C - linha preta contínua representa os perfis dos materiais sintetizados e linha azul e vermelha representa fichas cristalográficas.

Figura 4 – Perfil voltamétrico do material **A** – Au/C, das ligas **B** – AuSn/C e **C** – Au₂Bi/C, do **D** - cluster e do material **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, em solução eletrolítica de KOH 0,2 mol.L⁻¹. 50º ciclo, T = 25°C, v = 100 mV s⁻¹. A linha preta contínua representa o respectivo perfil voltamétrico. Varredura anódica (—▶) e varredura catódica (.....▶).

Figura 5 – Perfil voltamétrico do material **A** - Au/C, das ligas **B** - AuSn/C e **C** - Au₂Bi/C, do **D** - cluster e do material **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, obtidos na eletro-oxidação do glicerol 0,5 mol.L⁻¹, em solução eletrolítica de KOH 0,2 mol.L⁻¹, 50º ciclo, T = 25 °C, v = 20 mV s⁻¹. A linha preta contínua representa o respectivo perfil voltamétrico. Varredura anódica (—▶) e varredura catódica (.....▶).

Figura 6 – Obtenção dos potenciais iniciais de oxidação.

Figura 7 – Curvas cronoamperométricas obtidas nos potenciais 0,9V e 1,0V para **A** - Au/C; 1,17V e 1,20V para **B** - liga AuSn/C; 1,14V e 1,16V para **C** - liga Au₂Bi e **D** - cluster; 1,16V e 1,18V para **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol.

Figura 8 – Gráficos comparativos entre as curvas potenciodinâmicas (linha contínua) e estacionárias (quadrado azul) obtidas durante os ensaios de voltametria e cronoamperometria realizados na eletro-oxidação do glicerol 0,5 mol.L⁻¹, em KOH 0,2 mol.L⁻¹, sobre os eletrodos baseados no material **A** - Au/C, nas ligas **B** - AuSn/C e **C** - Au₂Bi/C, no **D** - cluster e no material **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, 25 °C, v = 20 mV s⁻¹.

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Tamanho médio dos cristalitos (nm) obtidos a partir da fórmula de Debye-Scherrer de acordo com o(s) pico(s) de difração correspondente(s) ao plano cristalográfico do Bi romboédrico: (012); e aos do Au: (111), (200), (220) e (311).

Tabela II – Parâmetros de rede (nm) calculados a partir dos picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos do Au (111), (200), (220) e (311).

Tabela III – Razões atômicas da liga AuSn/C e do cluster.

Tabela IV – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos perfis voltamétricos e cronoamperométricos de eletro-oxidação do glicerol sobre a superfície do material Au/C, das ligas AuSn/C e Au₂Bi/C, do cluster e do material Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol.

LISTA DE ABREVIATURAS

AEM-DGFC – Célula a Combustível de Glicerol Direto - Membrana de Troca Aniônica
ATR – Reflexão Total Atenuada
BET – Brunauer, Emmett e Teller
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DAFCs – Células a Combustível de Álcool Direto
DEMS – Espectrometria de Massa Eletroquímico Diferencial
DHA – Dihidroxiacetona
DRX – Difractometria de Raios-X
EDX – Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X
EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FESEM – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
FTIR – Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
ICP-OES – Plasma de Acoplamento Indutivo-Espectrômetro de Emissão Óptica
IRRAS – Espectroscopia de Absorção e Reflexão no Infravermelho
RBS – Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford
MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NHE – Eletrodo de Hidrogênio Normal
PVP – Polivinilpirrolidona
TEG – Tetraetilenoglicol
TGA – Análise Termogravimétrica
XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X
XANES – Estrutura Fina de Adsorção de Raio-X Estendido

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	10
2.1 Eletro-oxidação do glicerol.....	10
3. Objetivos	25
4. Experimental	26
4.1 Síntese das nanopartículas das ligas metálicas.....	26
4.2 Síntese das Nanopartículas Intermetálicas Ordenadas.....	27
4.3 Preparação do Eletrodo de Trabalho	28
4.4 Caracterização Física	29
4.4.1 Difractometria de Raios-X.....	29
4.4.2 Análise por Energia Dispersiva de Raios-X	29
4.5 Caracterização eletroquímica da superfície.....	29
4.6 Avaliação do desempenho eletroquímico.....	30
5. Resultados e Discussão.....	31
5.1 Caracterização por Difractometria de Raios X	31
5.2 Análise por Energia Dispersiva de Raios-X	36
5.3 Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica.....	37
5.5 Cronoamperometria.....	46
6. Conclusões	50
REFERÊNCIAS.....	52

1. Introdução

Desde o ano de 2008, o biodiesel está presente nas estradas do nosso país, pois, desde então, veículos de carga e de grande porte são movidos pela mistura deste biocombustível com o usual diesel de petróleo. Inicialmente, o percentual de biodiesel adicionado equivalia a 2%, mas no ano 2010 atingiu uma obrigatoriedade de 5% (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP, 2005; VASCONCELOS, 2012), taxa que se manteve até o mês Junho de 2014. Atualmente, a taxa obrigatória equivale a 7% (MATOSO, 2014), com projeção gradual de até 40% para o ano 2035 (<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo por ser um país favorecido por aspectos como: grande extensão territorial de capacidade agrícola e agropecuária, localização em região tropical, disponibilidade hídrica, chuvas que ocorrem com regularidade e grande diversidade de espécies vegetais, como soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP, 2005; VASCONCELOS, 2012; MATOSO, 2014; <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>). Em 2014, até o final do mês de Novembro, a produção acumulada desse biocombustível alcançou 3,07 bilhões de litros, um crescimento de quase 10% em relação ao mesmo período de 2013 (2,8 bilhões de litros) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS, 2014). Em adição, projeta-se que no ano 2020 a quantidade total de biodiesel produzido será equivalente à 14,3 bilhões de litros (VASCONCELOS, 2012).

A vantagem do biodiesel em relação aos combustíveis derivados de petróleo é o fato desse ser renovável e menos poluente, já que sua produção se dá a partir de óleos vegetais e gorduras animais (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, 2005). Através da técnica de transesterificação, esses triglicerídeos reagem, na presença de um catalisador, com álcoois de cadeia curta, formando como produto o biodiesel e como subproduto o glicerol (DEMIRBAS, 2008; GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; MEHER, SAGAR e NAIK, 2006), como é mostrado na Figura 1.

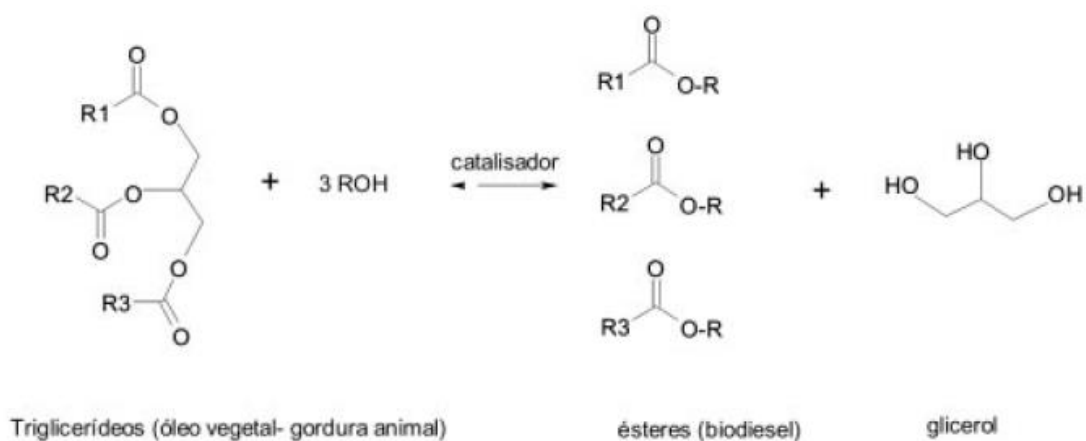


Figura 1 - Esquema da reação geral de transesterificação (RIVALDI et. al.,2007).

Apesar dos aspectos positivos, há uma consequência não desejável que surge durante a produção desse biocombustível: a grande quantidade de glicerol também formado (VASCONCELOS, 2012; GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; RIVALDI et. al., 2007; <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>). A cada tonelada de biodiesel produzido, são disponibilizados 100 quilos de glicerol, ou seja, a proporção é equivalente a 10% (VASCONCELOS, 2012; <http://www.biodiesels.com.br/glicerina-biocombustiveis-e-bioproductos>). Sendo assim, considerando-se a produção total de biodiesel em 2013, foram obtidos

aproximadamente 290 milhões de litros desse subproduto e, até o final 2020, este volume poderá alcançar 1,43 bilhões de litros (VASCONCELOS, 2012).

Mesmo o glicerol tendo muitas aplicações conhecidas, como nas indústrias de cosméticos, alimentos e química fina, ter serventia na geração de energia calorífica para o setor industrial através da queima em fornos e caldeiras, e ser exportado para outros países, a produção ainda é maior do que a demanda, o que acaba ocasionando a geração de resíduo (VASCONCELOS, 2012; <http://www.biodiesels.com.br/glicerina-biocombustiveis-e-bioproductos>). Quando esse adicional é descartado de forma errada, como em rios ou através da queima inadequada, problemas ambientais são gerados, tais como, a dizimação de espécies aquáticas e liberação para a atmosfera da acroleína, substância suspeita de ser carcinogênica (<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>). Dessa forma, torna-se perceptível a necessidade de se buscar novas aplicações para este produto (VASCONCELOS, 2012; www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm; FAIRBANKS, 2009).

O glicerol é uma molécula orgânica pertencente à família dos álcoois, cuja estrutura possui grupos hidroxila (-OH) primário e secundário. Através da oxidação desses grupos, é possível obter uma variedade de produtos químicos (Figura 2) de interesse comercial (DEMIREL et. al., 2007; DEMIREL-GULEN, LUCAS e CLAUS, 2005; CARRETTIN et. al., 2004; CARRETTIN et. al., 2002; LIANG, 2009) que, quando sintetizados por vias tradicionais, podem ter um alto custo de produção (BIANCHI et. al., 2005).

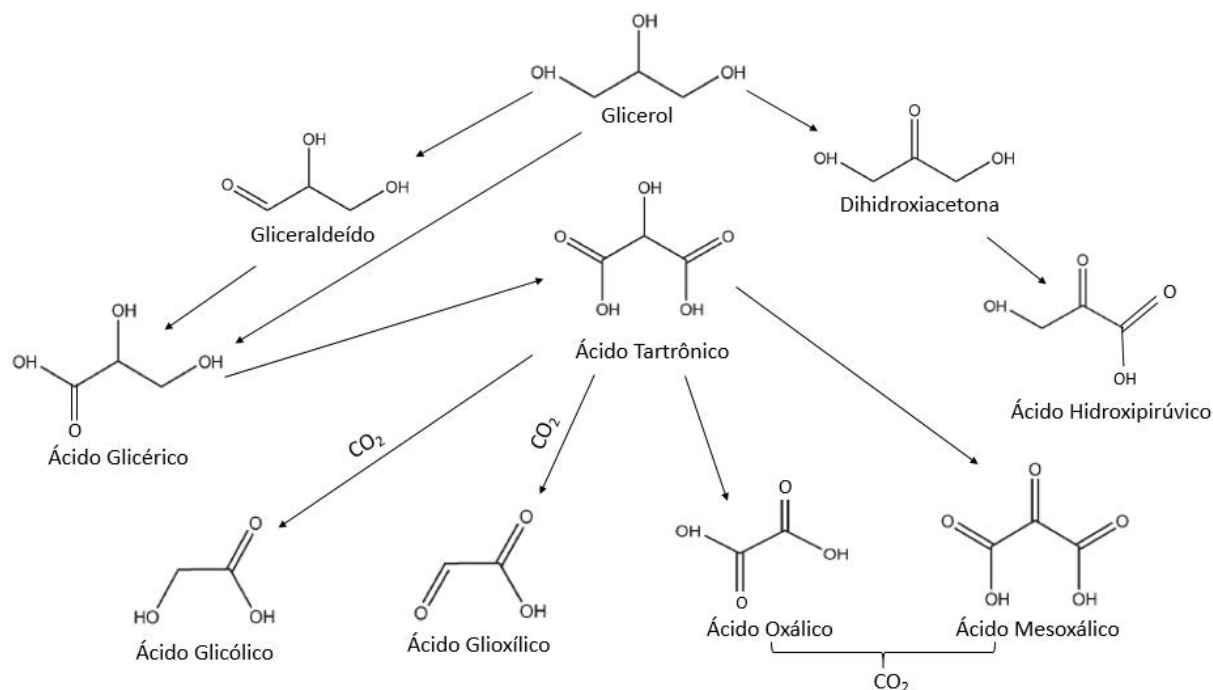


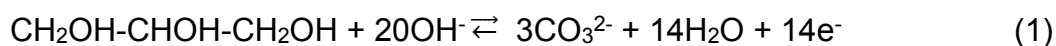
Figura 2 – Produtos que podem ser obtidos durante a reação de oxidação do glicerol (BEHR et. al., 2008)

Muitos desses produtos são amplamente utilizados em indústrias farmacêuticas e de cosméticos. Por exemplo, a dihidroxiacetona pode ser utilizada como ingrediente ativo em cremes de bronzamento (RODRIGUES, 2008), o ácido glicólico como agente de descamação (peeling) e emoliente da pele (NARDIN e GUTERRES, 1999; HENRIQUES et. al., 2007), o ácido glicérico no tratamento de problemas cutâneos (BEHR et. al., 2008), o ácido glioxílico, em produtos de cosméticos, como tamponante e regulador de pH (ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2014), o ácido tartrônico como agente potencializador para a absorção do antibiótico tetraciclina no sangue e também para a eliminação de oxigênio dissolvido em água alcalina (BEHR, 2008). Além disso há a possibilidade de converter alguns dos ácidos apresentados em produtos de interesse comercial, como por exemplo, o glicérico, tartrônico e mesoxálico que podem ser convertidos em polímeros biodegradáveis ou emulsificantes (BEHR, 2008).

A desidratação do glicerol também é de grande interesse, pois através desse processo é possível obter a acroleína, substância já citada anteriormente como nociva, mas que é um importante intermediário para a produção do ácido acrílico. Este ácido é muito utilizado na produção de polímeros absorventes, que possuem aplicações na fabricação de fraldas descartáveis, tintas, adesivos, entre outros. Fora isso, a acroleína também tem aplicação na produção da metionina, aminoácido utilizado na indústria de alimentos (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009; UMPIERRE e MACHADO, 2011).

Os produtos químicos formados em maior ou menor quantidade na oxidação do glicerol dependerão do catalisador e da condição de reação presente, que determinarão a via de oxidação do composto e consequente formação de intermediários e produtos distintos (DEMIREL et. al., 2007; DEMIREL-GULEN, LUCAS e CLAUS, 2005; CARRETTIN et. al., 2004; CARRETTIN et. al., 2002; LIANG et. al., 2009). Por exemplo, os catalisadores de ouro suportados em carbono (Au/C) têm mostrado atividade na oxidação desse álcool, e dependendo de fatores como meio reacional, tipo de suporte, tamanho da partícula, tempo de reação e introdução de um segundo metal, é possível ter uma maior ou melhor seletividade de produtos como ácido glicérico, ácido glicólico ou dihidroxiacetona (DEMIREL et. al., 2007; DEMIREL-GULEN, LUCAS e CLAUS, 2005; CARRETTIN et. al., 2004; CARRETTIN et. al., 2002; KETCHIE et. al., 2007; SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010).

A geração de energia através da eletro-oxidação desse triálcool também é possível. Uma única molécula de glicerol, se oxidada de forma completa, consegue fornecer um total de 14 elétrons (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010), conforme é apresentado na equação (1).



Para alcançar esse ideal, é necessário que o processo prossiga diretamente até a formação de CO_2 e H_2O , porém, na realidade, isso não ocorre. O motivo, é a capacidade limitada dos catalisadores em romper as ligações entre os carbonos (C-C) pertencentes ao glicerol, provocando, assim, reações paralelas com formação de produtos intermediários, que podem se adsorver na superfície do catalisador em potenciais mais positivos e ocasionar o envenenamento do mesmo. Como consequência, um menor rendimento energético será alcançado (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011; JEFFERY e CAMARA, 2010). Para melhor compreensão, podemos concluir o processo de eletro-oxidação dos álcoois através das seguintes etapas: adsorção do álcool na superfície do eletrocatalisador, quebra das ligações inter-atômicas, reação entre as espécies oxigenadas e fragmentos do álcool e processo de dessorção (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011).

Como a eficiência elétrica no processo de eletro-oxidação depende do eletrocatalisador e do meio reacional utilizado, é interessante o desenvolvimento e estudo de novos materiais, que, ao mesmo tempo, tenham um menor custo, sejam menos suscetíveis ao envenenamento e que possam formar com maior seletividade os produtos desejáveis. Por esse caminho, o uso do glicerol em células a combustível também se torna possível futuramente, o que é muito favorável, já que as mesmas são de grande interesse na geração de energia limpa e renovável, além de terem aplicações em sistemas estacionários em lugares de difícil acesso.

Apesar das características mecânicas de catálise por ouro (Au) não serem ainda bem compreendidas e necessitarem de investigações mais profundas, nanopartículas de Au têm sido bastante estudadas no campo da eletrocatalise (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010; DANIEL e ASTRUC, 2014; GUO e

WANG, 2007; YAN et. al., 2011; CHEN et. al., 2011; YU et. al., 2011; MOUGENOT et. al., 2008) e na oxidação catalítica de álcoois (DEMIREL et. al., 2007; DEMIREL-GULEN, LUCAS e CLAUS, 2005; CARRETTIN et. al., 2004; CARRETTIN et. al.; 2002; LIANG et. al., 2009; BIANCHI et. al., 2005; BEHR et. al., 2008; RODRIGUES, 2008; KETCHIE et. al., 2007; CONTE et. al., 2009; KIM et. al., 2009; BORONAT et. al., 2011) devido ao bom desempenho mostrado. De forma geral, nanopartículas metálicas podem formar eletrocatalisadores ativos devido à dimensão em que se encontram, pois, quando esta é atingida, propriedades físicas são alteradas graças a efeitos quânticos conferidos ao mesmo, que podem proporcionar melhor eficiência ao material. Além disso, a área superficial, onde ocorre as reações de oxidação, é maior quando comparada com a do material na forma de bulk, o que proporciona um melhor desempenho durante a reação (YAN e ZHANG, 2011).

Para se controlar e aprimorar as propriedades dos metais nanoparticulados, é possível a adição de um segundo metal (DEMIREL-GULEN, LUCAS e CLAUS, 2005). Estudos têm mostrado que ligas bimetálicas, por exemplo, podem ter vantagens ou melhores desempenhos nas reações catalíticas do que aqueles constituídos por apenas um metal (BIANCHI, 2005; SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010; MOUGENOT et. al., 2008, MOUGENOT et. al., 2011). Esse melhor desempenho pode ser atribuído i) ao efeito eletrônico, que é ocasionado pela modificação das propriedades eletrônicas dos metais presentes ii) ao efeito geométrico, que ocorre devido ao arranjo dos dois metais na superfície das nanopartículas (MOUGENOT et. al., 2008) e iii) ao efeito bifuncional, no qual pode ocorrer o desbloqueio da superfície do metal por espécies hidroxiladas, permitindo a continuidade da reação devido a formação de espécies carboxiladas (MOUGENOT et. al., 2011).

Há também muitos estudos no campo da eletrocatalise com diferentes tipos de compostos intermetálicos ordenados (CASADO-RIVERA et. al., 2004; CASADO-RIVERA et. al., 2003; MAKSIMUK et. al., 2007; ZHANG e XIA, 2006; INNOCENTE e ANGELO, 2006; FENG et. al., 2010; PINTO et. al. 2008; SILVA e ANGELO, 2010), porém são raros ou inexistentes estudos que envolvam o Au. De forma geral, esses compostos são formados por dois ou mais metais e possuem propriedades físicas e mecânicas específicas. Diferentemente das ligas bimetálicas, cuja estrutura é semelhante à do metal solvente, estes possuem estrutura cristalina diferente das dos metais constituintes, sendo determinada pela força e caráter da ligação entre os átomos e por uma característica configuração eletrônica (SAUTHOFF, 1995). Ao contrário das ligas, que têm os sítios ativos distribuídos aleatoriamente, os sistemas intermetálicos ordenados são arranjados ordenadamente, como o próprio nome diz, de forma que a geometria local permanece sempre a mesma, e conseqüentemente, a atividade também.

Para que os sítios ativos de um metal nobre, como por exemplo os do Au, sejam menos susceptíveis à contaminação por intermediários, uma combinação com um metal de transição pode ser efetivada, tanto para as ligas bimetálicas como para os compostos intermetálicos. A presença de um metal de transição pode gerar um efeito eletrônico devido ao esvaziamento ou preenchimento da banda d do metal nobre, e juntamente com o efeito geométrico, caracterizado por ocasionar um distanciamento maior entre átomos iguais, a ligação de produtos intermediários à superfície do catalisador pode ser enfraquecida (LIMA e GONZALEZ, 2008; FRELINK, VISSCHER, VAN VEEN, 1995; MOUGENOT et. al., 2008]. Além disso, um efeito bifuncional também pode ocorrer, pois os metais de transição são oxofílicos e conseqüentemente um maior número de espécies oxigenadas podem ser adsorvidas no mesmo. Dessa

forma, essas espécies podem reagir com os intermediários adsorvidos no metal nobre, desvenenando os sítios ativos e permitindo que a reação de oxidação prossiga de forma mais eficaz (MOUGENOT et. al., 2011).

O contexto apresentado nesse trabalho torna clara a possibilidade e importância de se desenvolver e estudar diferentes materiais nanoestruturados capazes de abrir novos caminhos para o uso do glicerol, de forma que, futuramente, o mesmo possa ser utilizado na geração de energia elétrica em sistemas reais, como no abastecimento de células a combustível e/ou na obtenção, seletiva e eficaz, de produtos de interesse para o setor industrial. Sendo assim, propõem-se neste trabalho o estudo da eletro-oxidação do glicerol sobre a superfície de ligas bimetálicas AuSn/C e Au₂Bi/C, e dos compostos intermetálicos ordenados AuSn/C e Au₂Bi/C, preparados, respectivamente, pelo método da microemulsão e redução por poliol.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Eletro-oxidação do glicerol

Venancio, Napporn e Motheo (VENANCIO, NAPPORN e MOTHEO, 2002) estudaram a eletro-oxidação do glicerol (0,1 mol. L⁻¹) em solução de HClO₄ (0,1 mol. L⁻¹) sobre micropartículas de Pt dispersas em matrizes de polianilina (Pani) e analisaram o efeito das morfologias nas características eletrocatalíticas da reação. Os filmes de Pani foram preparados por eletrossíntese potencioestática em substratos de Au e Carbono Vítreo (CV). A eletro-oxidação foi investigada através da técnica de voltametria cíclica. Os autores observaram que, com o aumento da carga de Pt nas matrizes poliméricas, a densidade de corrente durante o processo de oxidação aumentou e que a densidade de corrente máxima foi maior do que a observada em um eletrodo de Pt maciço. Além disso, as densidades de corrente obtidas pelo eletrodo de Au/Pani-Pt foram aproximadamente 30% maiores do que para CV/Pani-Pt. Essas diferenças indicam se relacionar com o tamanho e distribuição das partículas de Pt no interior das matrizes poliméricas, provavelmente devido às características morfológicas das matrizes de polianilina. Assim, os autores concluíram que a natureza da molécula e a difusão das moléculas nas estruturas tridimensionais das matrizes poliméricas desempenham um papel importante na especificidade catalítica das micropartículas de Pt distribuídas nessas estruturas poliméricas.

Grace e Pandian (GRACE e PANDIAN, 2006) realizaram um estudo comparativo na interação do glicerol utilizando polianilina suportada em nanopartículas de Pt, nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd e Ru dopado em nanopartículas de Pt-Pd fabricados em eletrodos de óxido de índio. Os autores observaram uma melhoria da atividade eletrocatalítica em Pt através da modificação desta com outros metais. A adição de nanopartículas de Ru em Pt-Pd fez com que o

envenenamento se tornasse menos significativo no eletrodo. Também foi estudado o efeito da concentração de glicerol sobre a corrente de oxidação. Os resultados mostraram que nanopartículas incorporadas em filmes poliméricos podem melhorar a eficiência eletrocatalítica na oxidação deste álcool. Também foi observado um aumento da corrente de oxidação em concentrações maiores de glicerol, sendo $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ a concentração ideal para todos os três eletrodos de polianilina modificados. Os autores concluíram que a presença de Pd e Ru proporcionou um eletrocatalisador eficiente na oxidação do glicerol e que nanopartículas favorecem mais a estabilidade do segundo metal na liga do que na forma de bulk.

Xu e colaboradores (XU et. al., 2008) estudaram catalisadores de Pd/C e Pt/C na eletro-oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, todos na concentração $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, e a influência do uso dos óxidos CeO_2 , NiO , Co_3O_4 e Mn_3O_4 junto ao catalisador de Pd/C nas reações de eletro-oxidação de tais álcoois em meio alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). As caracterizações das amostras foram feitas por Difração de Raio-X (DRX) e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão). Os resultados obtidos por voltametria cíclica mostraram que o Pd/C teve menor atividade e maior estabilidade para o glicerol do que a Pt/C e, que para o metanol, etilenoglicol e glicerol, o Pd- Co_3O_4 (2:1, w:w)/C teve maior atividade. Porém, o Pd- Mn_3O_4 /C foi o que mostrou melhor estabilidade entre os demais óxidos promovidos por Pd/C durante as eletro-oxidações.

Su e colaboradores (SU et. al., 2009) estudaram nanofibras de dióxido de Pd e Ti, fabricadas por deposição espontânea de Pd na superfície de nanofibras de TiO_2 , na eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino em diversas concentrações. As caracterizações das amostras foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

(EDX) e Difração de Raio-X (DRX). Através da técnica de voltametria cíclica, os autores verificaram que as nanofibras de Pd/TiO₂ foram eficientes no processo de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino. Além disso, observaram que quando a solução de KOH é mais concentrada, o potencial de pico ocorre em um potencial mais negativo e a densidade de corrente aumenta, isso devido a maior disponibilidade de grupos OH⁻ em solução. A concentração de glicerol também mostrou influenciar no processo de eletro-oxidação. O aumento da corrente de oxidação ocorreu até a concentração de glicerol atingir 0,5 mol. L⁻¹, e apresentou decaimento em concentração superior. Essa diminuição da densidade de corrente foi atribuída ao bloqueio dos sítios ativos do Pd por glicerol, que podem impedir a adsorção dos grupos OH⁻ na superfície do material.

Simões, Baranton e Coutanceau (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010) estudaram a atividade e seletividade de nanocatalisadores baseados em ligas de Pd com Au e Ni, todos suportados em carbono, na eletro-oxidação do glicerol (0,1 mol.L⁻¹) em meio básico (NaOH 1,0 mol.L⁻¹) para uma possível aplicação em células a combustível alcalinas e para a obtenção de produtos químicos de interesse. Por meio de métodos eletroquímicos e medidas de espectroscopia no infravermelho *in situ*, o comportamento eletrocatalítico e a seletividade durante a oxidação foram determinados. Os autores observaram que em catalisadores à base de Pd, a oxidação do glicerol leva à formação de íons glicerato, tartrônato e mesoxálato, identificados pela banda de absorção típica (1575 cm⁻¹). Catalisadores baseados em Pd mostraram atividade na eletro-oxidação do glicerol próxima à do catalisador de Pt/C, e a substituição de 50% dos átomos de Pd pelos de Ni ocasionou um aumento na atividade e um menor custo do catalisador. Por meio das medidas eletrocatalíticas e de IRS *in*

situ, os autores concluíram que tanto o mecanismo quanto o produto da oxidação depende da composição e da estrutura do catalisador, além do potencial aplicado.

Know e Kopper (KNOW e KOPPER, 2010) estudaram a eletro-oxidação do glicerol ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) usando eletrodos policristalinos de Pt e Au em meio alcalino ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). A técnica de voltametria combinada com uma técnica cromatográfica por coleta de amostra on-line e análise de produto num sistema de CLAE off-line (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), foi utilizada para monitorar quais produtos seriam formados durante a reação de oxidação desse álcool. Os autores observaram que a corrente de oxidação é maior em eletrodos de Au, tornando-o um catalisador mais ativo na oxidação do glicerol em meio básico do que o de Pt. Os produtos da oxidação do glicerol em Au foram o ácido glicérico (produto primário), ácido glicólico e ácido fórmico (produtos secundários) e os produtos obtidos através da Pt foram os mesmos, porém com formação de ácido oxálico. No Au, o produto primário surge no potencial 0,6V e aumenta até 1,45V e os produtos secundários surgem próximos do potencial 0,8V. Na Pt o produto primário aparece a partir de 0,35V com aumento de concentração até 0,8V e os secundários surgem a partir de 0,4V. O estudo realizado nesse trabalho, possibilitou aos autores a constatação da relação entre a corrente obtida e a concentração dos produtos da reação de oxidação do glicerol através dos eletrodos utilizados em meio alcalino, além de proporcionar uma visão sobre os diferentes mecanismos de oxidação desse combustível.

Gomes e Tremiliosi-Filho (GOMES e TREMILOSI-FILHO, 2011) estudaram a eletro-oxidação do glicerol ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$) em superfícies policristalinas de Pt e Au, em meio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e meio alcalino ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). As técnicas de voltametria e de FTIR (Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier) *in situ* foram utilizadas nas análises. Para o Au, em meio alcalino, os autores

observaram a oxidação inicial em 0,65V, a corrente de pico em 1,4V e densidade máxima de corrente de aproximadamente 14 mA cm⁻². Em meio ácido, a atividade catalítica do Au foi muito baixa. Para o eletrodo de Pt, em meio alcalino, a oxidação inicial foi em 0,5V, a corrente de pico em 0,95V e densidade máxima de corrente de aproximadamente 8 mA cm⁻². Já em meio ácido, a oxidação inicial foi próxima de 0,5V, com dois picos aparecendo em 0,75 e 0,8V, e as densidades de corrente faradaicas foram mais baixas do que aquelas obtidas em meio alcalino. A reação sobre Pt em meio ácido e em meio alcalino, conduziu à formação de ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido fórmico, além de dióxido de carbono. A reação sobre Au em meio ácido, conduziu à formação de ácido tartrônico, ácido fórmico e dióxido de carbono, e em meio alcalino a reação levou à formação de ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glioxílico e também dióxido de carbono. Evidências mostraram a formação de dihidroxiacetona durante o processo de eletro-oxidação do glicerol no Au em meio alcalino. Os autores concluíram que o Au em meio alcalino é mais ativo do que em meio ácido, que a seletividade de reação é dependente do pH da solução e que a Pt em meio alcalino é mais ativa do que em meio ácido, mas menos ativa do que o Au em meio alcalino (em sobrepotenciais elevados).

Schnaidt e colaboradores (SCHNAIDT et. al., 2011) estudaram o mecanismo e a cinética da adsorção/oxidação do glicerol sobre um eletrodo de filme fino de Pt. Para isso, um arranjo combinado espectro-eletroquímico DEMS/ATR - FTIR (Espectrometria de Massa Eletroquímico Diferencial/Reflexão Total Atenuada - FTIR) foi utilizado, pois este permite realizar simultaneamente medidas eletroquímicas em condições de transporte de massa bem definida, acompanhar o desenvolvimento de espécies adsorvidas por medições de FTIR *in situ* em uma configuração de ATR, e detectar produtos de reação voláteis por DEMS on-line. Os autores observaram que

(i) a adsorção do glicerol foi inibida em potenciais de 0,1V; (ii) em potenciais mais elevados (0,2-0,6V) ocorreu rápida formação de CO adsorvido, que bloqueou os sítios de Pt; (iii) para potenciais acima de 0,5V a formação de CO₂ pode ser detectada por oxidação potenciodinâmica e potenciostática; (iv) o ácido glicérico também pode ser identificado entre 0,6 e 0,9V através da detecção de glicerato adsorvido; (v) ocorreu formação de ligações lineares e múltiplas de CO adsorvido (CO_{ad}) em potenciais entre 0,06 e 0,7V, e de espécies adsorvidas de glicerato e glicerol, e (vi) a formação de CO_{ad} foi detectado na adsorção de ácido glicérico.

Kim e colaboradores (KIM et. al., 2011) estudaram o catalisador de PtRuSn suportado em C na eletro-oxidação do etilenoglicol 2,0 mols.L⁻¹ e glicerol 2,0 mols.L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹). O catalisador foi preparado na razão atômica de 05:04:01 (Pt: Ru: Sn) pelo método coloidal combinado com um processo de liofilização em temperatura ambiente. As caracterizações do material foram feitas por DRX, MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), EDX, TGA (Análise Termogravimétrica), XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X) e XANES (Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendido). As análises indicaram que o catalisador PtRuSn teve modificações nas fases em comparação com as dos catalisadores de Pt e PtRu em relação as características estruturais e eletrônicas, como mudança no parâmetro de rede e modificação eletrônica nos estados de banda d vazios dos átomos de Pt. A consequência disso, foi o melhoramento das atividades eletrocatalíticas nas oxidações do etilenoglicol e glicerol, resultando em maior corrente de pico e menor potencia inicial. Além disso, a incorporação dos elementos Ru e Sn para formação do catalisador PtRuSn/C evitou o envenenamento dos sítios ativos da Pt. Sendo assim, os autores concluíram que há possibilidade de se alcançar uma

melhor atividade eletrocatalítica e estabilidade com o uso deste ternário na eletro-oxidação desses álcoois.

Simões, Baranton e Coutanceau (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2011) estudaram a atividade eletrocatalítica e seletividade de nanocatalisadores de Pd e Pt suportados em carbono e modificados por Bi na oxidação do glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio alcalino ($\text{NaOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Este estudo foi realizado em função da composição do catalisador e do potencial do eletrodo. Os catalisadores foram sintetizados por uma via coloidal e caracterizados por métodos físicos e físico-químicos (MET, DRX, XPS, ICP-OES (Plasma de Acoplamento Indutivo – Espectrômetro de Emissão Óptica), TGA, e Voltametria Cíclica). Uma análise qualitativa dos produtos obtidos foi realizada através do CLAE. Experimentos de cronoamperometria combinados com medidas de CLAE, mostraram que em baixos potenciais os produtos principais da reação foram glicerato, dihidroxiacetona e tartrônato, e que com o aumento do potencial do eletrodo houve formação de mesoxalato. No potencial $0,8\text{V}$ vs ERH (Eletrodo Reversível de Hidrogênio), oxalato e formato foram detectados. Os autores concluíram que a presença de Bi aumentou a atividade catalítica e que o potencial de oxidação inicial do glicerol foi menor na Pt/C do que em Pd/C, porém, no catalisador de $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ a atividade foi a mesma do que na Pt/C. Além disso que, através da substituição da metade dos átomos de Pt pelos de Pd no $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, a mesma atividade catalítica da $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ foi alcançada e que o mecanismo de eletro-oxidação foi independente do catalisador utilizado, mas dependente do potencial do eletrodo.

Mougenot e colaboradores (MOUGENOT et. al., 2011) realizaram a deposição por plasma dos átomos metálicos Au e Pd permitindo que fossem obtidos os depósitos de $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$, $\text{Pd}_{0,35}\text{Au}_{0,3}\text{Pd}_{0,35}$ e $\text{Au}_{0,15}\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,15}$ alternados para a eletro-oxidação do

glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio básico NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. A atividade para a eletro-oxidação do glicerol foi caracterizada por voltametria cíclica e a composição atômica e cargas metálicas foram avaliadas por EDX e RBS (Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford). A microestrutura dos catalisadores e a composição das superfícies foram determinadas por métodos eletroquímicos e comparados com os dados obtidos com Pd/C, Au/C e Pd_{0,7}Au_{0,3}/C, preparados através de microemulsão. Pelos resultados, os autores constataram que devido à estrutura do eletrodo e à composição da superfície, o material PdAu, sintetizado através da deposição por plasma, foi mais ativo do que aquele feito por microemulsão, que a modificação de Au por Pd aumentou a atividade catalítica, que a composição da liga de superfície PdAu não teve nenhum efeito importante na atividade catalítica, mas que os sítios de ouro não ligados sobre a superfície do material aumentaram a atividade. Por fim, que o mecanismo parece não envolver adsorção do glicerol na superfície de Pd e formação de espécies hidroxilas na superfície do Au, levando a uma melhor atividade catalítica por meio do mecanismo bifuncional.

Xie e colaboradores (XIE et. al., 2011) compararam a atividade de eletro-oxidação de álcoois (etanol, isopropanol, etilenoglicol, n-propanol, glicerol e metanol) nas mesmas concentrações (1 mol.L^{-1}), em eletrodos de Pt e Pd em meio básico (KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). O etanol, n-propanol, isopropanol, etilenoglicol e glicerol mostraram ser oxidados eletroquimicamente de forma mais fácil do que o metanol em ambos os eletrodos estudados. A ordem de oxidação para a eletro-oxidação do álcool no eletrodo de Pt foi isopropanol > etanol > glicerol > etilenoglicol > n-propanol > metanol e que para o eletrodo de Pd foi isopropanol > etanol > n-propanol > glicerol > etilenoglicol > metanol. Os autores verificaram que o isopropanol e o etanol foram mais facilmente oxidados eletroquimicamente do que os demais álcoois. O metanol

apresentou boa atividade de eletro-oxidação sobre o eletrodo Pt, porém mostrou uma atividade muito ruim sobre o eletrodo de Pd. O etilenoglicol e o glicerol mostraram uma melhor atividade de eletro-oxidação sobre o eletrodo de Pt do que sobre o de Pd. Já o n-propanol mostrou uma atividade mais elevada no eletrodo de Pd do que no de Pt.

Fernández, Martins e Camara (FERNÁNDEZ, MARTINS e CAMAR, 2012) estudaram a eletro-oxidação do glicerol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) em meio ácido (HClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) por nanomateriais (nanopartículas de Pt suportadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas) projetados para o uso em células a combustível de membrana de troca de prótons. Técnicas de voltametria cíclica e FTIR in situ foram usadas para o estudo da eletro-oxidação desse álcool. Os autores observaram que em baixos potenciais o glicerol produziu CO adsorvido, gliceraldeído e ácido glicérico, em potenciais intermediários a formação de espécies mais oxidadas em ácido tartrônico foi favorecida e em potenciais acima de $1,1\text{V}$ o CO_2 parece ter sido formado.

Habibi e Razmi (HABIBI e RAZMI, 2012) estudaram a eletro-oxidação do glicerol ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) em meio alcalino (NaOH $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre eletrodos cerâmicos de carbono (CCE) modificados por nanopartículas de Au, Pd e Pt. Foram utilizadas as seguintes técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Análises de MEV e DRX também foram utilizadas para caracterização física dos eletrocatalisadores. Os parâmetros cinéticos da oxidação do glicerol, tais como o coeficiente de Tafel e a energia de ativação, foram determinados nos eletrodos modificados. Através da técnica de voltametria cíclica, os autores verificaram que o material Pt/CCE teve um potencial inicial de oxidação mais negativo do que os demais materiais. As técnicas de cronoamperometria e a cronopotenciometria mostraram que o Au/CCE apresentou notável atividade eletrocatalítica para a oxidação do glicerol.

Porém, as análises das curvas de Tafel, indicaram que o Pd/CCE teve uma cinética maior em relação aos outros dois eletrodos neste processo de oxidação. Além disso, o efeito da concentração de NaOH no eletrodo de Pd/CCE mostrou que a reação de oxidação desse triálcool é altamente dependente do pH da solução. Os menores valores de energia de ativação obtidos foram: 16,6, 14,3 e 11,2 KJ.mol⁻¹ para eletrodos cerâmicos de carbono modificados por Pt, Pd e Au, respectivamente. A morfologia da superfície do CCE teve melhor estabilidade de performance do que a Pt/CCE. Por outro lado, a análise de EIS indicou que o Pd/CCE apresentou melhor tolerância ao envenenamento do que os outros dois eletrodos.

Zhang, Xin e Li (ZHANG, XIN e LI, 2012) sintetizaram catalizadores de Au (Au-Nanopartículas) suportados em carbono com tamanho médio de 3,5nm e distribuição de tamanho de 2 - 6nm por um método de nanocápsulas. A área de superfície eletroquímica do catalisador de Au/C foi estudada por voltametria cíclica em solução de KOH (1 mol.L⁻¹). A atividade de eletro-oxidação do glicerol foi investigada em solução de KOH (2 mol.L⁻¹) com glicerol (0,05 mol.L⁻¹). O resultado foi comparado com o do metanol e do etilenoglicol, sob as mesmas condições de teste. Com o intuito de otimizar ainda os efeitos das concentrações alcalinas e de glicerol, a voltametria de varredura linear foi realizada em diferentes concentrações de KOH e de glicerol. A morfologia, a estrutura, e a carga do metal (*metal loading*) do catalisador Au/C foram analisados por MET, DRX e ICP-AES. Os produtos químicos formados foram analisados por CLAE. A reatividade de oxidação do glicerol em Au/C mostrou-se muito maior do que a do metanol e do etilenoglicol em eletrólito alcalino. A célula a combustível AEM-DGFC, com o catalisador Au/C como ânodo e com um catalisador baseado em Fe como cátodo, mostrou altas performances, tanto com glicerol de alta pureza como o glicerol bruto. Através da utilização do glicerol bruto como combustível,

o catalizador Au/C (ânodo) também demonstrou alta estabilidade de performance a 80°C. A análise do produto mostrou que a eletro-oxidação do glicerol no catalisador anódico Au/C em AEM-DGFCs favoreceu a produção dos produtos químicos: ácido tartrônico, ácido mesoxálico e ácido oxálico, o que levou a uma maior eficiência faradaica da célula a combustível.

Fernández e colaboradores (FERNÁNDEZ et. al., 2012) realizaram estudos da eletro-oxidação por FTIR *in situ* com glicerol isotopicamente marcado em platina policristalina com o intuito de obter novas informações sobre a clivagem de ligação C-C no glicerol e o comportamento de $^{13}\text{CO}_2$ e $^{12}\text{CO}_2$ como produtos da eletro-oxidação. Dessa forma, conhecendo-se melhor o mecanismo de eletro-oxidação desse álcool, novos catalisadores poderiam ser projetados de forma mais eficiente para o uso em DAFCs. As experiências de FTIR *in situ* foram realizadas em soluções de HClO_4 0,1 mol.L⁻¹ e glicerol 0,255 mol.L⁻¹. Os autores constataram que a oxidação ocorreu mais facilmente em grupos terminais $^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ do que em grupos centrais e que, conseqüentemente, o $^{13}\text{CO}_2$ foi o responsável pela maior contribuição na formação de CO_2 em toda a faixa de potenciais aplicados (0,12 - 1,45V). Além disso, que a eletro-oxidação do glicerol marcado gera $^{13}\text{CO}_2$ e $^{12}\text{CO}_2$, concluindo-se que o glicerol tem a capacidade de clivar completamente em superfícies de Pt e há possibilidade de se desenvolver novos catalisadores baseados nesse metal.

Kwon e colaboradores (KWON et. al., 2012) estudaram como a conversão seletiva de glicerol (0,1 mol.L⁻¹) para o dihidroxiacetona (DHA) pode ser conseguida através da oxidação electrocatalítica sobre um eletrodo de Pt/C numa solução ácida saturada de bismuto (10^{-5} – 10^{-4} mol.L⁻¹), de forma que, essa meia célula pudesse, eventualmente, ser incorporada em células de eletrólise, co-produzindo hidrogênio e DHA ou em uma célula a combustível co-produzindo energia elétrica e DHA. Os

produtos de reação durante a voltametria foram coletados e analisados com um sistema de CLAE on-line. Os autores observaram que a densidade máxima de corrente obtida foi de 0,05 - 0,1 mA.cm⁻² com cerca de 100% de DHA e eficiência faradaica num potencial de 0,5-0,6 V vs NHE (Eletrodo Normal de Hidrogênio). Dessa forma, constataram que na presença de Bi em solução ácida o glicerol pode ser oxidado a DHA, de forma altamente seletiva, através do uso de um eletrodo de Pt/C. Concluiu-se então, que Bi em combinação com controle de potencial eletroquímico pode ser usado como um método de direção para a oxidação seletiva.

Falase e colaboradores (FALASE et. al.; 2012) estudaram o uso de catalisadores nano-estruturados Pt₈₄Ru₁₆, Pt₉₆Sn₄ e Pt₈₈Ru₆Sn₆ à base de Pt na eletro-oxidação do etilenoglicol e glicerol, ambos em uma concentração de 0,1 mol.L⁻¹, em meio básico (KOH 1,0 mol.L⁻¹). Os catalisadores foram sintetizados pelo método de pirólise de pulverização. Para determinação da morfologia, pureza e composição, os autores utilizaram as técnicas MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), MET, e EDX. O desempenho eletroquímico dos materiais sintetizados foi avaliado por voltametria cíclica e por polarização por estado estacionário. Para se obter informações sobre a cinética da reação na superfície e verificação dos produtos de oxidação, a espectroscopia de absorção e reflexão no infravermelho (IRRAS) foi utilizada. Os resultados mostraram que os catalisadores binários tiveram correntes máximas mais elevadas e melhor estabilidade em comparação com o catalisador de Pt e o ternário, sendo o Pt₈₄Ru₁₆ o que mostrou melhor desempenho. Tanto os catalisadores binários como os ternários tiveram produtos de reação menos adsorvidos durante o potencial cíclico que o da Pt. Através da análise IRRAS foi possível verificar a completa oxidação do etilenoglicol e glicerol através do uso desses catalisadores binários e ternários por geração de CO₂.

Zhang, Xin e Li (ZHANG, XIN e LI, 2012) estudaram a oxidação eletrocatalítica do glicerol para a co-geração de eletricidade e produtos químicos através de um catalisador de Pt/C em uma célula a combustível de membrana de troca aniônica – célula combustível de glicerol direto (AEM-DGFC). O meio utilizado foi KOH 2,0 mol.L⁻¹ com glicerol 1,0 mol.L⁻¹, e as caracterizações foram feitas por DRX e MET. Os produtos foram obtidos após 2 horas de reação e foram analisados por CLAE. Os autores mostraram através desse estudo que um meio de reação com pH maior pode aumentar a densidade de potência na saída da célula de combustível (geração de eletricidade) e a seletividade de ácidos C₃, enquanto uma menor concentração de glicerol pode melhorar a seletividade de produtos como o ácido mesoxálico e oxálico. O reator da célula à combustível com o catalisador de Pt/C, demonstrou um ótimo nível de reutilização e seletividade de 50% para o ácido tartrônico e 7% para o mesoxálico. Além disso, foi verificado que o sobrepotencial do ânodo pode determinar a distribuição de produtos de oxidação, e que sobrepotenciais mais elevados favorecem o rompimento das ligações C-C no ânodo, tendo como consequência a diminuição da seletividade de ácidos C₃.

Zhang e colaboradores (ZHANG et. al., 2012) estudaram a atividade e estabilidade de oxidação do glicerol 1,0 mol.L⁻¹ sobre o eletrodo de Au através da voltametria, cronoamperometria e cronopotenciometria em meio alcalino (KOH 1,0 mol.L⁻¹). Os resultados mostraram que o glicerol teve uma notável atividade e melhor desempenho do que o metanol, etanol, n-propanol, isopropanol e etilenoglicol sobre o eletrodo de Au em meio alcalino. Assim, os autores verificaram que o glicerol é um excelente electrocatalisador para a oxidação do glicerol em meio alcalino.

Zalineeva, Baranton e Coutanceau (ZALINEEVA, BARANTON e COUTANCEAU, 2013) estudaram nanocubos e nanoesferas de paládio (Pd)

modificados por bismuto na eletro-oxidação do glicerol (1 mol.L^{-1} , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) em meio básico ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Experimentos eletroquímicos foram realizados em meio básico ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou em meio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Os materiais foram sintetizados pelo método coloidal. Foi utilizado como eletrodo de trabalho um suporte de ouro com nanopartículas depositadas a partir de uma suspensão em água. Eletrodos de hidrogênio reversíveis foram utilizados como eletrodos de referência. Os autores chegaram às seguintes conclusões: i) nanocubos de Pd com nanodomínios {100} apresentaram maior atividade para a eletro-oxidação de glicerol do que nanoesferas com baixas orientações superficiais preferenciais, ii) o aprimoramento da atividade por adátomos de Bi foi aumentado com nanocubos de Pd comparados com nanoesferas, iii) Tanto a concentração de glicerol e o recobrimento por Bi afetaram o mecanismo e favoreceram diferentes rotas seletivas (intermediários) de reação.

Zalineeva e colaboradores (ZALINEEVA et. al. 2014) estudaram catalisadores auto-sustentados de Pd_xBi na eletrooxidação do glicerol ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) em meio alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Os catalisadores foram sintetizados pelo método de suporte de sacrifício (MSS). Os materiais foram caracterizados por BET (Brunauer, Emmett e Teller), MEV, MET, EDX e XPS para avaliar a microestrutura, morfologia e composição, e por métodos eletroquímicos para a obtenção de informações sobre a superfície. A atividade dos catalisadores na oxidação do glicerol em meio alcalino foi avaliada por voltametria cíclica. O método FTIR foi utilizado para estudar a seletividade da reação como uma função do potencial de eletrodo. Os autores verificaram que os catalisadores auto-suportados de Pd_xBi apresentaram morfologia nanoestruturada porosa, que levou a áreas de superfície elevadas. Todos os catalisadores de Pd_xBi exibiram maior atividade frente à oxidação do glicerol do que o

catalisador auto-suportado de Pd, o que confirmou o efeito de promoção do bismuto. De todos os materiais, o Pd₄Bi foi o que apresentou ser o mais ativo, característica esta que está relacionada com a morfologia e estrutura particular desse material, que conduziu à formação de poros que atuaram como nanoreatores, confinando reagentes, intermediários e produtos, e assim, interferindo na seletividade de eletro-oxidação do glicerol como uma função do potencial de eletrodo. Sendo assim, nos potenciais de varredura positivo a seguinte seletividade foi apresentada: aldeído e cetona a baixos potenciais, hidroxipiruvato em potenciais moderados, e CO₂ a potenciais elevados. No potencial de varredura negativa, o catalisador se tornou seletivo para a produção de carboxilatos.

A eletro-oxidação do glicerol vêm sendo estudada de várias formas nesses últimos 12 anos, porém, dentro desse período, foram encontrados apenas dois estudos envolvendo o uso de ligas nanoestruturadas (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010; MOUGENOT et. al., 2011) e nenhum envolvendo nanocatalisadores intermetálicos ordenados, ambos que fossem baseados em Au. Sendo assim, essa revisão mostrou que o campo de estudo desses materiais ainda é muito grande e têm muito a ser explorado.

3. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos a síntese de ligas bimetálicas AuSn/C e Au₂Bi/C, pelo método de microemulsão, e dos compostos intermetálicos ordenados AuSn/C e Au₂Bi/C, pelo método de redução por poliol, e caracterização e avaliação da atividade eletroquímica dos mesmos, em meio alcalino, frente à reação de oxidação do glicerol.

4. Experimental

4.1 Síntese das nanopartículas das ligas metálicas

As ligas metálicas foram sintetizadas através do método de microemulsão (W/O) (GODOI, PEREZ e VILLULLAS, 2009). Foi utilizado como surfactante o dioctil-sulfosuccinato de sódio ($C_{20}H_{37}O_7SNa$ - Sigma-Aldrich, 98%), como agente redutor o borohidreto de sódio ($NaBH_4$ - Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) e como fase orgânica o n-heptano (C_7H_{16} - Merck, 99%). Os metais ouro (Au), estanho (Sn) e bismuto (Bi) foram provenientes, respectivamente, da redução dos seguintes sais: cloreto de ouro trihidratado ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ - Synth, mín. 48% Au), cloreto de estanho dihidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ - Merck, mín. 98% Sn) e nitrato de bismuto III ($BiO(NO_3)$ - Merck, mín. 71%). O carbono Vulcan XC-72 (Cabot®) foi utilizado como suporte e sofreu tratamento térmico a 400°C por 4h, para a remoção das impurezas presentes (GROLLEAU et. al., 2008), em um forno resistivo com atmosfera inerte de gás Argônio (White Martins, 5.0). Conforme o material a ser sintetizado, as quantidades dos sais e do carbono foram equivalentes aos cálculos desenvolvidos para uma proporção de 20% metal e 80% carbono.

Primeiramente, para todas as sínteses, o carbono Vulcan XC-72 foi adicionado a um balão de 3 bocas junto com 40mL de água deionizada. Uma barra magnética foi colocada dentro do balão e o mesmo levado sobre um agitador magnético para homogeneização durante toda a síntese. A solução também foi mantida sob desaeração com gás nitrogênio (N_2 - White Martins, 5.0) para a retirada do oxigênio presente. Foram aguardados 30 minutos. Enquanto isso, em banho ultrassônico, os sais correspondentes ao material desejado e o agente redutor ($NaBH_4$) foram dissolvidos, respectivamente, em 20mL e 10mL de água deionizada, e o surfactante ($C_{20}H_{37}O_7SNa$) em 20mL de n-heptano. Ao final dos 30 minutos, o sal contendo o

metal de menor potencial de redução e o surfactante foram adicionados ao balão, e um mesmo período de tempo foi aguardado (30 minutos). Em seguida, o agente redutor foi acrescentado e, após mais 30 minutos, o sal contendo o metal de maior potencial de redução também foi adicionado. O sistema foi mantido por aproximadamente 12 horas. O produto da síntese foi coletado por centrifugação, lavado com etanol (C_2H_6O – Merck, 96%), acetona ($(CH_3)_2CO$ – Vetec, mín. 99,5%) e água deionizada, e seco em estufa a uma temperatura de aproximadamente $60^\circ C$. Por fim, o mesmo foi tratado a $300^\circ C$ por 1 h, para a remoção de resíduos orgânicos, em forno resistivo com atmosfera inerte de gás Ar (White Martins, 5.0) (GROLLEAU et. al., 2008).

4.2 Síntese das Nanopartículas Intermetálicas Ordenadas

Ambos materiais foram sintetizados através do método de redução por poliálcool, sendo assim, foi utilizado tetraetilenoglicol (TEG – Merck, 98%) como solvente e agente redutor, polivinilpirrolidona (PVP - Sigma-Aldrich) como agente estabilizante e dispersante, e borohidreto de sódio ($NaBH_4$ - Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) como segundo agente redutor. Para a síntese do Au_2Bi/C também foi utilizado ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$ – Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) como dispersante. Os metais, ouro (Au), estanho (Sn) e bismuto (Bi), foram provenientes da redução dos mesmos sais utilizados na síntese das ligas metálicas. Além disso, o procedimento de preparação do carbono Vulcan XC-72 (Cabot®) e a proporção de metal e carbono utilizados também foram as mesmas da síntese anterior.

Para o $AuSn/C$, primeiramente, em banho ultrassônico, cada um dos sais e o PVP foram previamente dissolvidos em 20 mL de TEG. Em seguida, o carbono pesado foi transferido a um balão de três bocas com 40 mL de TEG. O sistema foi

mantido sob agitação e desaeração com gás nitrogênio (N_2 - White Martins, 5.0). O PVP, já dissolvido, foi adicionado ao balão. Foram aguardados 15 minutos e então o sal de menor potencial de redução foi adicionado. Após 30 minutos, o $NaBH_4$, também dissolvido em TEG (10 mL), foi gotejado na solução. Ao término, iniciou-se o aquecimento através de uma manta térmica elétrica com termostato. Foram aguardados 30 minutos e então o sal de maior potencial de redução foi adicionado. O sistema foi mantido a uma temperatura de aproximadamente $260^\circ C$ por um período de 2 horas.

Para o Au_2Bi/C , o mesmo procedimento foi realizado, porém o sal de maior potencial de redução foi dissolvido em TEG e ácido oleico, para uma melhor dispersão. Além disso, a temperatura do sistema foi mantida por 8h.

O procedimento de obtenção do produto da síntese, secagem e tratamento térmico de ambos materiais foi o mesmo realizado na síntese das ligas.

4.3 Preparação do Eletrodo de Trabalho

Todos os eletrodos de trabalho foram preparados da mesma forma, ou seja, a partir da deposição de uma suspensão, contendo o material sintetizado, sobre um disco de carbono vítreo polido e embutido em teflon.

A suspensão foi feita a partir da mistura e homogeneização em banho ultrassônico (30 min.), de 0,010g do material a ser estudado, 1,6mL de água deionizada, 0,39mL de álcool isopropílico ($CH_3CHOHCH_3$ – Synth, mín. 99,5%) e $20\mu L$ de Náfion® (Sigma-Aldrich®). Para a limpeza da superfície do carbono vítreo, a mesma foi polida com pasta de diamante (Arotec $1/4 \mu$) e colocada em banho ultrassônico por aproximadamente 10 minutos. Com o auxílio de micropipetadores e ponteiros de precisão na faixa de 1- $100\mu L$, $10\mu L$ da suspensão foi depositado sobre a

superfície do eletrodo já polido. Em seguida, o mesmo foi guardado em um recipiente contendo sílica gel para secagem.

4.4 Caracterização Física

4.4.1 Difratometria de Raios X

Os experimentos de Difração de Raios X (DRX) foram realizados no laboratório multiusuário da Faculdade de Ciências, UNESP-Bauru, em um difratômetro de raios X RIGAKU DMAX-PC operando com radiação incidente de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerada em 40kV e 20mA. As amostras foram analisadas pelo método do pó, com velocidade de varredura de 2 grau/min e intervalo angular de 2θ entre 20 e 80°.

4.4.2 Análise por Energia Dispersiva de Raios X

As análises de EDX foram realizadas no laboratório multiusuário da Faculdade de Ciências, UNESP-Bauru, em um equipamento ZEISS EVO LS15, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se padrão de Ti para calibração, feixe de elétrons de 10 kV, distância focal de 20 mm, dead time de 20-30% e I probe de 8,5nA.

4.5 Caracterização eletroquímica da superfície

A caracterização eletroquímica dos materiais foi realizada a temperatura ambiente ($25 \pm 1,0 \text{ }^\circ \text{C}$), por meio de voltametria cíclica, em solução eletrolítica de KOH 0,2 mol. L^{-1} (Merck, $\geq 85\%$). Esta solução foi desaerada por aproximadamente 20 minutos com gás N_2 (White Martins, 5.0) e em seguida, o gás foi mantido, durante todo o experimento, sobre a sua superfície. A medida foi efetuada em uma célula eletroquímica de vidro Pirex com capilar de Luggin. Um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) foi utilizado como referência e um fio de platina como contra eletrodo. A caracterização foi realizada por 50 ciclos voltamétricos, com velocidade de

varredura de 100 mV/s. Um potenciostato galvanostato, EG7G - PAR 263A, conectado a um microcomputador, foi utilizado na realização e registro dos experimentos.

4.6 Avaliação do desempenho eletroquímico

A avaliação do desempenho eletroquímico dos materiais frente à reação de oxidação do glicerol foi realizada por ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria. A solução eletrolítica utilizada foi a mesma da caracterização eletroquímica. Como combustível, foi utilizado uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de glicerol (C₃H₈O₃ – SigmaUltra, ≥ 99%), pois nessa concentração os materiais estudados apresentaram ter maior eficiência eletroquímica do que em soluções menos concentradas.

Para o experimento de cronoamperometria, foram aplicados potenciais fixos, definidos a partir dos dados de potencial de início de oxidação e de pico anódico, obtidos pelos voltamogramas cíclicos da oxidação do glicerol. As correntes foram estabilizadas e obtidas a cada 600s em resposta aos potenciais aplicados.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização por Difratomia de Raios X

Para se verificar a natureza dos materiais sintetizados, uma análise comparativa entre os difratogramas obtidos e as correspondentes fichas cristalográficas, disponíveis na base de dados Crystmet (WHITE et. al., 2002), foi realizada e está sendo apresentada na Figura 3. Os gráficos apresentados nas Figuras 3-A, 3-B e 3-C comparam os difratogramas dos materiais sintetizados pelo método da microemulsão, Au/C, AuSn/C e Au₂Bi/C, com a ficha cristalográfica do Au (ID Code 27115). Essa comparação, para os dois últimos materiais, foi realizada para verificar a formação de ligas, cujas estruturas cristalinas devem corresponder à estrutura do metal solvente com variação no parâmetro de rede (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010; RADMILOVC, GASTEIGER e ROSS, 1995). Pelos difratogramas obtidos, foi verificado que os picos de difração presentes nos perfis dos materiais apresentados nas Figuras 3-B e 3-C coincidiram, com leves deslocamentos em relação ao ângulo de difração, com o padrão de difração do Au. Sendo assim, esses resultados indicaram formação de ligas, já que a estrutura cristalina observada em ambos os materiais foi a mesma do Au, cúbica de face centrada (cfc), com leves modificações no parâmetro de rede devido ao segundo elemento metálico presente. No difratograma apresentado na Figura 3-B, também foi observado um pico correspondente ao Sn. Este pico pode estar relacionado com a não incorporação total do Sn na estrutura cristalina do Au. Os gráficos da Figura 3-D e 3-E apresentam o difratograma obtido para o material AuSn/C, sintetizado pelo método de redução por poliol. Pelo perfil geral do difratograma, mais especificamente pela quantidade de picos de difração registrados, foi verificado que o material é distinto de uma liga AuSn (cujo perfil de difração deveria se assemelhar ao do sistema cúbico).

Contudo, as tentativas para a atribuição dos picos aos observados na literatura para o intermetálico ordenado AuSn foram infrutíferas. Especificamente, o perfil de difração apresentou bastante semelhança ao da fase Au₅Sn (CABLE e SCHAAK, 2005) e coincidência ao da fase Au₉Sn (SAHOO et. al., 2012) encontrados na literatura. Mesmo após repetidas tentativas de síntese e caracterização o perfil encontrado foi reproduzido. É importante salientar que Schaak, em trabalho anterior (CABLE e SCHAAK, 2005), reportou a tentativa de síntese do intermetálico ordenado AuSn e a consequente caracterização do material obtido como sendo Au₅Sn. A fase Au₉Sn é denominada por Sahoo e colaboradores (SAHOO et. al., 2012), como sendo um *cluster* de Au e Sn, e nenhuma informação adicional foi encontrada para esta fase. Não há na literatura explicação adequada para o fenômeno observado. No entanto, é possível sugerir que a prevalência da fase obtida é devido a um favorecimento termodinâmico para a formação desta fase, em detrimento das outras, mesmo sendo considerada a estequiometria nominalmente iniciada. A Figura 3-F apresenta o difratograma do material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol. Os picos de difração obtidos não corresponderam aos do intermetálico ordenado Au₂Bi. Porém, os picos formados nos planos (111), (200), (220) e (331) correspondem ao sistema cúbico do Au, e juntamente com os leves deslocamentos observados em relação ao ângulo de difração, foi possível verificar que ocorreu formação de liga. Entretanto, além da liga Au₂Bi, foram observados picos de difração correspondentes ao Bi romboédrico. Estes picos podem estar relacionados com a não incorporação total do Bi na estrutura cristalina do Au. Foram realizadas outras repetidas tentativas de síntese para o intermetálico ordenado Au₂Bi, porém todas levaram à formação desse mesmo material. Na literatura, existem trabalhos em que a síntese de ligas nanoestruturadas, constituídas por Bi, também apresentaram picos de difração

correspondentes ao elemento Bi, porém a presença desses picos não foi justificada (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2011; REMONA e PHANI, 2011).

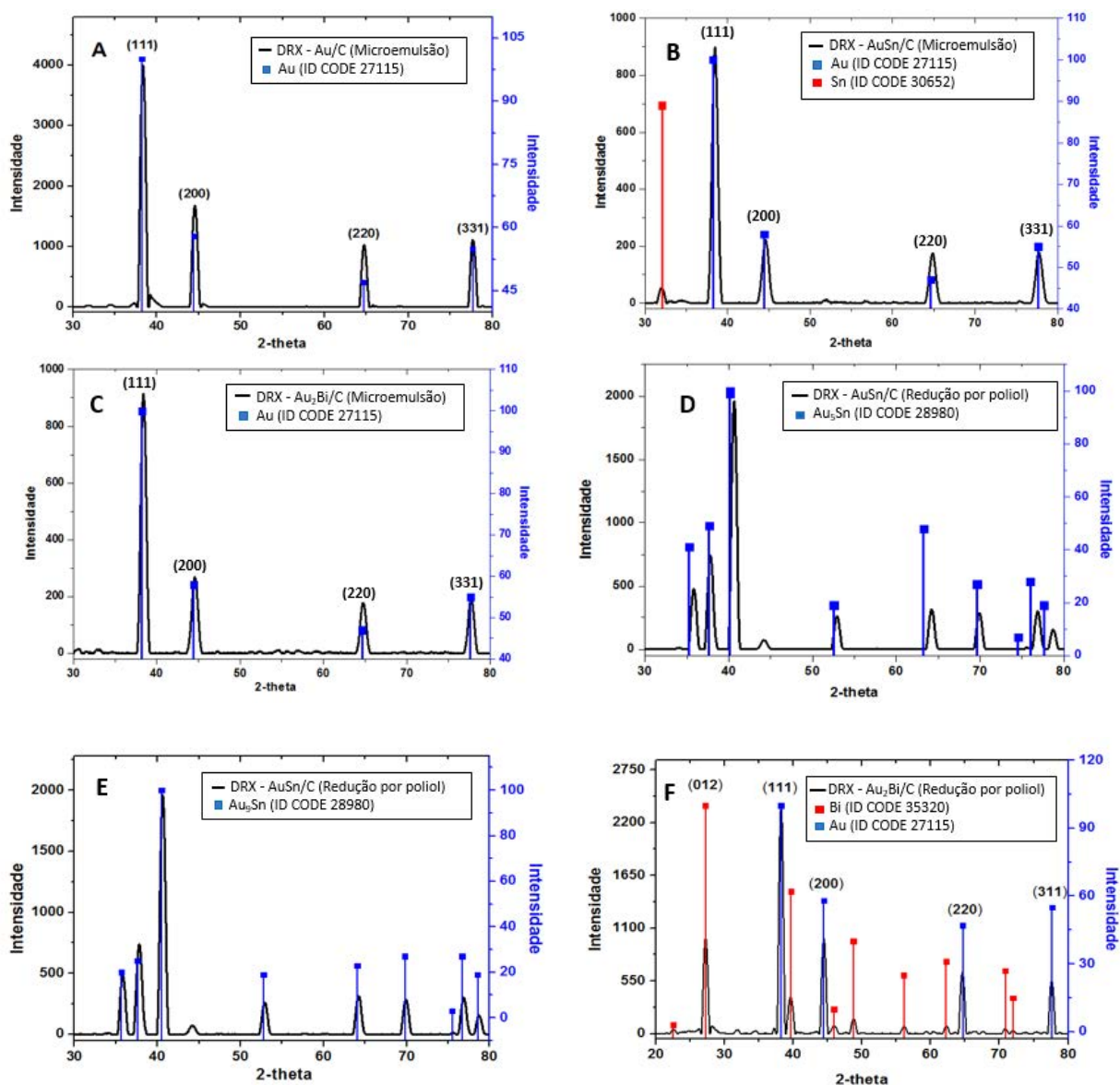


Figura 3 – Difratomogramas dos materiais sintetizados por microemulsão: **A** - Au/C, **B** – AuSn/C, **C** - Au₂Bi/C. Difratomogramas dos materiais sintetizados por redução por polioliol: **D** e **E** – AuSn/C **F** - Au₂Bi/C - linha preta contínua representa os perfis dos materiais sintetizados e linha azul e vermelha representa fichas cristalográficas.

O tamanho médio dos cristallitos, que estão sendo apresentados na Tabela I, foram obtidos a partir da equação (2) de Debye-Scherrer (HOLZSWARTH e GIBSON, 2011; SAFONOV, CHOBA e BULEEV, 2012):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Em que,

K = é o fator de forma (0,94 para cristalito esférico);

λ = comprimento de onda da radiação ($k\alpha$ Cu 1,5406 Å);

B = largura a meia altura do pico de reflexão máxima em radianos;

θ = ângulo da posição de seu máximo de intensidade (ângulo de Bragg).

Como as ligas AuSn e Au₂Bi têm planos cristalográficos correspondentes ao do Au (cfc), a fórmula de Debye-Scherrer para estes materiais foi aplicada aos picos correspondentes aos planos do mesmo: (111), (200), (220) e (311). Como o material Au₂Bi, sintetizado por poliol, também apresentou formação de Bi, o cálculo do tamanho médio do cristalino também foi desenvolvido para o pico equivalente ao plano (012).

Tabela I – Tamanho médio dos cristalitos (nm) obtidos a partir da fórmula de Debye-Scherrer de acordo com o(s) pico(s) de difração correspondente(s) ao plano cristalográfico do Bi romboédrico: (012); e aos do Au: (111), (200), (220) e (311).

Material	Tamanho médio dos cristalitos (nm)				
	(012)	(111)	(200)	(220) e *(110)	(311)
Au/C	-	12	11,2	12,2	13,3
Liga AuSn/C	-	10,5	9,2	9,8	10,6
Liga Au₂Bi/C	-	11	10,2	10,3	12,5
Cluster	-	-	-	12	-
**Au₂Bi/C	12	11	11,2	13,7	12

*(110) corresponde ao plano cristalográfico utilizado no cálculo do tamanho médio do cristalito do cluster.

**Sintetizado por redução por poliol.

Os parâmetros de rede do material Au/C, das ligas AuSn/C e Au₂Bi/C, e do material sintetizado por redução por poliol, Au₂Bi/C, também foram calculados e estão sendo apresentados na Tabela II. Foram considerados os picos de difração pertencentes aos planos (111), (200), (220) e (311) e, através do comprimento de onda da radiação (λ) e do ângulo de Bragg (θ) (KEAST e WILLIAMS, 1999), a equação (3) foi aplicada:

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\text{sen } \theta} \quad (3)$$

As diferenças entre os parâmetros de rede do Au/C com os dos materiais que formaram liga, mostram que a presença de um segundo elemento metálico realmente ocasiona modificações na estrutura cristalina do metal solvente. Isso também pôde ser observado pelos deslocamentos dos ângulos de difração nos correspondentes difratogramas obtidos, como citado anteriormente. Essa modificação ocorre devido à contração ou expansão da rede cristalina do metal solvente, que pode ser regido principalmente pelas diferenças de raios atômicos e/ou eletronegatividades dos materiais que formam a liga. Porém, no caso dos materiais estudados, não foi possível afirmar se ocorreu contração ou expansão da rede cristalina, pois, em comparação ao Au, a variação nos parâmetros de rede foi muito pequena.

Tabela II – Parâmetros de rede (nm) calculados a partir dos picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos do Au (111), (200), (220) e (311).

Material	Parâmetros de rede (nm)			
	(111)	(200)	(220)	(311)
Au/C	0,6635	0,5749	0,4070	0,3474
Liga AuSn/C	0,6117	0,5742	0,4062	0,3474
Liga Au₂Bi/C	0,6625	0,5749	0,4068	0,3473
*Au₂Bi/C	0,6655	0,5761	0,4076	0,3478

*Sintetizado por redução por poliol.

Os tamanhos de cristalitos e os parâmetros de rede, foram calculados para todos os picos de difração de acordo com todos os planos cristalográficos apresentados. Isso foi realizado apenas para comparação. Porém, deve-se considerar apenas aqueles obtidos no plano (220), pois no intervalo 2θ presente nesse plano não ocorre a contribuição de outras faces (RADMILOVC, GASTEIGER e ROSS, 1995).

5.2 Análise por Energia Dispersiva de Raios X

Os valores das razões atômicas da liga AuSn/C e do cluster, obtidos por medidas de EDX, estão apresentados na Tabela III.

Tabela III – Razões atômicas da liga AuSn/C e do cluster.

Material	Razão Atômica Nominal		*Razão atômica EDX
	Au	Sn	
Liga AuSn/C	1	1	1,1 : 1,0
Cluster Au ₉ Sn/C / Au ₅ Sn/C	9 / 5	1 / 1	3,0 : 1,0

* Média da razão atômica dos 8 diferentes pontos avaliados.

A liga AuSn/C não apresentou variação significativa na composição obtida em relação a razão atômica nominal, reforçando assim a eficiência do método de microemulsão para a síntese desse material.

Como discutido anteriormente, o material sintetizado por redução por poliol deveria ter formado um intermetálico ordenado AuSn, com razão atômica 1:1. Porém, a análise de DRX apresentou bastante semelhança ao da fase Au₅Sn e coincidência ao da fase Au₉Sn. Dessa forma, esperava-se que a composição por EDX fosse igual ou próximo as razões 5:1 ou 9:1, porém a média da razão atômica obtida foi 3:1.

A razão atômica obtida para a liga Au₂Bi/C e para o material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol, não estão sendo apresentados na Tabela III. Isso deve-se ao fato desses materiais não terem apresentado uma coerência nas

composições atômicas obtidas nos diferentes pontos selecionados. Em ligas na forma bulk, o Bi pode sofrer segregação no contorno de grão do segundo elemento metálico presente (SAFONOV, CHOBA e BULEEV, 2012; KEAST e WILLIAMS, 1999; POWELL e MYKURA, 1973). Pode ser que na forma de nanopartícula, o Bi também sofra algum tipo de fenômeno semelhante à segregação. Isso poderia explicar a falta de homogeneidade observada pelo EDX para ambos os materiais formados por este metal. Porém, essa explicação não foi encontrada na literatura e portanto não pode ser usada como justificativa, já que não há fundamentos teóricos que possibilitem essa afirmação para materiais que não estejam na forma bulk.

5.3 Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica

A Figura 4 apresenta os perfis voltamétricos, obtidos durante a caracterização da superfície, dos eletrodos baseados no material Au/C, nas ligas AuSn/C e Au₂Bi/C, no cluster e no material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol. A solução eletrolítica utilizada em todos os ensaios foi de KOH 0,2 mol.L⁻¹.

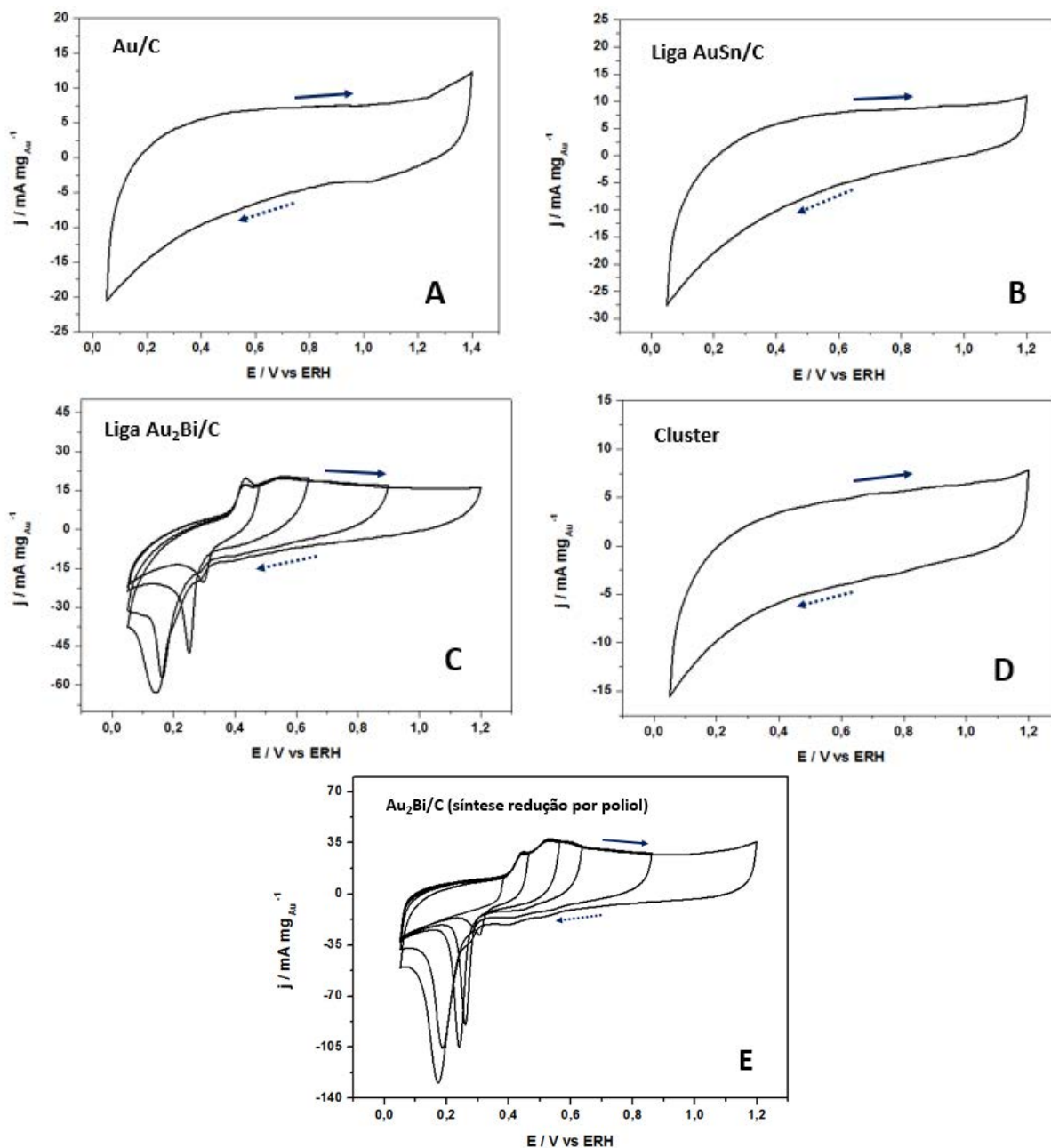


Figura 4 – Perfil voltamétrico do material **A** – Au/C, das ligas **B** – AuSn/C e **C** – Au₂Bi/C, do **D** - cluster e do material **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, em solução eletrolítica de KOH 0,2 mol.L⁻¹. 50º ciclo, T = 25°C, v = 100 mV s⁻¹. A linha preta contínua representa o respectivo perfil voltamétrico. Varredura anódica (—>) e varredura catódica (.....>).

Os perfis voltamétricos permaneceram constantes durante os 50 ciclos de varredura realizados. Isso sugere que os materiais não sofreram alterações químicas ou físicas durante o ensaio, tais como lixiviação, desativação ou perda de material. Todos os voltamogramas apresentaram grande corrente capacitiva. Essa característica pode estar relacionada aos tamanhos dos materiais, pois se é esperado

que quanto maior a área, maior é a corrente capacitiva, o que sugere a possibilidade de nanopartículas menores e/ou dispersas.

A varredura positiva de potencial gera espécies oxigenadas na superfície dos materiais que podem interagir com outras espécies que bloqueiam a superfície, tais como os intermediários formados durante a oxidação do glicerol. Essa reação pode evitar o envenenamento da superfície do eletrodo e permitir que a reação prossiga de forma mais eficaz. Um potencial de oxidação menos positivo sugere uma maior eficiência do catalisador na presença do combustível, pois com as espécies oxigenadas sendo formadas nestes potenciais, menor será a possibilidade de bloqueio da superfície. Os materiais formados por Bi, que estão sendo apresentados nos voltamogramas da Figura 4-C e 4-E, apresentaram processos de formação de espécies oxigenadas na superfície em um potencial de aproximadamente 0,38V. Já a liga AuSn/C e o cluster, apresentados nos voltamogramas da Figura 4-B e 4-D, não mostraram sofrer processo de oxidação em potenciais menos positivos do que 1,2V.

Os materiais formados por Bi têm perfis voltamétricos muito diferentes dos demais materiais apresentados. São observados dois picos de oxidação na varredura anódica, o primeiro inicia-se em aproximadamente 0,38V e o segundo em 0,48V. O primeiro pico pode estar relacionado com a formação de hidróxido e o segundo com a formação de óxido hidratado de bismuto ($\text{Bi}(\text{OH})_3$). O $\text{Bi}(\text{OH})_3$, que é insolúvel em meio alcalino, pode ser formado rapidamente em potenciais de 0,48V (ZALINEEVA et. al., 2014), como é mostrado na equação (4) a seguir.



Em ambos os materiais, na varredura catódica, um pico intenso de redução foi observado. Este pico pode ser atribuído à redução dos óxidos de superfície, incluindo os de Bi.

Através das análises dos resultados obtidos até o presente momento, é possível sugerir que os materiais formados por Bi possuem características diferenciadas, que talvez possam influenciar de forma positiva o processo catalítico, talvez por meio de um possível efeito bifuncional.

5.4 Avaliação eletroquímica por Voltametria Cíclica

A Figura 5 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletro-oxidação do glicerol $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, em $\text{KOH } 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, sobre os eletrodos baseados em Au/C, nas ligas AuSn/C e Au₂Bi/C, no cluster e no material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol.

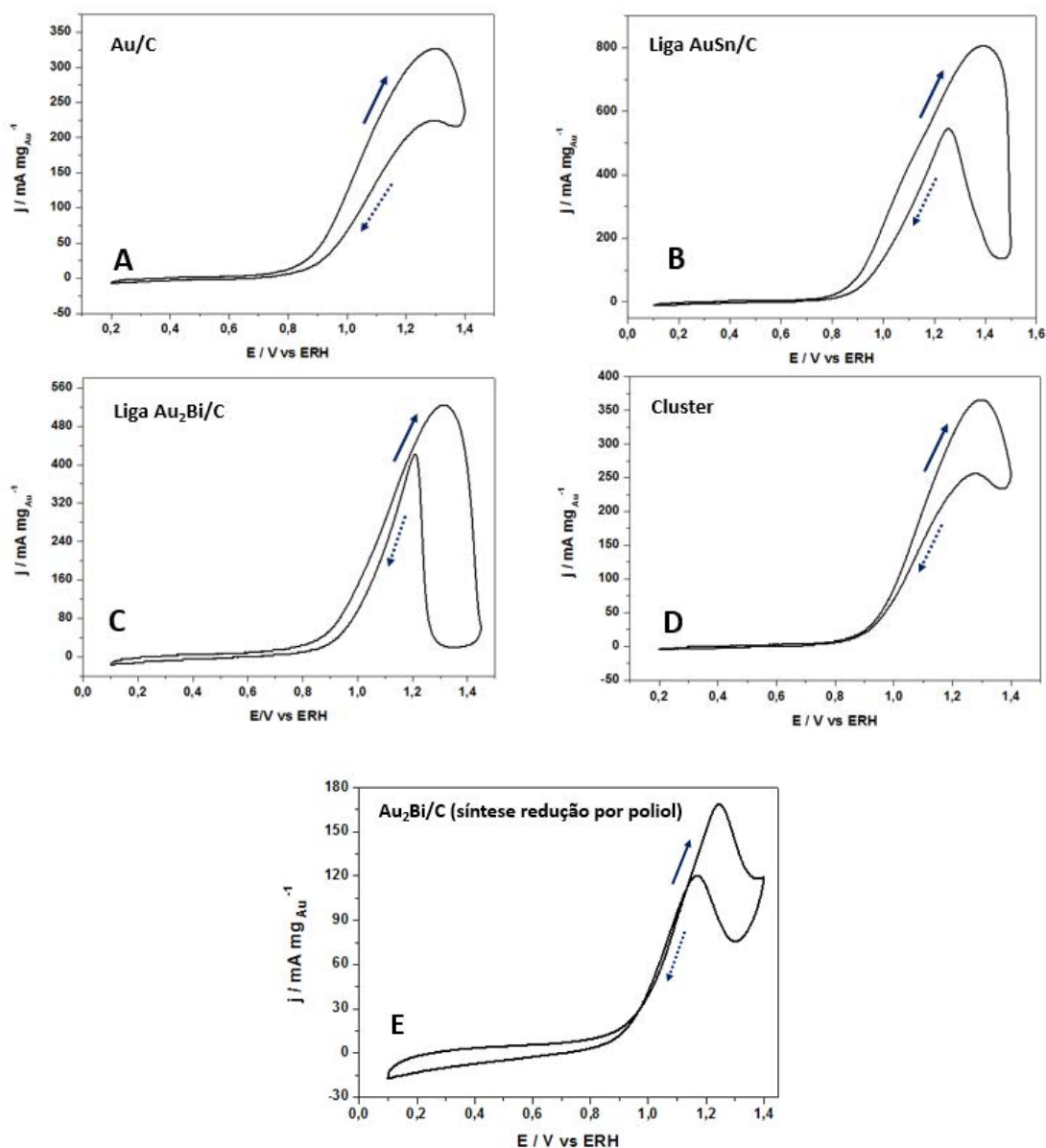


Figura 5 – Perfil voltamétrico do material **A** - Au/C, das ligas **B** - AuSn/C e **C** - Au₂Bi/C, do **D** - cluster e do material **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, obtidos na eletro-oxidação do glicerol 0,5 mol.L⁻¹, em solução eletrolítica de KOH 0,2 mol.L⁻¹, 50° ciclo, T = 25 °C, v = 20 mV s⁻¹. A linha preta contínua representa o respectivo perfil voltamétrico. Varredura anódica (—▶) e varredura catódica (.....▶).

O voltamograma cíclico referente ao material Au/C foi registrado com a intenção de se comparar a atividade eletroquímica do metal Au com a dos materiais formados por Sn e Bi na eletro-oxidação do glicerol.

Os perfis voltamétricos permitem verificar a atividade eletroquímica dos eletrodos segundo o desempenho alcançado durante os potenciais aplicados. Para isso, os seguintes parâmetros eletroquímicos foram observados: potencial de início

de oxidação (onset potential - OP), densidade de pico anódica (j_p) e potencial de pico de oxidação (E_p). Os valores dos parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos materiais investigados, estão listados na Tabela IV.

Tabela IV – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos perfis voltamétricos e cronoamperométricos de eletro-oxidação do glicerol sobre a superfície do material Au/C, das ligas AuSn/C e Au₂Bi/C, do cluster e do material Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol.

Material	Voltametria cíclica			Cronoamperometria	
	OP (V)	j_p (mA mg _{Au} ⁻¹)	E_p (V)	j_p (mA mg _{Au} ⁻¹)	E_p (V)
Au/C	0,84	327	1,30	40	1,15
Liga AuSn/C	0,83	807	1,39	69	1,24
Liga Au ₂ Bi/C	0,86	523	1,31	14	1,16
Cluster	0,86	366	1,30	64	1,23
*Au ₂ Bi/C	0,89	169	1,24	15	1,20

*Sintetizado por redução por poliol.

Os potenciais de início de oxidação foram obtidos a partir da projeção (linha C) do ponto de intersecção entre as linhas A e B na varredura anódica, como é exemplificado na Figura 6.

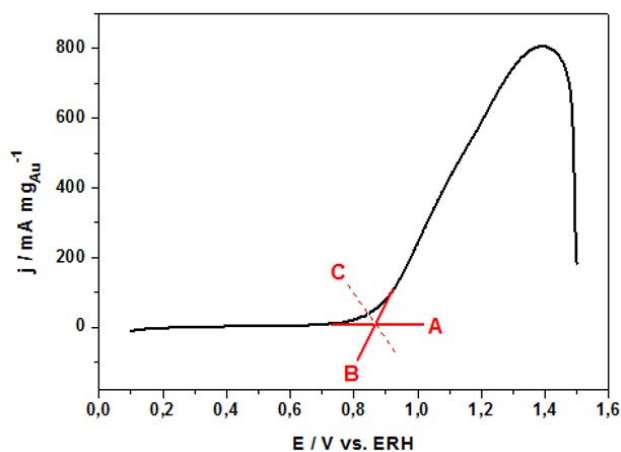


Figura 6 – Obtenção dos potenciais iniciais de oxidação

Materiais que sofram processo de oxidação em potenciais mais negativos, e que alcançam valores altos de densidade de corrente em potenciais de pico menos positivos, se mostram mais interessantes na eletro-oxidação do glicerol. Estas

características indicam que pouca energia aplicada está sendo necessária para dar início ao processo de oxidação e a densidade de corrente alta corresponde a uma velocidade de transferência eletrônica elevada. Os dados extraídos dos voltamogramas apresentados na Tabela IV, mostram que para a eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino a liga AuSn/C apresentou os melhores resultados. Apesar do OP (0,83V) não ter ocorrido em um potencial consideravelmente mais negativo do que os outros materiais sintetizados e o Ep ter sido em um potencial bem positivo (1,39V), a densidade de corrente por mg de Au ($807 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Au}}^{-1}$) foi significativamente maior do que as obtidas pelos demais materiais. A liga Au₂Bi/C também apresentou bons resultados de densidade de corrente ($523 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Au}}^{-1}$), porém o OP (0,86V) e Ep (1,31V) foram próximos aos obtidos pelos demais materiais, com exceção do material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol, que teve um Ep equivalente a 1,24V. De forma geral, os materiais formados por dois metais foram mais eficientes do que o Au/C, com exceção do material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol, que apesar de ter tido um potencial de pico mais negativo, teve um potencial inicial de oxidação mais positivo (0,89V) e uma densidade de corrente menor ($169 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Au}}^{-1}$) do que os outros materiais.

O material Au/C (Figura 5-A), após ter uma ativação na densidade de corrente de aproximadamente 29%, se manteve constante nas subseqüentes ciclagens de potencial realizadas. O perfil voltamétrico da liga AuSn/C (Figura 5-B), após ter tido um aumento de quase 11% em sua densidade de corrente, também se mostrou reproduzível durante todo o processo. A liga Au₂Bi/C (Figura 5-C), após atingir um aumento de oito vezes na densidade de corrente, se manteve constante nas subseqüentes ciclagens de potencial realizadas. O cluster (Figura 5-D) sofreu um decaimento de quase 2% na densidade de corrente e em seguida se manteve estável,

não apresentando nova desativação. O material Au₂Bi/C (Figura 5-E), sintetizado por redução por poliol, apresentou um processo de ativação, em que a densidade de corrente final foi duas vezes maior do que a inicial. Após, os ciclos permaneceram estáveis até o término do ensaio. A característica de constância dos ciclos durante o processo de eletro-oxidação, sugere que estes materiais não sofram alterações químicas ou físicas, e que se mantêm ativos e estáveis no decorrer de todo o ensaio de voltametria cíclica.

Dos materiais sintetizados nesse trabalho, apenas o material Au foi encontrado na literatura como catalisador na eletro-oxidação do glicerol em meio básico. Sendo assim, apenas o material Au/C terá referência para comparação de resultados. No voltamograma apresentado na Figura 5-A (Au/C), foi observado o processo de oxidação do glicerol (0,5 mol.L⁻¹) em meio alcalino (KOH 0,2 mol.L⁻¹) na varredura anódica em potencial inicial de 0,84V, com pico máximo em 1,30V e densidade de corrente máxima igual a 327 mA.mg_{Au}⁻¹ (17 mA.cm⁻²). O trabalho de Simões, Baranton e Coutanceau (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010), apresentou a eletro-oxidação do glicerol (0,1 mol.L⁻¹) em meio alcalino (NaOH 1 mol.L⁻¹) sobre a superfície de nanopartículas de Au/C, analisando os gráficos e os resultados apresentados, foi verificado o potencial de oxidação inicial em 0,55V, o potencial de pico em aproximadamente 0,97V e a densidade máxima de corrente em aproximadamente 30 mA.cm⁻². O trabalho de Gomes e Tremiliosi-Filho (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011), na parte referente a eletro-oxidação do glicerol (0,1 mol.L⁻¹) em superfície de disco policristalino de Au em meio alcalino (NaOH 0,1 mol.L⁻¹), indicou que o processo de oxidação teve início em 0,65V e pico máximo em 1,4V, com densidade máxima de corrente igual a 14 mA.cm⁻². A análise voltamétrica apresentada por Zhang e colaboradores (ZHANG et. al. 2012), mostrou que a eletro-oxidação do glicerol (1,0

mol.L⁻¹) em meio alcalino (KOH 1,0 mol.L⁻¹), sobre a superfície do eletrodo de Au na forma de bulk, sofreu oxidação inicial em 0,641V, alcançou pico máximo em 1,3V e atingiu densidade de corrente máxima de 55,4 mA.cm⁻².

Segundo Gomes e Tremiliosi-Filho (GOMES e TREMILOSI-FILHO, 2011), no processo de oxidação (varredura anódica) óxidos de Au são formados e no processo de redução (varredura catódica) esses óxidos são reduzidos, o que torna os sítios do Au livres para reagir novamente com moléculas de glicerol, reativando assim o eletrodo. Essa reativação, para o material Au/C apresentado neste trabalho, ocorre em aproximadamente 1,37V com corrente de pico em 1,29V, valores próximos aos apresentados no trabalho de Zhang e colaboradores (ZHANG et. al. 2012), em que a reativação e a corrente de pico ocorrem respectivamente em 1,4V e 1,3V. Já no trabalho de Gomes e Tremiliosi-Filho (GOMES e TREMILOSI-FILHO, 2011), a reativação ocorre em 1,2V e a corrente de pico em 1,1V, ou seja, potenciais mais negativos.

A diferença entre a densidade de corrente obtida para o Au/C nesse trabalho e a obtida por Simões, Baranton e Coutanceau (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010), pode ser relacionada ao tamanho do material e sua dispersão. Além disso, a concentração do eletrólito e de glicerol também influenciam. Em relação aos resultados obtidos pelos demais autores, os valores de densidade de corrente provavelmente se diferem pelo fato dos materiais estarem na forma bulk. O valor de OP apresentado no voltamograma cíclico de um material, pode variar de acordo com o método de observação do gráfico de interesse. Portanto, os resultados apresentados podem estar relacionados com a forma de interpretação de cada observador durante a análise realizada.

5.5 Cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria foi realizada com o intuito de verificar as variações das densidades de corrente, em função do tempo, de acordo com os potenciais fixos que foram aplicados. Dessa forma, algumas curvas cronoamperométricas obtidas pelos materiais sintetizados, estão sendo mostradas na Figura 7 para uma melhor compreensão. A Figura 8 apresenta sobreposições entre as curvas estacionárias, obtidas na cronoamperometria, e as curvas potenciodinâmicas, obtidas na voltametria cíclica, durante a eletro-oxidação do glicerol $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, em KOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, sobre os eletrodos baseados no material Au/C, nas ligas AuSn/C e Au₂Bi/C, no cluster e no Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol. Os potenciais fixos aplicados foram escolhidos nos voltamogramas cíclicos da oxidação do glicerol. A cada 600s as densidades de corrente foram estabilizadas e obtidas em resposta aos potenciais aplicados.

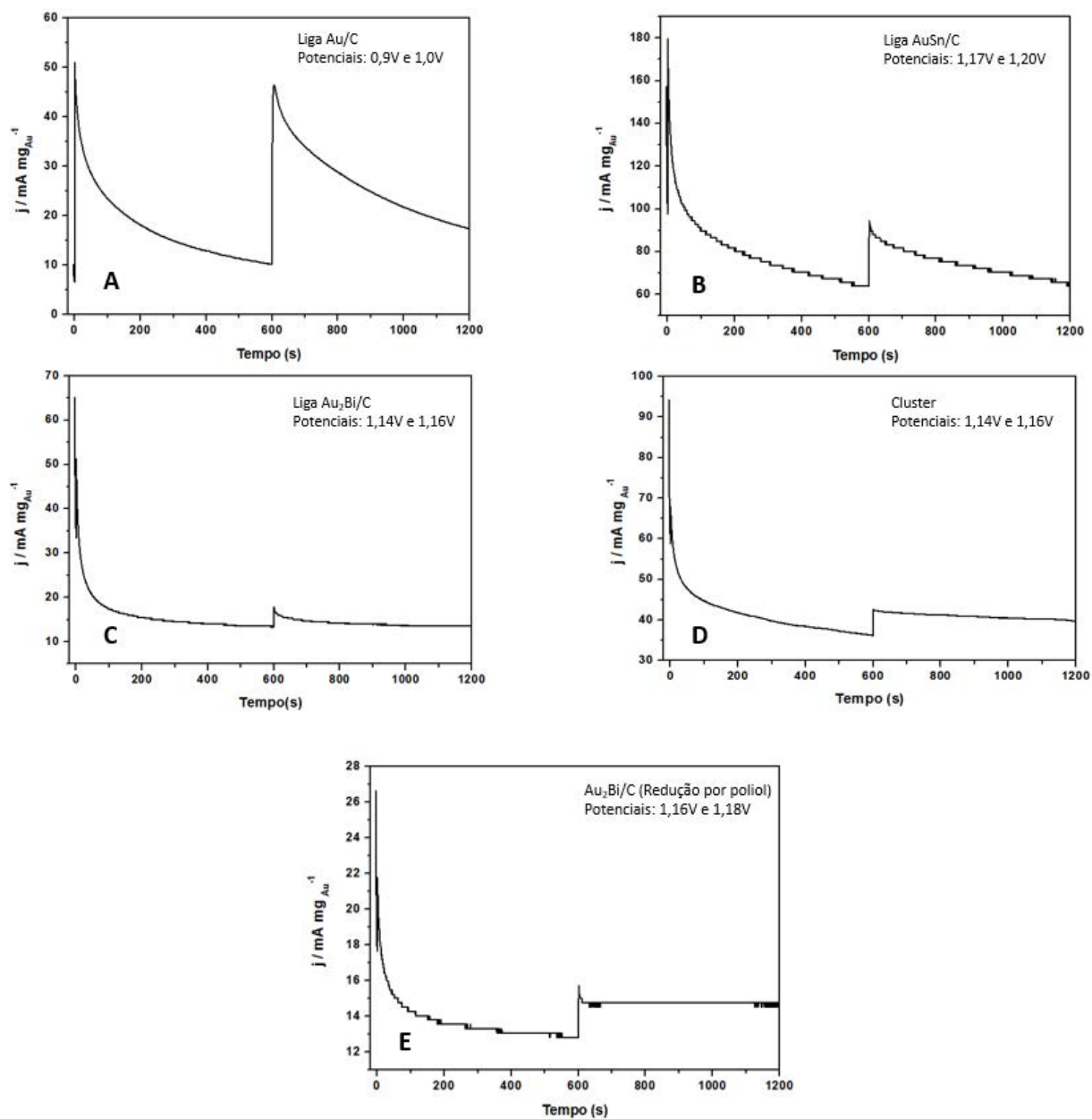


Figura 7 – Curvas cronoamperométricas obtidas nos potenciais 0,9V e 1,0V para **A** - Au/C; 1,17V e 1,20V para **B** - liga AuSn/C; 1,14V e 1,16V para **C** - liga Au₂Bi e **D** - cluster; 1,16V e 1,18V para **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol.

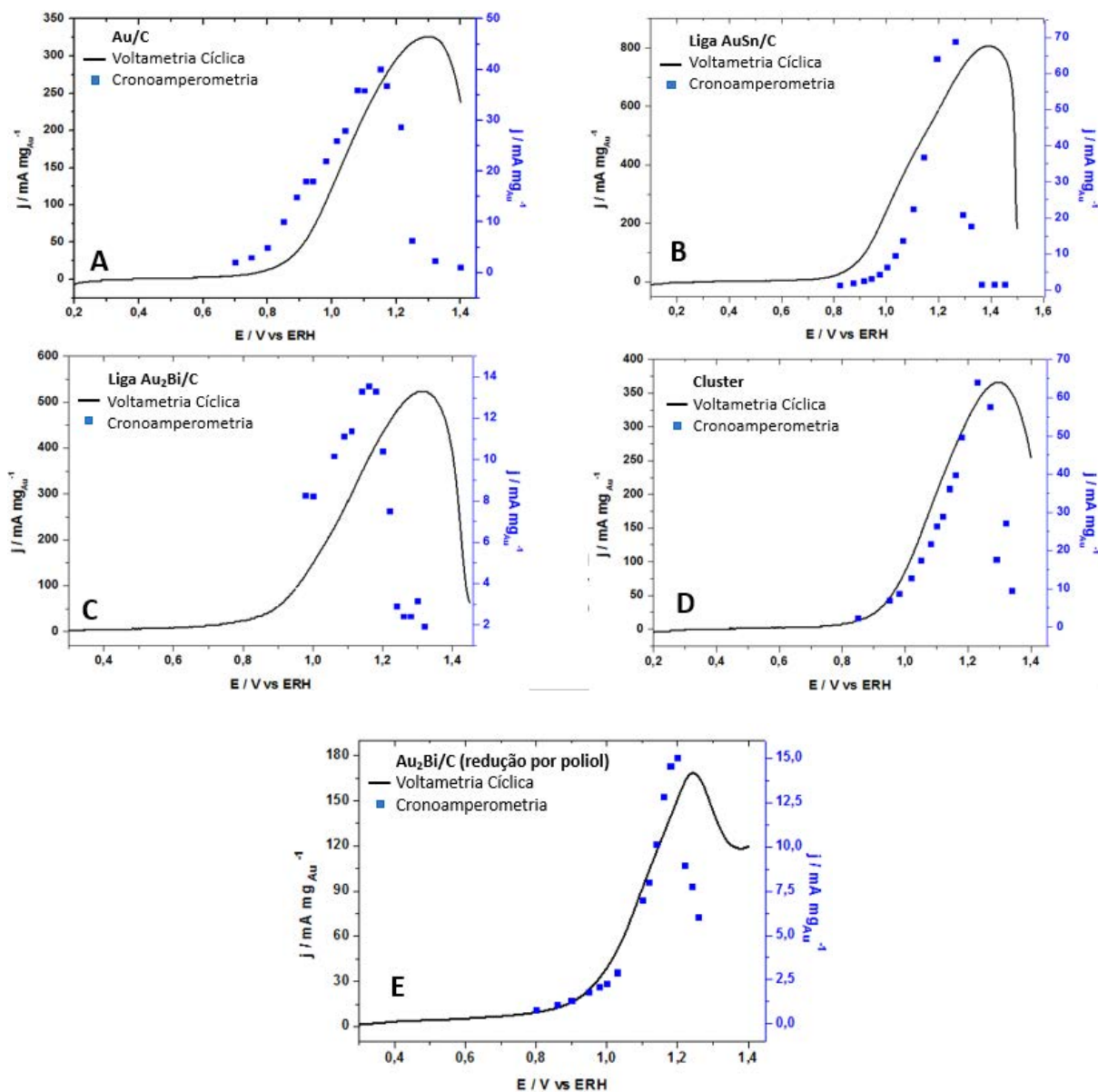


Figura 8 – Gráficos comparativos entre as curvas potenciodinâmicas (linha contínua) e estacionárias (quadrado azul) obtidas durante os ensaios de voltametria e cronoamperometria realizados na eletro-oxidação do glicerol $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, em $\text{KOH } 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, sobre os eletrodos baseados no material **A** - Au/C, nas ligas **B** - AuSn/C e **C** - Au₂Bi/C, no **D** - cluster e no material **E** - Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Através dos perfis de cronoamperometria foi possível verificar que as curvas obtidas através do experimento cronoamperométrico acompanham os perfis de voltametria cíclica. A partir disso, os seguintes parâmetros eletroquímicos foram observados: densidade de pico anódica (j_p) e potencial de pico de oxidação (E_p). Os

valores dos parâmetros obtidos através da técnica de cronoamperometria foram listados na Tabela IV, juntamente com os obtidos na voltametria cíclica.

Na técnica de cronoamperometria, a liga AuSn/C também apresentou maior densidade de corrente ($69 \text{ mA mg}_{\text{Au}}^{-1}$) em relação aos demais materiais frente a eletro-oxidação do glicerol, e apesar do E_p , assim como na voltametria cíclica, não ter ocorrido em potenciais menos positivos (1,24V), esse material mostrou ser mais eficiente, como foi constatado em ambas as técnicas. Os voltamogramas de caracterização da superfície da liga AuSn/C e do cluster, apresentados na Figura 4-B e 4-D, não apresentaram processos de oxidação em potenciais mais negativos do que 1,2V, enquanto a liga Au₂Bi/C e o material Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, mostrados na Figura 4-C e 4-E, tiveram picos de oxidação definidos em potenciais acentuadamente menos positivos. Essas análises sugeriram que os materiais formados por Bi teriam melhor desempenho na eletro-oxidação do glicerol do que os demais materiais, pois um efeito bifuncional se era esperado. Porém, esses materiais não apresentaram os melhores resultados, sendo que o material Au₂Bi/C, sintetizado por redução por poliol, teve uma menor eficiência energética do que todos os outros materiais, inclusive quando comparado com o Au/C. Portanto, os resultados levam a conclusão de que um efeito eletrônico foi fortemente o responsável pela melhor eficiência da liga AuSn/C. Porém, não se deve desconsiderar a ocorrência de um efeito bifuncional, que, juntamente com o efeito eletrônico, pode ter influenciado no bom desempenho desse material.

6. Conclusões

Os materiais AuSn/C e Au₂Bi/C, sintetizados por microemulsão, apresentaram estrutura cristalina igual à do Au com pequenas modificações no parâmetro de rede, como foi verificado através da análise por DRX, indicando formação de ligas bimetálicas. A síntese pelo método de redução por poliol apresentou a formação de cluster, formado por Au e Sn, e de um material constituído tanto pela liga Au₂Bi/C como por Bi. É possível sugerir que o cluster foi formado devido a um favorecimento termodinâmico. Através dos difratogramas e das diferenças entre os parâmetros de rede do Au/C com os dos materiais que formaram ligas, foi verificado leves modificações na estrutura cristalina do metal solvente. Porém, não foi possível afirmar se ocorreu contração ou expansão da rede cristalina, pois a variação nos parâmetros de rede foi muito pequena. A análise de EDX mostrou que apenas a liga AuSn/C apresentou a razão estequiométrica esperada. Essa medida em conjunto com a análise de DRX, indicou que o método de microemulsão foi eficiente na preparação desse material. Apesar da falta de homogeneidade observada através do EDX, também é possível dizer que o método de microemulsão foi eficiente na síntese da liga Au₂Bi/C, como foi verificado pela técnica de DRX. Porém há a necessidade de estudos mais aprofundados para se compreender o comportamento do Bi.

A caracterização eletroquímica da superfície dos materiais sintetizados, mostraram que os mesmos não sofreram alterações químicas ou físicas durante o ensaio. Os voltamogramas apresentaram grande corrente capacitiva, característica que pode estar relacionada com nanopartículas de menor tamanho. Os materiais formados por dois metais foram mais eficientes do que o Au/C, com exceção do material Au₂Bi/C sintetizado por redução por poliol, frente ao processo de eletro-oxidação do glicerol. Isso mostrou que a presença de um segundo elemento metálico

influenciou de forma positiva no desempenho eletroquímico. A técnica de cronoamperometria também apresentou um melhor desempenho para a liga AuSn/C do que os outros materiais.

Apesar da voltametria realizada na caracterização da superfície dos materiais formados por Bi ter sugerido que, devido a formação de espécies oxigenadas em potenciais mais negativos, um efeito bifuncional proporcionaria melhores resultados na eletro-oxidação do glicerol, isso não ocorreu. Portanto, pelos resultados obtidos, concluiu-se que um efeito eletrônico, juntamente com um possível efeito bifuncional, foi o responsável pelo desempenho eletroquímico superior da liga AuSn/C em relação aos demais materiais.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, BIODIESEL-INTRODUÇÃO. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acesso em: 01 fev. 2014.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Uso de Ácido Glioxílico em Produtos Cosméticos, atualizado 23 de abril de 2014 Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Cosmeticos/Assuntos+de+Interesse/Orientacoes+ao+Consumidor/Uso+de+Acido+Glioxilico+em+Produtos+Cosmeticos>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, p. 13-30, 2008.

BIANCHI, C.L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v.102–103, p. 203–212, 2005.

Biodieselbr Online Ltda, Biodiesel no Brasil. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 02 fev. 2014.

Biodieselbr Online Ltda, Glicerina - Sub-produto do biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>>. Acesso em: 02 fev. 2014.

Biodieselbr Online Ltda, Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>>. Acesso em: 1 abril 2014.

BORONAT, M.; CORMA, A.; ILLAS, F.; RADILLA, J.; SABATER, M. J. Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 50-58, 2011.

CABLE, R. E.; SCHAACK, R. E. Low-Temperature Solution Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process. **Chemistry of Materials**. v. 17, p. 6835-6841, 2005.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C. J.; ATTARD, G. A.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using supported gold catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 27, p.131-136, 2004.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; HUTCHINGS, G.J. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, n.7, p.696-697, 2002.

CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ANGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v. 4, p. 193-199. 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic Phases for Fuel Cell Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n.12, p. 4043-4049, 2004.

CHEN, G.; LI, Y.; WANG, D.; ZHENG, L.; YOU, G.; ZHONG, C.-J.; YANG, L. CAI, F.; CAI, J.; CHEN, B. H. Carbon-supported PtAu alloy nanoparticle catalysts for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid, **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 20, p. 8323-8330, 2011.

CONTE, M.; MIYAMURA, H.; KOBAYASHI, S.; CHECHIK, V. Spin trapping of Au-H intermediate in the alcohol oxidation by supported and unsupported gold catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 40, p. 7189-7196, 2009.

DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p. 125-130, 2008.

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.

DEMIREL-GULEN, S.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 166-172, 2005.

FAIRBANKS, M. Glicerina - Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**, n.487, 2009.

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

FENG, Y.; YIN, W.; Li, Z.; HUANG, C.; WANG, Y.; Ethylene glycol, 2-propanol electrooxidation in alkaline medium on the ordered intermetallic PtPb surface. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6991-6999, 2010.

FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; CAMARA, G.A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v.66, p.180-187, 2012.

FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; MARTINS, C.A.; CAMARA, G.A. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO₂ production. **Electrochemistry Communications**, v. 15, p. 14–17, 2012.

FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353–360, 1995.

GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS H.M. Effects of Alloyed and Oxide Phases on Methanol Oxidation of Pt-Ru/C Nanocatalysts of the Same Particle Size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8518–8525, 2009.

GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 3, p. 96-105, 2011.

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

GROLLEAU, C.; COUTANCEAU, C.; PIERRE, F.; LÉGER, J.-M. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. **Electrochimica Acta**. v.53, p.7157-7165, 2008.

GUO, S.; WANG, E. One-pot, high-yield synthesis of size-controlled gold particles with narrow size distribution. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n.16, p. 6740-6743, 2007.

HABIBI, E.; RAZMI, H. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p. 16800–16809, 2012.

HENRIQUES, B.G.; SOUSA, V.P.; VOLPATO, N.M.; GARCIA, S. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para a determinação do teor de ácido glicólico na matéria-prima e em formulações dermocosméticas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, p. 40-45, 2007.

HOLZWARATH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation. **Nature Nanotechnology**, v. 6, p. 534, 2011.

INNOCENTE, A.F.; ANGELO, A.C.D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**, v. 162, n.1, p. 151–159, 2006.

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

KEAST, V.J.; WILLIAMS, D.B. Quantitative compositional mapping of Bi segregation to grain boundaries in Cu. **Acta Materialia**, v.47, p. 3999-4008, 1999.

KETCHIE, W.C.; FANG, Y.-L.; WONG, M. S.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 94-101, 2007.

KIM, S.; BAE, S. W.; LEE, J. S.; PARK, J. Recyclable gold nanoparticle catalyst for the aerobic alcohol oxidation and C-C bond forming reaction between primary alcohols and ketones under ambient conditions. **Tetrahedron**, v. 65, n. 7, p. 1461-1466, 2009.

KIM, H.J.; CHOI, S.M.; GREEN, S.; TOMPSETT, G.A.; LEE, S.H.; HUBER, G.W.; KIM, W.B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 366–375, 2011.

KWON, K.; KOPER, M.T.M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 5420–5424, 2010.

KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M.T.M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. **ACS Catalysis**, v.2, p.759–764, 2012.

LIANG, D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, p.1586–1590, 2009.

LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.

MAKSIMUK, S.; YANG, S.; PENG, Z.; YANG, H. Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic PtPb Nanorods. **Jornal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 8684–8685, 2007.

MATOSO, F. Governo federal anuncia aumento no percentual de biodiesel no óleo diesel. **Globo.com-G1-ECOMOMIA**, atualizado em 28/05/2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/noticia/2014/05/governo-federal-anuncia-aumento-no-percentual-de-biodiesel-no-oleo-diesel.html>>. Acesso em 04 jan. 2015.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, p. 248–268, 2006.

Ministério de Minas e Energia – Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis, Publicações: Boletim Mensal de Combustíveis Renováveis, n. 83, dez. 2014, p. 01-22. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+Mensal+dos+Combust%C3%ADveis+Renov%C3%A1veis+N%C2%B083+-+Dezembro+2014/6f517b6a-7f7d-45ea-a9cf-d25a23427bae?version=1.0>>. Acesso em: 30 jan. 2014.

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

MOUGENOT, M.; CAILLARD, SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P. Alloy-structure-dependent electronic behavior and surface properties of Au–Pd nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 461, p. 254-259, 2008.

MOUGENOT, M.; CAILLARD, A.; SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n.3-4, p. 372 - 379, 2011.

NARDIN, P.; GUTERRES, S. S. Alfa-Hidroxiácidos: Aplicações Cosméticas e Dermatológicas. **Caderno de Farmácia**, v. 15, p. 7-14, 1999.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANGELO, A.C.D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**, v. 16, p. 246-254, 2008.

Portal Biodiesels - Glicerina, biocombustíveis e bioprodutos. Disponível em: <<http://www.biodiesels.com.br/glicerina-biocombustiveis-e-bioprodutos/>>. Acesso em: 02 fev. 2014.

POWELL, B. D.; MYKURA, H. The segregation of bismuth to grain boundaries in copper-bismuth alloys. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 1151-1156, 1973.

RADMILOVIC', V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P.N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 98 - 106, 1995.

REMONA, A. M., PHANI, K. L. Study of Methanol-tolerant Oxygen Reduction Reaction at Pt–Bi/C Bimetallic Nanostructured Catalysts. **Fuel Cells**, v. 11, p. 385-393, 2011.

RIVALDI, J. R.; SARROUH, B. F.; FIORILO, R., SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel - Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biociência & Desenvolvimento**, n. 37, p.44-51, 2007.

RODRIGUES, E. G. **Valorização do Glicerol por Oxidação Catalítica**. 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2008.

SAHOO, S. K.; NIGAM, S.; SARKAR, P.; MAJUMDER, C. Influence of Sn interaction on the structural evolution of Au clusters: A first principles study, **Chemical Physics Letters**, v. 543, p. 121–126, 2012.

SAFONOV, V. A.; CHOBA, M. A.; BULEEV, M.I. Kinetics of Surface Segregation of Bismuth Atoms at the Interface of a Mechanically Renewable Ag–Bi Alloy Electrode with a Surface Inactive Electrolyte Solution. **Elektrokhimiya**, v. 48, p. 181-191, 2012.

SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes ânions co-adsorvidos. **Química Nova**, v. 24, p. 465-472, 2001.

SAUTHOFF, G. Intermetallics, **Wiley-VCH**, 1995.

SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; DENOT, D.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.661, p.250–264, 2011.

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

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

SIMÕES, M.; BARANTON, S. COUTANCEAU, C. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 40-49, 2011.

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

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Valorização do glicerol. **Biodieselbr.com**, n. 20, Edição de Dez 2010 /Jan 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/020/direto-do-laboratorio-20.htm>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos - Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério. Pesquisa FAPESP, n. 196, p.58-63, 2012. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>>. Acesso em 01 fev. 2014.

VENANCIO, E.C.; NAPPORN, W.T.; MOTHEO, A.J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1495–1501, 2002.

XIE, S.W.; CHEN, S.; LIU, ZHAO-QING; XU, C.W. Comparison of alcohol electrooxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 882-888, 2011.

XU, C.; TIAN, Z.; SHEN, P, JIANG, S.P. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2610–2618, 2008.

WHITE, P.S.; RODGERS, J.R.; PAGE, Y.L. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**. v. B58, p. 343-348. 2002.

YAN, S.; ZHANG, S.; LIN, Y.; LIU, G. Electrocatalytic performance of gold nanoparticles supported on activated carbon for methanol oxidation in alkaline solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6986-6993, 2011.

YAN, S.; ZHANG, S. Investigation of methanol electrooxidation on Au/C catalyst in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13392-13397, 2011.

YU, C.-C.; LIU, Y.-C.; YANG, K.-H.; LI, C.-C.; WANG, C.-C. A new and clean method on synthesis of gold nanoparticles from bulk gold substrates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 109-112, 2011.

ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Bi-modified palladium nanocubes for glycerol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 34, p. 335-338, 2013.

ZALINEEVA, A.; SEROV, A.; PADILLA, M.; MARTINEZ, U.; ARTYUSHKOVA, K.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; ATANASSOV, P.B. Self-Supported PdxBi Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol in Alkaline Media. **Jornal American Chemical Society**, v.136, p.3937–3945, 2014.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 6, p. 2191-2195, 2006.

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

ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.119-120, p.40-48, 2012.

ZHANG, J.-J.; LIANG, Y.-J.; Li, N.; Li, Z.-Y.; Xu, C.-W.; JIANG, S. P. A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v.59, p.156-159, 2012.