

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais**

**Francielle Bortoloti**

**O EFEITO DA ORDENAÇÃO E ESTRUTURA GEOMÉTRICA DOS  
MATERIAIS PtSn/C E PdSn/C NA ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL EM  
MEIO ALCALINO**

**Bauru**

**2016**

**Francielle Bortoloti**

**O EFEITO DA ORDENAÇÃO E ESTRUTURA GEOMÉTRICA DOS MATERIAIS  
PtSn/C E PdSn/C NA ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL EM MEIO ALCALINO.**

Dissertação apresentada a  
Universidade Estadual Paulista  
“Julio de Mesquita Filho” – Curso de  
Mestrado, como requisito à  
obtenção do título de Mestre em  
Ciências e Tecnologia de Materiais  
sob a orientação do Prof. Dr.  
Antonio Carlos Dias Ângelo.

**Bauru**

**2016**

Bortoloti, Francielle.

O efeito da ordenação e estrutura geométrica dos materiais PtSn/C e PdSn/C na eletrooxidação do glicérol em meio alcalino / Francielle Bortoloti, 2016  
92 f. : il.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Intermetálicos. 2. Ligas. 3. Glicérol. 4. Eletrooxidação. 5. Efeito Eletrônico. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE FRANCIELLE BORTOLOTI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.**

Aos 24 dias do mês de março do ano de 2016, às 14:30 horas, no(a) Sala 2 da Pós-graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. ADALGISA RODRIGUES DE ANDRADE do(a) Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras / Universidade de São Paulo/ Ribeirão Preto, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de FRANCIELLE BORTOLOTI, intitulada **O EFEITO DA ORDENAÇÃO E ESTRUTURA GEOMÉTRICA DOS MATERIAIS PtSn/C E PdSn/C NA ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL EM MEIO ALCALINO**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. 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. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. ADALGISA RODRIGUES DE ANDRADE

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo que aceitou me orientar, pelo seu apoio, paciência e incentivo ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho e ao técnico Márcio de Paula do Instituto de Química de São Carlos (USP) que realizaram as análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.

Ao técnico Vitor A. do Sacramento do Departamento de Engenharia de Materiais (UFSCar) pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Hebe de las Mercedes Villulas do Instituto de Química de Araraquara (UNESP), que realizou as medidas de XAS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

À colega Amanda Cristina Garcia que ajudou na interpretação dos resultados de XAS.

Ao Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes e ao técnico Eduardo José Crevelin da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP), pelas análises de HPLC-MS.

Aos colegas de laboratório, Tatiane, Leandro, Letícia, Jéssica, Karina, Laura e Lucas pelo companheirismo e colaboração.

Aos meus pais Maria e Paulo (*in memorium*) e ao meu namorado Jonathan, pelo carinho, amor e apoio nos momentos mais difíceis.

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Atualmente uma quantidade demasiadamente grande de glicerol tem sido produzida. O desenvolvimento de materiais que consigam eletro-oxidar essa molécula é de extrema importância, para que assim, este composto possa ter aplicações na geração de energia ou mesmo produzir produtos de interesse industrial. No presente trabalho foram estudadas as reações de oxidação do glicerol sobre as nanopartículas intermetálicas ordenadas PtSn/C, PdSn/C e as ligas PtSn/C, PdSn/C em meio alcalino. A caracterização físico-química dos materiais foi realizada por Difração de Raios-X, Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução e Espectroscopia de Absorção de Raios-X. Estas análises indicaram a formação de fases intermetálicas quando utilizado o método de redução por poliol, e a formação de ligas metálicas quando empregado o método da microemulsão. O desempenho eletroquímico foi avaliado pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Todas as nanopartículas apresentaram atividade frente à reação de oxidação do glicerol, sendo que os materiais à base de Pt se destacaram em relação aos de Pd. Além disso, foi o intermetálico ordenado PtSn/C que demonstrou melhor desempenho eletroquímico, o que pode ser atribuído ao efeito eletrônico provocado pela adição do segundo metal (Sn). Através das análises dos espectros de massas foi identificado que para os materiais PtSn/C os produtos formados durante a eletrólise foram gliceraldeído, ácido glicólico e ácido fórmico, evidenciando a clivagem entre as ligações C-C. Em relação a PdSn/C, a quebra entre as ligações C-C não ocorreu, e os produtos formados foram gliceraldeído ou dihidroxiacetona para o intermetálico ordenado

PdSn/C, e ácido tartrônico para a liga PdSn/C. Foi sugerido o mecanismo da reação de oxidação do glicerol nos materiais estudados.

**Palavras-chave:** Intermetálicos, ligas, glicerol, eletro-oxidação, efeito eletrônico.

## **ABSTRACT**

Nowadays, the huge amount of glycerol produced from biodiesel obtaining process becomes an important environmental concern in our country. So, development of new and improvement of ancient methods of using glycerol urges to avoid the unappropriated discard of this compound and the consequent environmental pollution. Among the several methods early proposed, the enhancement of electrode materials able to electrooxidize glycerol appears as viable alternative to produce energy and/or high aggregated value chemicals. In the present work, it was investigated the performance of ordered intermetallic nanoparticles PtSn/C and PdSn/C and the alloys PtSn/C and Pd/Sn/C as anode materials to electrooxidize glycerol molecule in alkaline medium. The physical-chemical characterization of the synthesized nanoparticles was performed by using X-Ray Diffraction, Energy-Dispersive Spectrometry, High Resolution Transmission Electronic Microscopy and X-ray Absorption Spectroscopy techniques. The physical-chemical characterization confirmed the prevalence of ordered intermetallic structure from the synthetic route via polyol-modified protocol as well as the alloy structure prevalence as the materials were synthesized via micro-emulsion protocol. The electrochemical performance of the materials was investigated by using cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. All materials proved to be active for the glycerol electrooxidation reaction and it was observed the superior performance of the materials based on Pt as compared to the similar ones based on Pd. Moreover, ordered intermetallic PtSn/C presented the best performance among all the studied materials, which was proposed to be a consequence of the electronic effect of the neighbor Sn atom towards the Pt adsorption site. From mass spectra analysis,

glyceraldehyde, glycolic acid and formic acid were detected as main products as the electrooxidation took place at Pt surfaces, evidencing the C-C bond cleavage. On the other hand, the same phenomenon was not observed for the reaction at Pd materials and the main products detected were glyceraldehyde or dihydroxyacetone for ordered intermetallic PdSn/C and tartronic acid for PdSn/C alloy. The corresponding electrooxidation mechanisms were proposed for the reaction occurring on all materials.

**Keywords:** Intermetallics, alloys, glycerol, electro-oxidation, electronic effect.

## Lista de Figuras

<b>Figura 01</b> - Reação de Transesterificação do Biodiesel .....	18
<b>Figura 02</b> - Produção Mensal de Biodiesel desde 2005 até dezembro de 2015 .....	19
<b>Figura 03</b> - Fórmula estrutural do glicerol .....	19
<b>Figura 04</b> - Produtos obtidos pela conversão do glicerol .....	21
<b>Figura 05</b> - Produtos da oxidação do glicerol, preço e aplicações.....	22
<b>Figura 06</b> - Esquema da eletro-oxidação de glicerol sob nanopartículas de Au e Pt.....	27
<b>Figura 07</b> - Modelo esquemático do efeito de um átomo externo (marrom) à Pt (azul). A) CO adsorvido em ponte, B) efeito geométrico – CO adsorvido linearmente e C) efeito bifuncional – mecanismo de Langmuir – Hinshelwood.....	39
<b>Figura 08</b> - Diagramas de Fases de Pt-Sn e Pd-Sn .....	41
<b>Figura 09</b> - Esquema das etapas envolvendo a síntese das nanopartículas intermetálicas ordenadas PtSn/C e PdSn/C.....	46
<b>Figura 10</b> - Esquema das etapas envolvendo a síntese das ligas metálicas PtSn/C e PdSn/C.....	48
<b>Figura 11</b> - Célula eletroquímica utilizada nos experimentos .....	51
<b>Figura 12</b> - Difractogramas de Raios-X dos intermetálicos ordenados (A) PtSn/C, (B) PdSn/C e das ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C à temperatura ambiente. A linha preta refere-se ao perfil obtido; as linhas azuis correspondem aos dados do padrão dos materiais, adquiridos na base de dados Crystmet.....	54
<b>Figura 13</b> - Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e para as ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C.....	62
<b>Figura 14</b> - Histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas intermetálicas ordenadas A) PtSn/C, B) PdSn/C, e ligas metálicas C) PtSn/C, D) PdSn/C.....	63
<b>Figura 15</b> - Imagens obtidas por difração de elétrons com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para o intermetálico ordenado A) PtSn/C e para a liga B) PtSn/C .....	64

- Figura 16** - Espectro de Xanes na borda  $L_3$  da Pt para os eletrocatalisadores A) intermetálico ordenado PtSn/C e B) Liga PtSn/C.  $E = 0,5$  e  $0,6$  V ..... 65
- Figura 17** - Espectro de Xanes na borda  $L_3$  da Pt para os eletrocatalisadores PtSn intermetálico ordenado e PtSn liga. A)  $E = 0,5$  V e B)  $E = 0,6$  V ..... 66
- Figura 18** - Voltamogramas cíclicos dos intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e das ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C em KOH 0,5 M com velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 68
- Figura 19** - Voltamogramas cíclicos dos intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e das ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C obtidos na eletro-oxidação do glicerol  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , em solução eletrolítica de KOH  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $100^\circ$  ciclo,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 71
- Figura 20** - Curvas cronoamperométricas obtidas em Glicerol + KOH para os intermetálicos A) PtSn/C, B) PdSn/C e para as ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C. Tempo de polarização 1200 s. .... 75
- Figura 21** - Gráfico comparativo entre a voltametria cíclica (linha contínua preta) e a cronoamperometria (ponto azul) obtidas na eletro-oxidação do glicerol sobre os intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e as ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C ..... 77
- Figura 22** - Espectros de massas dos produtos obtidos durante a eletrólise do glicerol sobre os intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e as ligas C) PtSn/C, no modo negativo e D) PdSn/C, no modo positivo. O círculo vermelho corresponde ao produto formado. .... 79
- Figura 23** - Mecanismo proposto para a reação de oxidação do glicerol sobre os materiais de PtSn/C em meio alcalino. O círculo vermelho corresponde ao produto formado em maior quantidade para o intermetálico ordenado PtSn/C, o círculo verde ao produto formado em maior quantidade para a liga PtSn/C e a linha pontilhada representa um possível caminho da reação ..... 82
- Figura 24** - Mecanismo proposto para a reação de oxidação do glicerol sobre os materiais de PdSn/C em meio alcalino. O círculo vermelho corresponde ao produto formado em maior quantidade para o intermetálico ordenado PdSn/C, o círculo verde ao produto formado em maior quantidade para a liga PdSn/C e a linha pontilhada representa um possível caminho da reação ..... 83

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 01</b> - Processos e produtos obtidos a partir do glicerol .....	22
<b>Tabela 02</b> - Parâmetros cristalográficos obtidos pelas suas respectivas fichas cristalográficas (Crystmet) .....	57
<b>Tabela 03</b> - Resultados obtidos pelas análises dos dados de difração de raios-X para as ligas PtSn/C e PdSn/C .....	59
<b>Tabela 04</b> - Razão atômica média obtida através da análise de EDX dos materiais nanoestruturados sintetizados e seus respectivos desvios padrão ..	60
<b>Tabela 05</b> - Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica na eletro-oxidação do glicerol.....	72
<b>Tabela 06</b> - Parâmetros eletroquímicos obtidos por cronoamperometria na eletro-oxidação do glicerol .....	76

## Lista de Abreviaturas

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
- CPE – Eletrólise a Potencial Controlado
- DAG – Diacilglicerol
- DHA - Dihidroxiacetona
- DRX – Difração de Raios-X
- DTA/TGA – Análise Térmica Diferencial/Análise Termogravimétrica
- EDX – Energia Dispersiva de Raios-X
- EXAFS – Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida
- FCC – Cúbica de Face Centrada
- FCT – Tetragonal de Face Centrada
- FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
- GTEB – Glicerol Terc-Butílico
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
- HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
- MAG - Monoacilglicerol
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MPG - Monopropilenoglicol
- MTEB – Éter Metil Terc-Butílico
- MWCNT – Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes
- OP – *Onset Potential*

ORR – Reação de Redução de Oxigênio

PD – Propanodiol

RBS – Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford

RHE – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SCE – Eletrodo Saturado de Calomelano

TEG – Tetraetilenoglicol

VC – Voltametria Cíclica

XANES – Absorção de Raios-X de Estrutura de Borda

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios-X

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 Biodiesel .....	17
1.2 Problemas da Superprodução do Glicerol .....	19
1.3 Eletro-oxidação do Glicerol.....	23
1.4 O Efeito do Ordenamento.....	38
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>44</b>
<b>3. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
3.1 Síntese das Nanopartículas Intermetálicas Ordenadas PtSn/C e PdSn/C .....	45
3.2 Síntese da Liga PtSn/C .....	47
3.3 Caracterização Físico-Química .....	48
3.3.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	48
3.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) ...	48
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) .....	49
3.3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) .....	49
3.4 Preparação do Eletrodo de Trabalho.....	50
3.5 Caracterização Eletroquímica da Superfície.....	50
3.6 Avaliação do Desempenho Eletroquímico .....	52
3.7 Identificação dos Produtos Obtidos por Eletrólise .....	52
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
4.1 Caracterização Físico-Química .....	54
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	54

4.1.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) ...	60
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) .....	61
4.1.4	Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) .....	65
4.2	Caracterização Eletroquímica da Superfície.....	67
4.3	Avaliação do Desempenho Eletroquímico .....	70
4.3.1	Voltametria Cíclica.....	70
4.3.2	Cronoamperometria.....	74
4.4	Identificação dos Produtos Obtidos por Eletrólise .....	79
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>

# 1. INTRODUÇÃO

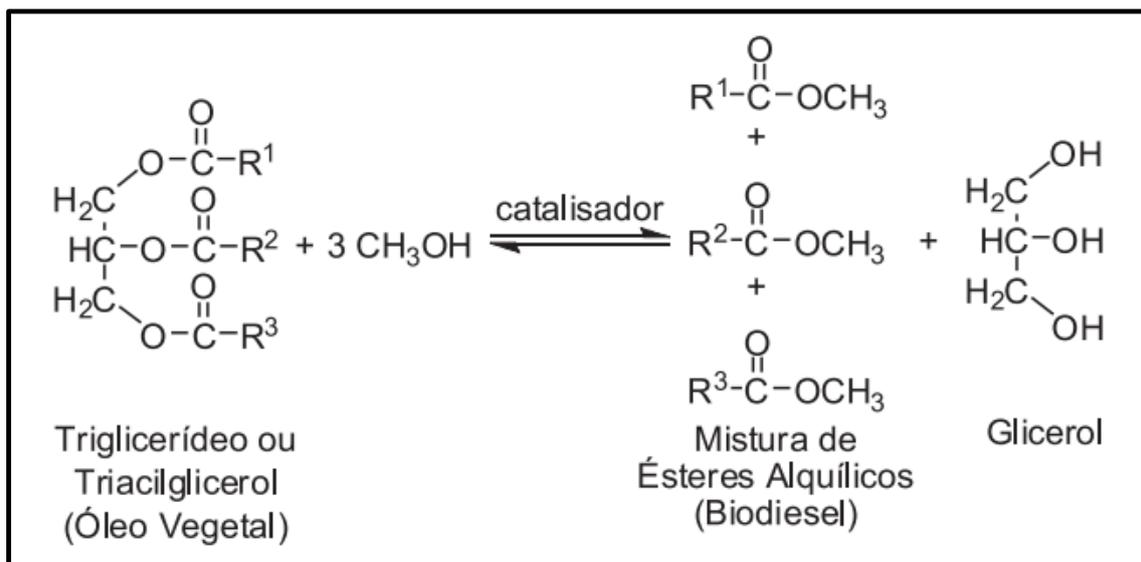
## 1.1 Biodiesel

Nos dias de hoje diversas ações são tomadas influenciadas pela preocupação mundial em se obter fontes energéticas que sejam ambientalmente favoráveis e que não se esgotem futuramente. Gerou-se, a partir disto, a necessidade pela procura de novas formas de obtenção de energia e, é neste panorama que surge a utilização da biomassa.

Os óleos vegetais já vêm sendo testados como fontes de energia desde o final do século XIX, quando Rudolf Christian Karl Diesel criou um motor alimentado com óleo de amendoim (BIODIESEL, 2013). Este tipo de energia acabou ganhando destaque ao longo dos séculos por se tratar de uma fonte renovável. Além disso, com o surgimento da crise do petróleo em 1973, os governos incentivaram cada vez mais o desenvolvimento de alternativas viáveis para substituir os combustíveis fósseis (BIODIESELBR, 2015). O Brasil, por apresentar uma geografia favorável ao cultivo de diversas plantas, ou seja, possuir vastas regiões de terras férteis em conjunto com a hidrografia e o clima, com chuvas regulares, é um país com grande potencialidade para a produção de óleos vegetais. Desse modo, a partir de 1975, o Brasil começou a utilizar o biodiesel como fonte de energia.

O biodiesel é um produto da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, obtendo-se como subproduto o glicerol (LÔBO; FERREIRA, 2009). Esta reação, chamada de transesterificação é mostrada na Figura 01:

**Figura 01** - Reação de Transesterificação do Biodiesel.

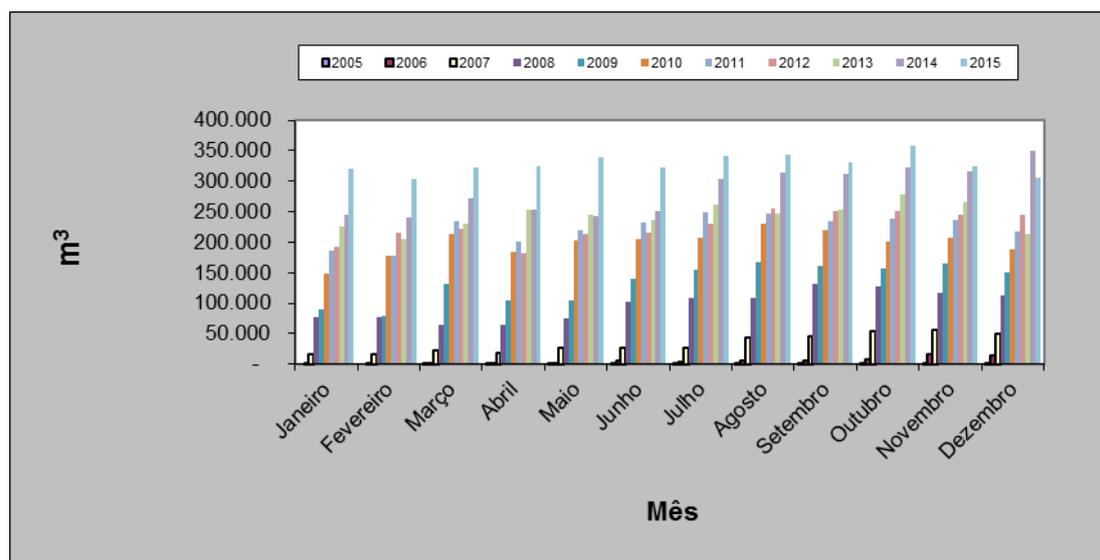


Fonte: RINALDI et al. (2007).

No ano de 2004, o governo, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), começou a incentivar a mistura do biodiesel ao diesel proveniente de origem fóssil. Mas foi a partir de 2008 que essa mistura tornou-se obrigatória. Inicialmente a porcentagem obrigatória de biodiesel no diesel de petróleo era de 2%, porém, aos longos dos anos essa margem foi aumentando, alcançando o percentual de 7% em novembro de 2014. Com isso o Brasil tornou-se um dos principais produtores de Biodiesel, juntamente com o Estados Unidos. A Figura 02, mostra o crescimento da produção do biodiesel no Brasil.

Simultaneamente ao crescimento acentuado da produção do biodiesel, tem-se a superprodução do glicerol, uma vez que, 10% do volume total do biodiesel produzido corresponde ao seu subproduto. Dessa forma é imprescindível o desenvolvimento de novas utilidades para essa grande quantidade de glicerol gerada.

**Figura 02** - Produção Mensal de Biodiesel desde 2005 até dezembro de 2015.

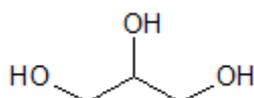


Fonte: ANP (2016).

## 1.2 Problemas da Superprodução do Glicerol

O glicerol (1,2,3 propanotriol) é um poliálcool com três grupos hidroxilas na sua estrutura, seu nome é derivado da palavra grega *glykys*, que significa doce. É um líquido incolor, de sabor adocicado, viscoso e sem cheiro. (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

**Figura 03** - Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com o boletim da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel atingiu o valor de 3.937.269 m<sup>3</sup> ou cerca de 3,94 bilhões de litros no ano de 2015 (ANP, 2016), com isso a

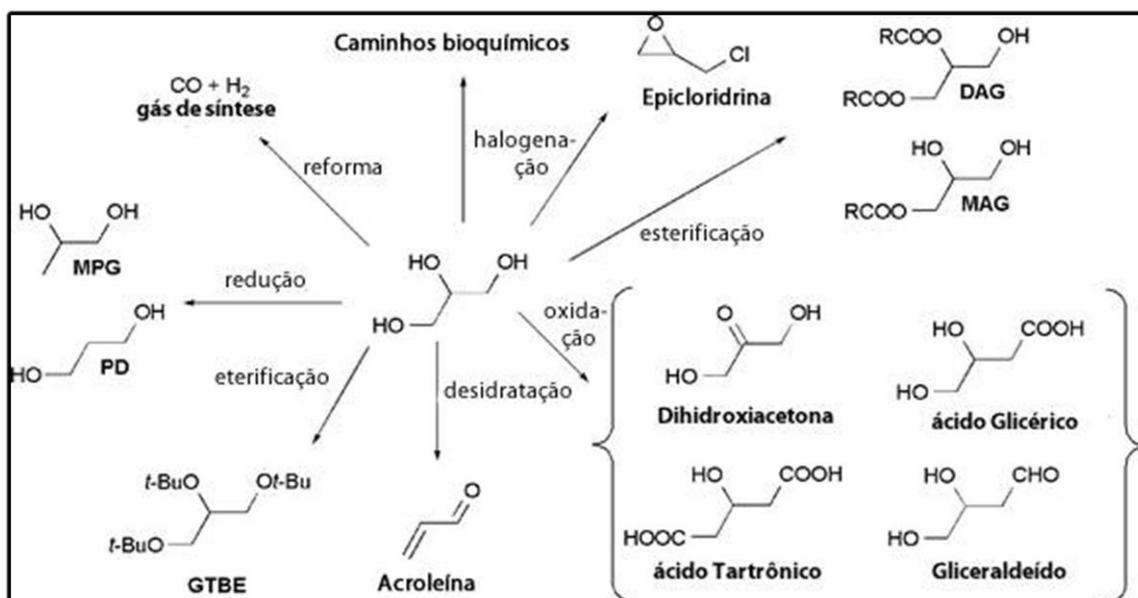
produção de glicerol também cresceu aceleradamente, produzindo cerca de 394 milhões de litros desse co-produto.

Apesar do glicerol apresentar inúmeras utilidades nas indústrias de cosméticos, fármacos, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos e também na indústria de alimentos, o volume que está sendo produzido é demasiadamente maior do que a capacidade de absorção do mercado. Desta forma, há uma grande preocupação envolvendo o descarte indevido do glicerol no meio ambiente, visto que no Brasil não há leis específicas para este fim. Existem somente leis que regularizam o descarte de efluentes industriais de uma forma geral. Mas já é certo que quando este glicerol é descartado nos rios, ocorre o consumo excessivo de oxigênio provocando a morte da população aquática e, além disso, quando ele é queimado libera na atmosfera, a acloreína, um composto cancerígeno e tóxico (BATISTA, 2007).

Com a finalidade de evitar problemas ocasionados pela superprodução do glicerol, faz-se necessária a procura por novas alternativas que utilizem esse grande volume de glicerol produzido, ao mesmo tempo que estas alternativas possam ser econômica e ambientalmente favoráveis.

Neste contexto, diversas aplicações vêm sendo desenvolvidas pelo fato do glicerol ser uma molécula com grande potencial de funcionalização. Este tri-álcool pode oferecer inúmeras oportunidades para conversões químicas, bioquímicas ou para a produção de produtos químicos com valor agregado (KATRYNIOK et al., 2010). Um esquema das possibilidades de conversões do glicerol está ilustrado na Figura 04.

**Figura 04** - Produtos obtidos pela conversão do glicerol.



Fonte: KATRYNIOK et al. (2010).

Entre os processos mostrados na Figura 04, obtém-se uma gama de produtos com uma variedade de aplicações e estão resumidos na Tabela 01.

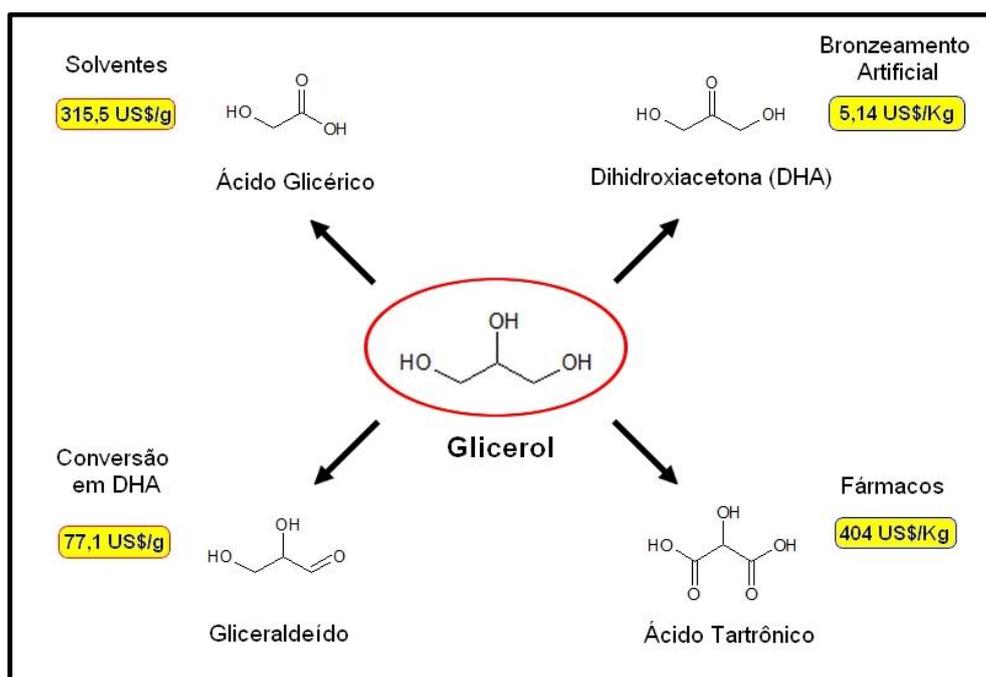
Um processo que leva a síntese de produtos valiosos da química fina consiste na oxidação parcial do glicerol a ácidos carboxílicos (ácido glicérico, tartrônico, entre outros), aldeídos (gliceraldeído) ou cetonas (dihidroxiacetona). A Figura 05 apresenta os principais produtos obtidos a partir da oxidação do glicerol e seus respectivos custos estimados no mercado internacional.

Além de todas estas aplicações o glicerol pode ser utilizado ainda, na obtenção de blocos de construções quirais utilizados na síntese de fármacos e produtos naturais (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011), como ingrediente em alimentos para rações de animais, em dietas de não-ruminantes e ruminantes (YANG; HANNA; SUN, 2012).

**Tabela 01** - Processos e produtos obtidos a partir do glicerol.

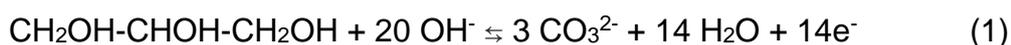
Processo	Produto	Aplicação	Referência
<b>Halogenação</b>	Epicloridrina	Fabricação das resinas epóxi	PAGLIARO et al., 2007; KATRYNIOK et al., 2010.
<b>Reforma</b>	H <sub>2</sub> + CO	Gás de síntese	PAGLIARO et al., 2007; KATRYNIOK et al., 2010.
<b>Eterificação</b>	Glicerol Terc-Butílico (GTEB)	Aditivo da Gasolina	PAGLIARO et al., 2007; KATRYNIOK et al., 2010.
<b>Redução</b>	Propilenoglicol (MPG) ou 1,3-Propanodiol (PD)	Polímeros: automóveis, eletrodomésticos, embalagens, etc	KATRYNIOK et al., 2010; APOLINÁRIO; PEREIRA; FERREIRA, 2012.
<b>Desidratação</b>	Acroleína	Produção de Ácido Acrílico	PAGLIARO et al., 2007.
<b>Esterificação</b>	Monoacilglicerol (MAG) e Diacilglicerol (DAG)	Emulsificantes	(KATRYNIOK et al., 2010).

**Figura 05** – Produtos da oxidação do glicerol, preço e aplicações.



Fonte: Elaborado pela autora.

Uma outra possível aplicação do glicerol seria para a produção de energia, por meio de dispositivos eletroquímicos. A molécula deste tri-álcool possui alta densidade de energia teórica ( $5,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) e é o derivado da biomassa com maior capacidade de geração de elétrons ( $14e^-$ ). Sua oxidação completa é mostrada na equação (1) (SIMÕES; BARANTON; COUNTACEAU, 2010):



Para que ocorra esse rendimento máximo, é necessário que haja a clivagem da ligação C-C, convertendo a molécula de glicerol diretamente em  $\text{CO}_2$ . Contudo, o que se observa é que essa oxidação ocorre por diversas vias, levando à formação de produtos resultantes da reação incompleta, pois há uma grande dificuldade no rompimento das ligações entre os carbonos. Como resultado têm-se a formação de intermediários que acabam envenenando a superfície dos eletrocatalisadores em baixos sobrepotenciais, diminuindo assim a eficiência do sistema (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011).

Neste panorama, o que se busca então, é o desenvolvimento de eletrocatalisadores que possam ser altamente ativos para a quebra da ligação C-C, ao mesmo tempo que venham ser resistentes ao envenenamento por intermediários (GOMES et al., 2012). Sendo assim, faz-se necessário o estudo e o desenvolvimento de materiais que apresentem um bom desempenho eletroquímico e energético, bem como se tornem viáveis em sistemas reais.

### 1.3 Eletro-oxidação do Glicerol

Na última década o glicerol acabou despertando o interesse de muitos grupos de pesquisas no campo da Eletrocatalise. Na busca por um melhor

entendimento dos processos decorrentes da oxidação desse álcool, melhor eficiência de conversão energética e/ou produção de compostos de interesse industrial, é possível encontrar na literatura diversos eletrocatalisadores que vem sendo empregados nessa reação. A seguir, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento das pesquisas frente à reação de eletro-oxidação do glicerol.

Por meio da voltametria cíclica (VC), tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, Kahyaoglu e co-autores (KAHYAOGLU; BEDEN; LAMY, 1984) estudaram a eletro-oxidação do glicerol sob superfícies de Au e Pt. Para o meio ácido somente os eletrodos de Pt apresentaram atividade, enquanto que para o meio alcalino ambos os eletrodos foram ativos. Os autores propuseram ainda o mecanismo de ambas as reações, sendo que para Pt a etapa determinante é adsorção, enquanto que para o Au a etapa determinante é a desidrogenação.

Roquet e colaboradores (ROQUET et al., 1994) estudaram os efeitos do potencial e do pH frente à eletro-oxidação do glicerol em eletrodos de Pt. Isto foi feito utilizando técnica de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) durante a eletrólise a potencial controlado (CPE). Em meio ácido, a oxidação do glicerol se processou formando o ácido fórmico, ácido oxálico e ácido glicólico quando o potencial de eletrólise foi definido na região de oxigênio (1,30 vs. RHE), já quando o potencial aplicado foi antes do início da oxidação ocorreu a formação seletiva de gliceraldeído. Em meio alcalino o principal produto da reação foi o gliceraldeído.

Venâncio e co-autores (VENANCIO; NAPPORN; MOTHEO, 2002) investigaram a eletro-oxidação do glicerol sobre micropartículas de platina dispersas em matrizes de filmes de polianilina (PAni). Os filmes foram obtidos

por meio de eletrossíntese no modo potencioestático em dois substratos diferentes: ouro e carbono vítreo. A eletro-oxidação do glicerol foi estudada em ambos os eletrodos utilizando a técnica de voltametria cíclica. Segundo os autores a densidade de corrente foi maior com o aumento da carga de Pt. O início da oxidação de glicerol foi em potencial 0,125 V menos positivo para o eletrodo de Au/PAni-Pt do que para GC/PAni-Pt. Além disso, as correntes de oxidação de glicerol foram superiores no Au/PAni-Pt.

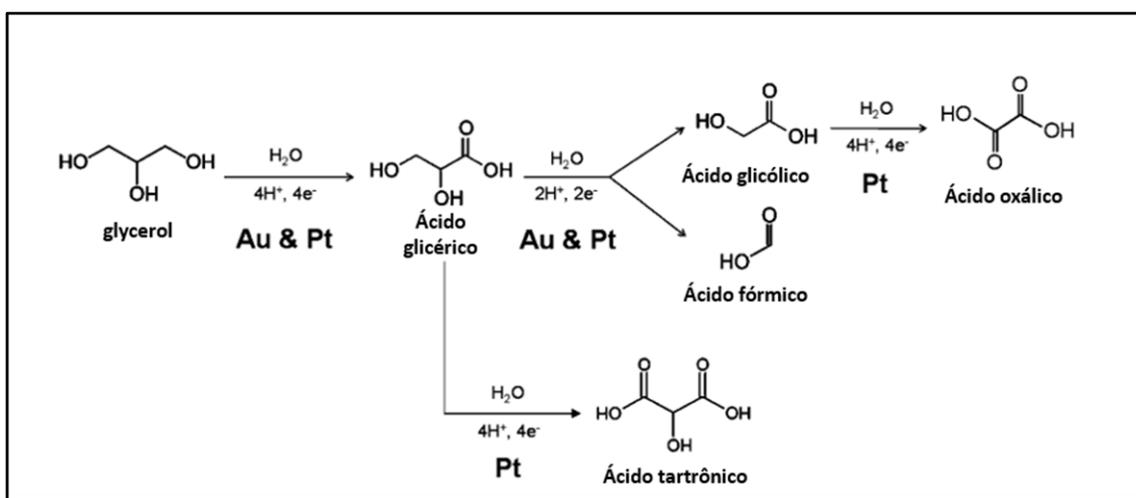
Grace e Pandian (GRACE; PANDIAN, 2006) por meio de nanopartículas de Pt, nanopartículas bimetálicas Pt-Pd e Pt-Pd/Ru imobilizadas em eletrodos de polianilina, realizaram um estudo comparando a interação do glicerol com estes catalisadores. De acordo com os resultados de voltametria cíclica em meio ácido (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) observou que a oxidação do glicerol não ocorreu em matrizes de polianilina não modificadas, ao passo que na presença de Pt, a oxidação começou em 0,5 V vs. SCE. Foi observado ainda que a presença do segundo metal apresentou um efeito notável sobre a reação. Nos sistemas bimetálicos Pt-Pd a corrente de oxidação foi de 9,2 mA, enquanto que em sistemas de polianilina modificado por Pt foi de 4,4 mA. Além disso, a oxidação do glicerol se mostrou ser menos susceptível ao envenenamento quando nanopartículas de Ru foram adicionadas ao bimetálico Pt-Pd. Com isso os autores concluíram que as nanopartículas incorporadas em polianilina puderam melhorar significativamente a eficiência eletrocatalítica da reação de oxidação do glicerol. A atividade mais elevada e a estabilidade dos eletrodos estariam relacionadas com a estabilização das nanopartículas metálicas no ambiente polimérico e a presença de Pd e Ru na Pt que puderam inibir a formação de espécies de CO fortemente adsorvidas.

Bambagioni e colaboradores (BAMBAGIONI et al., 2009) sintetizaram nanopartículas de Pd e Pt-Ru suportados em nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) e foram investigados frente à reação de eletro-oxidação do metanol, etanol e glicerol em meio alcalino (KOH) em meia célula. As nanopartículas foram caracterizadas segundo as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). De acordo com os resultados obtidos para Pd/MWCNT o glicerol foi o álcool que apresentou melhor desempenho em termos de densidade de corrente de pico ( $53,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ), já em relação ao potencial de início de oxidação (OP), o etanol ( $-0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) foi o que apresentou menor valor (glicerol OP  $=-0,60 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ). Por meio das técnicas de cromatografia iônica e da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) obteve glicolato, glicerato, tartronato, oxalato, formiato e carbonato como produtos da oxidação do glicerol. Além disso, observou que os ânodos de Pt-Ru/MWCNT em meio ácido são largamente inferiores em termos de atividade e estabilidade eletroquímica do que os eletrodos de Pd/MWCNT em meio alcalino.

Segundo Kwon e Koper (KNOW; KOPER, 2010) em meio alcalino (NaOH 0,1 M) a eletro-oxidação do glicerol sob a superfície de Pt se processou formando inicialmente o ácido glicérico ( $0,35 \text{ V}$  até  $0,8 \text{ V}$ ), a partir de então surgiram os produtos secundários ( $0,4 \text{ V}$ ): o ácido glicólico e ácido fórmico. Por sua vez uma parte do ácido glicólico foi convertido em ácido oxálico. Além disso, também foi observada a formação de ácido tartrônico, resultado de uma via alternativa da oxidação do ácido glicérico. Em relação à superfície de Au, só não se constatou a formação de ácido tartrônico e ácido oxálico, os outros produtos foram os

mesmos encontrados para a Pt. Os autores realizaram estas análises combinando a técnica de voltametria cíclica e a cromatografia líquida de alta desempenho “on-line”, ou seja, durante a voltametria as amostras foram recolhidas continuamente e analisadas em um sistema HPLC. O esquema que ilustra o mecanismo dessa reação é mostrado na Figura 06.

**Figura 06** - Esquema da eletro-oxidação de glicerol sob nanopartículas de Au e Pt.



Fonte: KNOW; KOPER (2010).

Jeffery e Camara (JEFFERY; CAMARA, 2010), investigaram a reação de eletro-oxidação do glicerol sob ouro policristalino em meio alcalino (KOH 0,1 M). De acordo com os dados de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtiveram como produtos desta reação  $\text{CO}_2$ , gliceraldeído, glicerato, carbonato, formiato, glicolato e íons hidroxipiruvato. A presença inequívoca do  $\text{CO}_2$ , foi explicada pelo consumo de  $\text{OH}^-$  durante a reação, que teve como consequência uma redução no pH, obrigando assim o glicerol e/ou seus fragmentos reagirem com a água. Explicação esta que gera muita incerteza.

Simões, Baranton e Coutanceau (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010) sintetizaram nanocatalisadores de Pd, Pt, Au suportados em carbono e bimetálicos PdAu e PdNi com diferentes composições e estudaram a reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino (NaOH 1M). A caracterização física foi realizada utilizando as técnicas de DRX e MET. De acordo com os dados de VC o catalisador Pt/C apresentou o potencial de início de oxidação em 0,4 V vs. RHE, que foi aproximadamente 0,15 V inferior ao obtido para os monometálicos Pd/C e Au/C. Já em relação aos catalisadores bimetálicos Pd<sub>x</sub>Me<sub>1-x</sub>/C, estes apresentaram um OP menos positivo do que os monometálicos Pd/C e Au/C, mas não inferior à Pt/C. Além disso os catalisadores bimetálicos Pd<sub>0,3</sub>Au<sub>0,7</sub>, Pd<sub>0,5</sub>Au<sub>0,5</sub> e Pd<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub> nesta ordem, apresentaram maior atividade em baixos potenciais (0,45 a 0,7 V). De acordo com a banda de absorção em 1575 cm<sup>-1</sup> do espectro de FTIR, os autores sugeriram que o mecanismo da reação de eletro-oxidação do glicerol em Pd/C, catalisadores à base de Pd e Pt/C ocorreu levando à formação de três produtos diferentes: íon glicerato, íon tartronato e íon mesoxálico. No caso do Au/C um outro produto importante encontrado foi o íon hidróxi-piruvato.

Gomes e Tremiliosi-Filho (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011) através da técnica de FTIR estudaram os intermediários da reação e produtos formados na eletro-oxidação do glicerol em eletrodos policristalinos de ouro e platina, tanto no meio ácido (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) quanto no meio alcalino (0,1 M NaOH). Através dos resultados obtidos os autores verificaram que para a superfície de Au, a reação de eletro-oxidação do glicerol é dependente do pH. Assim em meio básico os produtos encontrados foram a dihidroxi-acetona, o ácido tartrônico, o ácido mesoxálico, o ácido glioxílico e CO<sub>2</sub>, enquanto que em meio ácido obtiveram o

ácido tartrônico, o ácido fórmico e CO<sub>2</sub>. Em relação aos eletrodos de Pt os produtos encontrados foram independentes do pH do meio reacional, dessa forma, ocorreu a formação de ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e CO<sub>2</sub>.

Martins, Giz e Camara (MARTINS; GIZ; CAMARA, 2011) investigaram a reação de eletro-oxidação do glicerol em platina policristalina em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1 M). Os dados de VC mostraram que a eletro-oxidação do glicerol começou no potencial de 0,45 V vs. RHE, sendo que ocorreram picos duplos de corrente nos potenciais de 0,7 e 0,77 V. As análises de FTIR indicaram que durante a oxidação do glicerol grandes quantidade de CO<sub>2</sub> foram produzidas, sendo que esta produção começou em baixos potenciais e foi dependente da formação anterior de CO adsorvido. Além disso uma via paralela também foi detectada, esta envolveu a formação de um ácido carboxílico, o ácido glicérico. Porém de acordo com as bandas relativas do CO<sub>2</sub> e do ácido, notou-se que a produção de CO<sub>2</sub> foi a característica dominante nos espectros.

Mougenot e colaboradores (MOUGENOT et al., 2011) sintetizaram por *sputtering* catalisadores PdAu em diferentes proporções afim de avaliar o desempenho eletroquímico destes materiais frente à reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino (NaOH 0,1 M). A partir das técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e espectroscopia por retroespalhamento rutherford (RBS) foram analisadas a composição e a carga atômica do metal. De acordo com os dados de VC o bimetálico *co-sputtered* Pd<sub>0,7</sub>Au<sub>0,3</sub> deslocou o OP para potenciais mais positivos cerca de 0,1 V do que o observado para Pd e Au. Além disso o catalisador *co-sputtered* Pd<sub>0,7</sub>Au<sub>0,3</sub> apresentou um aumento da atividade catalítica no potencial de 0,5 a 0,8 V vs.

RHE, sua densidade de corrente chegou a ser cerca de 10 vezes maior do que a registrada para Au e Pd puros. Segundo os autores o mecanismo da reação envolveu a adsorção de glicerol sob a superfície de Pd e a formação de espécies hidroxilas na superfície do Au conduzindo a melhor atividade catalítica através do mecanismo bifuncional.

Gomes e co-autores (GOMES et al., 2012) investigaram a oxidação eletroquímica do glicerol em monocristais de Pt com baixo índice em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$ ) por VC e FTIR. De acordo com os resultados, constatou-se que o CO ligado linearmente é adsorvido como intermediário comum na oxidação do glicerol em Pt (111), Pt (100) e Pt (110). Porém, esta espécie permanece ligada à Pt (100) e (110) até potenciais mais altos do que Pt (111), tornando dessa forma Pt (111) mais ativa na eletro-oxidação do glicerol do que Pt (100) e (110). Além disso compostos contendo o grupo carbonila e  $\text{CO}_2$  foram detectados como produtos da reação em todas as superfícies dos monocristais. Em Pt (111) os compostos contendo o grupo carbonila foram formados acima de 0,3 V, enquanto o  $\text{CO}_2$  foi formado acima de 0,5 V. Em Pt (100) e Pt (110), os compostos contendo o grupo carbonila e  $\text{CO}_2$  foram formados acima de 0,5 V. Comparando-se ainda, as intensidades relativas das bandas de  $\text{CO}_2$  e carbonila, os resultados foram muito maiores para Pt (100) e Pt (110) do que para Pt (111).

Lee e colaboradores (LEE et al., 2012) sintetizaram catalisadores PtNi/C com diferentes proporções atômicas de Pt:Ni – 3:1 a 1:1, a fim de avaliar a oxidação eletrocatalítica de glicerol em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M). Estes catalisadores foram caracterizados pelas diferentes análises físico-químicas: DRX, MET, EDX, ICP-AES e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Pelas análises de VC foi possível verificar que a adição de Ni melhorou

a atividade catalítica da reação de eletro-oxidação do glicerol. As densidades de corrente obtidas para Pt/C, Pt<sub>3</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C e Pt<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C foram iguais a 127, 176, 204 e 171 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, respectivamente. O catalisador Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C obteve resultados satisfatórios não somente com a VC, mas também na cronoamperometria. A densidade de corrente final para Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C após 600 s foi 1,5 vezes maior do que a Pt/C. Segundo os autores, este desempenho superior do catalisador Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C está relacionado com a modificação do parâmetro de rede que favoreceu a reação e com a modificação eletrônica (aumento na vacância da banda 5d da Pt) que eletronicamente também promoveu a reação de eletro-oxidação do glicerol.

Caliman, Palma e Ribeiro (CALIMAN; PALMA; RIBEIRO, 2013) estudaram os eletrocatalisadores PtSnNiTi/C preparados por decomposição térmica dos precursores poliméricos. Os materiais foram caracterizados por DRX, MET, VC e cronoamperometria. Posteriormente os eletrocatalisadores foram avaliados na presença de glicerol e etanol em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M). Os potenciais de início de oxidação do glicerol para a maioria dos eletrocatalisadores PtSnNiTi/C preparados foram em aproximadamente 0,4 V vs. Ag/AgCl. Somente dois eletrocatalisadores, Pt<sub>50</sub>Sn<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Ti<sub>10</sub>/C e Pt<sub>50</sub>Sn<sub>20</sub>Ni<sub>25</sub>Ti<sub>5</sub>/C, apresentaram um OP menos positivo, em 0,1 V vs. Ag/AgCl. Além disso, estes dois eletrocatalisadores apresentaram maior densidade de corrente. Ainda por meio de análises de HPLC, após 2 horas de eletrólise foi constatado que a oxidação do glicerol foi mais pronunciada no material Pt<sub>50</sub>Sn<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Ti<sub>10</sub>/C.

Fernández e co-autores (FERNÁNDEZ et al., 2013) investigaram a eletro-oxidação do glicerol sob nanopartículas de platina em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1 M).

A técnica de FTIR *in situ* e glicerol marcado isotopicamente ( $^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ - $^{12}\text{CHOH}$ - $^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ ) foi utilizada para descobrir o papel das espécies nas vias de eletro-oxidação deste combustível. De acordo com os resultados, os autores propuseram que os dois tipos de carbono (terminais e central) foram capazes de produzir CO como intermediário dessa reação. Além disso, a oxidação de glicerol em ambos os carbonos produziu  $^{13}\text{CO}_2$  e  $^{12}\text{CO}_2$ , porém a do grupo terminal ( $^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ ) pareceu ser mais fácil do que grupo central ( $^{12}\text{CHOH}$ ), uma vez que a banda  $^{13}\text{CH}_2\text{OH}$  do espectro de FTIR começou a crescer em 0,45 V, enquanto que a do  $^{12}\text{CHOH}$  foi a partir de 0,75 V. Depois do consumo de CO o sistema entrou em um novo regime de oxidação, onde o gliceraldeído demonstrou ser o intermediário da produção de ácido glicérico.

Ferreira Jr, Giz e Camara (FERREIRA JR; GIZ; CAMARA, 2013) analisaram a eletro-oxidação do glicerol em eletrodepósitos de Pd-Rd (composição atômica 78:22) em meio alcalino (KOH 0,1 M). O potencial de início de oxidação de Pd-Rh foi deslocado 0,15 V para valores menos positivos em relação ao Pd puro. De acordo com os resultados de FTIR os produtos obtidos na eletro-oxidação do glicerol foram carbonato como principal, gliceraldeído, glicerato, glicolato e oxalato. Porém quando baixas concentrações de  $\text{OH}^-$  foram utilizadas, a geração de carbonato foi substituída pela formação de  $\text{CO}_2$ .

Gomes e co-autores (GOMES et al., 2013) investigaram os efeitos da concentração do glicerol na adsorção do álcool e sua eletro-oxidação em eletrodos de Pt policristalina, utilizando as técnicas de VC e espectroscopia FTIR *in situ*. Segundo os autores, a concentração de glicerol afetou cada um dos processos relacionados com a eletro-oxidação do álcool, e as correntes dinâmicas e quase-estacionárias em 0,6 V vs. RHE diminuíram

exponencialmente com o aumento da concentração. Isto indicou que a eletro-oxidação do glicerol experimentou algum tipo de auto-inibição em superfícies de Pt. Além disso, de acordo com os autores, CO foi oxidado a CO<sub>2</sub>, provavelmente pelo mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, sendo que em altas concentrações de glicerol, a superfície de Pt tornou-se cada vez mais povoada por resíduos do álcool que interferiram na formação de espécies oxigenadas na superfície (o que retardou a produção de CO<sub>2</sub> por meio da oxidação de CO). Assim a camada de CO durou até altos potenciais. A adsorção dissociativa do gliceraldeído, que foi formado como produto da reação em soluções concentradas de glicerol, contribuiu para a formação da camada de CO. Ácidos carboxílicos também foram formados em um caminho paralelo em potenciais intermediários. Em potenciais elevados, a produção de ácidos carboxílicos também foi evidenciada, e esta via foi favorecida em altas concentrações de glicerol. Os ácidos carboxílicos foram oxidados parcialmente a CO<sub>2</sub>.

Holade e colaboradores (HOLADE et al., 2013) prepararam nanopartículas de PdAg/C e PdNi/C com diferentes composições atômicas e investigaram estes materiais frente à reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino (NaOH 0,1 M). Os catalisadores foram caracterizados por DRX para determinar a estrutura, por análise térmica diferencial/análise termogravimétrica (DTA/TGA) para determinar a composição, MET, VC. De acordo com os resultados de DRX o tamanho de cristalito foi de 3-4 nm para PdNi/C e 3-6 nm para PdAg/C. Os resultados de MET mostraram uma boa dispersão das nanopartículas no suporte e indicaram um tamanho de partícula de 3,73-3,97 nm. As análises de VC para os materiais PdNi/C mostraram que houve um deslocamento de OP para potenciais menos positivos em relação ao Pd/C (0,6 V vs. RHE). Para Pd<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>/C,

este deslocamento chegou a ser de 150 mV. Em relação aos catalisadores PdAg/C a reação de oxidação do glicerol foi melhorada quando se aumentou o teor de Ag na composição do material. No bimetálico Pd<sub>60</sub>Ag<sub>40</sub>/C o OP foi igual a 0,5 V.

Oliveira e co-autores (OLIVEIRA et al., 2013) sintetizaram nanopartículas a base de níquel suportadas em carbono e estudaram a reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino (NaOH 0,1 M). A eletrólise do glicerol a longo prazo foi realizada por meio da cronoamperometria, em seguida os produtos da oxidação foram analisados por cromatografia líquida de exclusão iônica que separou os analitos por ordem crescente de pKa. Para obter mais detalhes como o glicerol foi eletrolisado em meio alcalino a técnica de FTIR também foi utilizada. De acordo com os dados de VC o potencial de início de oxidação do glicerol para Ni/C foi 1,2 V vs. RHE e para NiCo/C foi igual a 1,1 V (100 mV menos positivo). Em relação as análises de HPLC, estas indicaram que sob a superfície de Ni/C os produtos principais formados foram o glicerato, o glicolato, o formiato, mas também em pequenas quantidades foram identificados o oxalato e o tartronato. Para NiCo/C, a adição de Co modificou a distribuição dos produtos durante a oxidação do glicerol, porém o íon formiato continuou sendo o principal produto, seguido do glicolato e glicerato. Bolhas de O<sub>2</sub> também foram observadas na superfície de NiCo/C. As medidas de FTIR indicaram a presença dos mesmos íons e identificaram ainda hidroxipiruvato e CO<sub>2</sub>. De acordo com os autores o teor de cobalto na composição do anodo contribuiu para a clivagem da ligação C—C da molécula de glicerol inicial.

Coutanceau e colaboradores (COUTANCEAU et al., 2014) sintetizaram catalisadores de Pd modificados com Bi controlando a distribuição do seu

tamanho. Esses catalisadores foram avaliados frente à reação de eletro-oxidação do glicerol (0,1 M) em meio alcalino (NaOH 0,1 M). A modificação das nanopartículas de Pd por adátomos de bismuto levou a um aumento da atividade em relação à eletro-oxidação do glicerol. A atividade observada para as nanoesferas de Pd puro diminuiu durante as ciclagens, particularmente na região de 0,6 a 0,9 V vs. RHE, enquanto que a observada para a Pd/Bi permaneceu constante nesta faixa de potencial, aumentando na região de potencial mais positivo. Porém, o efeito do bismuto na atividade da eletro-oxidação do glicerol não foi tão pronunciado quanto o esperado, ou seja, esta melhoria foi limitada. Em relação aos catalisadores suportados em carbono Pd<sub>x</sub>Bi<sub>10-x</sub>/C, a adição de 10% de bismuto no paládio conduziu a mesma atividade obtida para a Pt/C, um resultado muito notável. Além disso, o potencial de início de oxidação foi deslocado 150 mV para potenciais menos positivos (0,55 V p/ 0,4 V). Dessa forma, a modificação de Pd por Bi teve um efeito sobre a atividade catalítica do material na eletro-oxidação do glicerol e foi dependente da natureza dessa modificação.

Gomes e co-autores (GOMES et al., 2014) estudaram a influência da prata na eletro-oxidação do glicerol (0,1 M) sob eletrocatalisadores AuAg/C em meio alcalino (NaOH 0,1 M). Para isso os autores utilizaram as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia FTIR *in situ*. De acordo com os resultados de VC, o mecanismo da reação sobre os catalisadores bimetálicos (AuAg/C) foi diferente dos materiais monometálicos (Au/C ou Ag/C). Os potenciais de início de oxidação encontrados para os bimetálicos Au<sub>25</sub>Ag<sub>75</sub>/C, Au<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub>/C e Au<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>/C foram de 0,67 V, 0,60 V e 0,61 V vs. RHE, respectivamente, demonstrando um deslocamento vantajoso de sobrepotencial em relação ao Au/C puro (0,70 V). A

presença da Ag tornou o catalisador mais eficiente em relação à capacidade de eletro-oxidação de glicerol. Além disso a corrente máxima de pico para Au<sub>25</sub>Ag<sub>75</sub>/C, Au<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub>/C e catalisadores Au<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>/C foram de 0,11 mA, 0,56 mA e 0,5 mA, respectivamente, menores que a observada para o Au/C, indicando que os catalisadores bimetálicos são menos promissores do que Au/C no que diz respeito à velocidade da reação. De acordo com as análises de FTIR a reação de eletro-oxidação do glicerol se processou nos catalisadores bimetálicos Au<sub>25</sub>Ag<sub>75</sub>/C, Au<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub>/C, Au<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>/C formando ácido glicérico, ácido glicólico, ácido fórmico, ácido oxálico e carbonato como produtos.

Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA et al., 2014) analisaram o desempenho de nanomateriais a base de Ni modificados por ferro e cobalto na reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino (NaOH 0,1 M). Os materiais foram caracterizados fisicamente por DTA/TGA e DRX para avaliar a carga metálica e o tamanho do cristalito. A técnica de VC foi utilizada na avaliação da atividade eletroquímica. Por meio da eletrólise e das técnicas de FTIR *in situ* e HPLC os produtos da oxidação foram identificados. De acordo com os resultados de voltametria todos os materiais a base de Ni: Ni/C, CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C foram ativos frente à reação de eletro-oxidação do glicerol. As análises de FTIR e HPLC indicaram a formação de formiato (em maior quantidade), glicerato, glicolato, tartronato e oxalato. Além disso, os materiais Ni/C e FeCoNi/C mostraram melhor conversão em formiato e glicolato e CoNi/C demonstrou maior conversão do glicerol.

Geraldes e co-autores (GERALDES et al., 2015) sintetizaram catalisadores à base de Pd (Pd/C, PdAu/C 50:50, PdSn/C 50:50, PdSnAu/C 50:40:10 e PdSnAu/C 50:10:40) e avaliaram frente à reação de oxidação do

glicerol (1,0 M) em meio alcalino (KOH 1,0 M). Os valores de potencial de início de oxidação para os eletrocatalisadores, PdAu/C (50:50), PdAuSn/C (50:40:10), PdSn/C (50:50), PdAuSn/C (50:10:40) e Pd/C foram  $-0.59$ ,  $-0.60$ ,  $-0.61$ ,  $-0.60$  e  $-0,65$  V vs. Ag/AgCl, respectivamente, estes resultados indicaram que a adição de Au ou Sn em Pd proporcionou um efeito benéfico sobre o desempenho. Nos testes de célula a combustível, a maior potência gerada foi de  $51 \text{ mWcm}^{-2}$  a  $85^\circ$  para PdAuSn/C 50:40:10, seguido de PdAuSn/C 50:10:40 com  $42 \text{ mWcm}^{-2}$ . De acordo com estes resultados, foi sugerido que ambos os co-catalisadores (Au e Sn) são importantes para a atividade eletrocatalítica e para uma densidade de corrente mais elevada. Segundo os autores, a adição de apenas Au ou apenas Sn em Pd não muda significativamente a atividade para a eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino, no entanto, quando eles são somados a atividade pode ser melhorada.

Zalineeva e colaboradores (ZALINEEVA et al., 2015) prepararam catalisadores  $\text{Pd}_1\text{Sn}_x$  ( $X = 1, 2$  e  $3$ ) pelo método de suporte sacrificial e estudaram a reação de oxidação do glicerol (0,1 M) em meio alcalino (KOH 1 M). Entre os materiais sintetizados,  $\text{Pd}_1\text{Sn}_1$  foi o que apresentou maior atividade eletroquímica, seu OP foi de  $0,45$  V vs RHE,  $0,15$  V mais negativo que Pd puro, evidenciando um efeito benéfico da adição do Sn. Entretanto, quando o teor de Sn aumentou, a atividade dos eletrocatalisadores frente à reação de oxidação do glicerol diminuiu, chegando a se tornar menor que a obtida para o Pd, como foi o caso de  $\text{Pd}_1\text{Sn}_3$ . Essa diminuição na atividade em relação ao aumento do teor de Sn, foi explicada em termos da cobertura da superfície ativa de paládio e a disponibilidade de locais ativos para a adsorção de moléculas de glicerol antes da sua oxidação. Além disso, segundo os autores a modificação de Pd por Sn

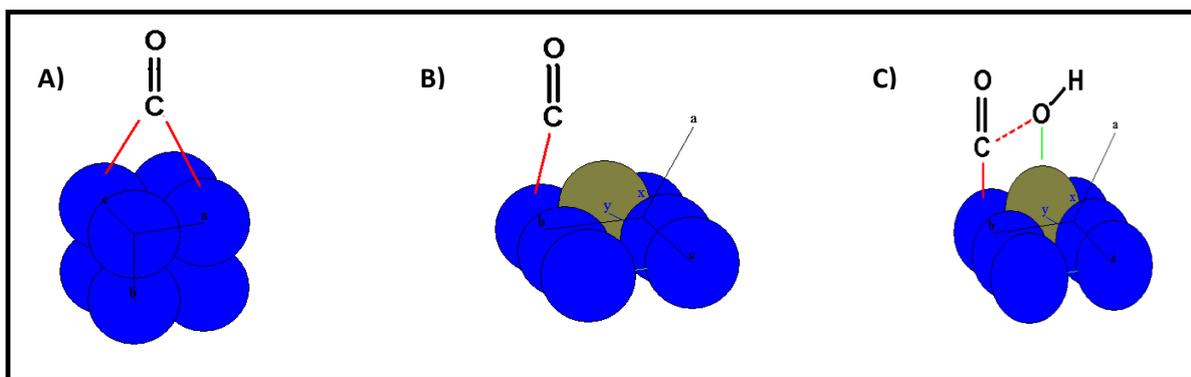
favoreceu o mecanismo bifuncional, levando a formação de espécies carboxilatos em baixos potenciais. A presença de Sn inibiu a capacidade do paládio ativar a adsorção dissociativa do glicerol com a quebra da ligação C-C e suprimiu a formação de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{CO}_2$ .

#### 1.4 O Efeito do Ordenamento

Como exposto acima, a literatura reporta diversos artigos que investigaram a reação de eletro-oxidação do glicerol em metais nobres puros (KAHYAOGLU, BEDEN, LAMY, 1984; ROQUET et al., 1994; VENANCIO, NAPPORN, MOTHEO, 2002; KNOW, KOPER, 2010; JEFFERY, CAMARA, 2010; SIMÕES, BARANTON, COUTANCEAU, 2010; GOMES, TREMILIOSI-FILHO, 2011; MARTINS, GIZ, CAMARA, 2011; GOMES et al., 2012; FERNÁNDEZ et al., 2013; GOMES et al., 2013). Porém, a fim de promover melhores resultados nesta área, as pesquisas têm se voltado a adicionar um segundo metal, normalmente de transição ao metal nobre (GRACE, PANDIAN, 2006; BAMBAGIONI et al., 2009; SIMÕES, BARANTON, COUTANCEAU, 2010; MOUGENOT et al., 2011; LEE et al., 2012; FERREIRA JR, GIZ, CAMARA, 2013; HOLADE et al., 2013; COUTANCEAU et al., 2014; GOMES et al., 2014; GERALDES et al., 2015; ZALIEENEVA et al., 2015). Esta melhora significativa na atividade catalítica das superfícies bimetálicas em relação ao metal puro pode ser atribuída a uma mudança sinérgica provocada pela adição do átomo, e pode ser dividida em três efeitos. O primeiro deles é o efeito bifuncional, onde a presença de um elemento oxofílico pode fornecer espécies oxigenadas em potenciais menos positivos, permitindo assim a oxidação dos contaminantes por

meio do mecanismo Langmuir-Hinshelwood (WATANABE, MOTTO, 1975a; WATANABE, MOTTO, 1975b). O segundo, é proveniente do efeito eletrônico, onde um dos elementos altera as propriedades eletrônicas do outro, de modo a proporcionar um sítio electrocatalítico mais ativo (KOPER, 2004). O terceiro está relacionado ao efeito geométrico que é decorrente das mudanças nos arranjos atômicos entre os elementos, ou seja, o incremento do segundo metal pode aumentar ou diminuir as distâncias entre os átomos. As propriedades de adsorção são diretamente influenciadas pelo efeito eletrônico e pelo efeito geométrico. Além disso, esse desempenho destacado dos bimetálicos pode ser atribuído não somente a um efeito isolado, mas sim devido uma combinação entre eles. Um esquema que ilustra a influência destes efeitos é mostrado na Figura 07.

**Figura 07** - Modelo esquemático do efeito de um átomo externo (marrom) à Pt (azul). A) CO adsorvido em ponte, B) efeito geométrico e eletrônico – CO adsorvido linearmente e C) efeito bifuncional – mecanismo de Langmuir – Hinshelwood.



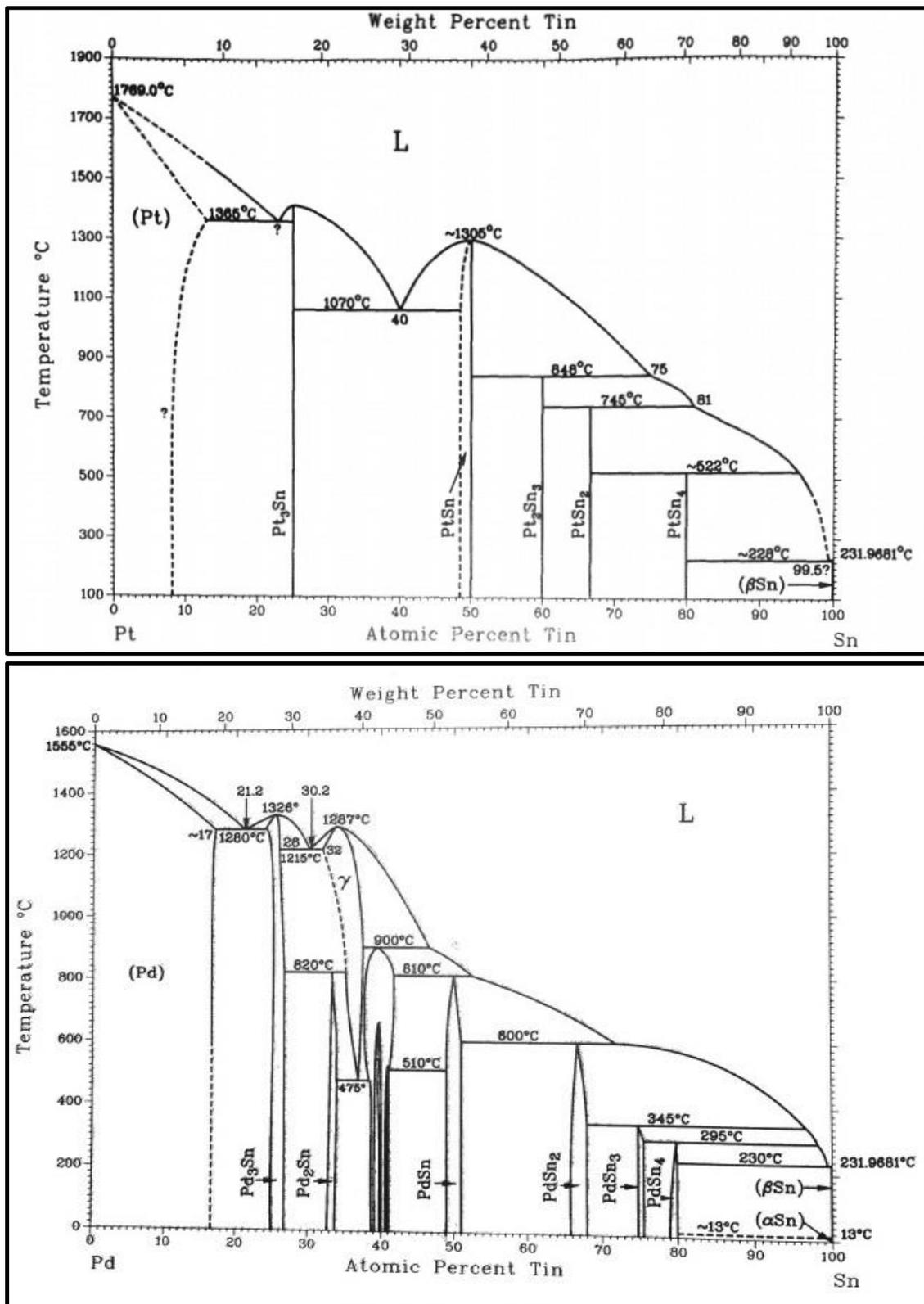
Fonte: GIANNETTI; ALMEIDA; AGOSTINHO (2016).

Entre as configurações de soluções sólidas, as ligas metálicas constituem materiais que são formados por dois ou mais compostos metálicos, onde os átomos do metal estranho estão distribuídos aleatoriamente dentro do retículo

cristalino do metal base (solvente). E dentro a classe dos materiais que se denomina ligas metálicas, existem os compostos intermetálicos ordenados que são materiais que apresentam em sua composição também dois ou mais metais, porém possuem estrutura ordenada por todo o corpo do material. Estes compostos podem apresentar estruturas e propriedades totalmente distintas dos materiais que lhe deram origem (PINTO et al., 2008; ALAVI, LOZOVIOI, FINNIS, 1999). Os intermetálicos ordenados, podem ser obtidos em apenas algumas proporções, como pode ser observado no diagrama de fases (Figura 08). As linhas verticais contínuas correspondem ao intermetálico ordenado.

Assim sendo, os intermetálicos ordenados e ligas metálicas que apresentam a mesma composição acabam exibindo propriedades diferentes. Segundo DeSario e DiSalvo (DESARIO; DISALVO, 2014) algumas ligas podem ser convertidas em intermetálicos ordenados por meio de tratamento térmico, uma vez que a fase liga é metaestável. Em seu estudo, os autores realizaram o tratamento térmico de materiais à base de PtSn a altas temperaturas (200 e 400 °C). De acordo com os resultados este procedimento provocou mudanças nas estruturas dos materiais, levando à um ordenamento destes. Sun e colaboradores (SUN et al., 2003) também por meio do tratamento térmico, induziu a mudança na estrutura interna de nanopartículas de FePt quimicamente desordenada FCC em nanopartículas de FePt FCT ordenadas quimicamente, assim transformou a montagem de superparamagnético para ferromagnético.

Figura 08 – Diagramas de Fases de Pt-Sn e Pd-Sn.



Fonte: MASSALSKI (1990).

Na área da eletrocatalise essa mudança em relação as propriedades provocadas pelos diferentes tipos de estruturas também são encontradas. Housmans, Wonders e Koper (HOUSMANS; WONDERS; KOPER, 2006) estudaram a seletividade e a estrutura nas vias de oxidação do metanol nos planos da Pt(111), Pt(110) e Pt(100). De acordo com os resultados a reatividade da reação foi maior para Pt(100) seguida da Pt(110) e por fim Pt(111). Além disso, as vias de oxidação do metanol para os materiais foram diferentes, enquanto que para Pt(110) e Pt(111) a via de oxidação foi direta, para Pt(100) a via indireta por meio de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  foi predominante. Iwasita e colaboradores (IWASITA et al., 2000) estudaram eletrodos de Pt (111) modificados por Ru e ligas de PtRu na eletro-oxidação do metanol. Segundo os resultados, apesar da distribuição homogênea nos sítios de Pt(111)/Ru, em contraste com as estruturas de ilha decorrente da liga Pt-Ru, esta apresentou maior atividade frente à reação de oxidação de metanol (cerca de três vezes), em relação a superfície Pt(111)/Ru. Isto sugere uma influência da estrutura do material na reação de eletro-oxidação do metanol. Além disso Stamenkovic e co-autores (STAMENKOVIC et al., 2007) avaliaram as tendências eletrocatalíticas em  $\text{Pt}_3\text{M}$  (M= Ni, Co, Fe, Ti, V) relacionando a estrutura eletrônica superficial (centro de banda-d) determinado experimentalmente e a atividade na reação de redução de oxigênio (ORR). Segundo os autores esta relação apresentou um comportamento tipo vulcão, com a atividade catalítica máxima para o material  $\text{Pt}_3\text{Co}$ . Este gráfico foi explicado pelo princípio de Sabatier: os catalisadores que se ligaram muito fortemente ao oxigênio, a velocidade foi limitada pela etapa de remoção de óxidos e ânions da superfície, já para catalisadores que se ligaram muito fracamente ao oxigênio, a velocidade foi limitada pela etapa de

transferência de elétrons e prótons por O<sub>2</sub> adsorvido. Isto implica dizer que a atividade melhorada destes bimetálicos foi diretamente relacionada com a estrutura do material (centro de banda d).

Diante do exposto, observa-se claramente que as alterações na estrutura do material possibilitaram a obtenção de novas propriedades, mas ao mesmo tempo, verificou-se a ausência de informações importantes no que se refere as explicações desse fenômeno, proporcionando assim um amplo campo de estudo. A fim de contribuir com informações relevantes neste sentido, o presente trabalho visa avaliar o efeito da ordenação na estrutura cristalina dos nanomaterias PtSn/C e PdSn/C frente à reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino.

## 2. OBJETIVO

O trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar intermetálicos ordenados PtSn/C e PdSn/C preparadas pelo método de redução por poliol e ligas metálicas PtSn/C e PdSn/C preparadas por microemulsão, bem como, verificar o efeito de ordenação da estrutura cristalina dos nanomateriais PtSn/C e PdSn/C na atividade eletroquímica como ânodos para a oxidação do glicerol em meio alcalino.

### 3. EXPERIMENTAL

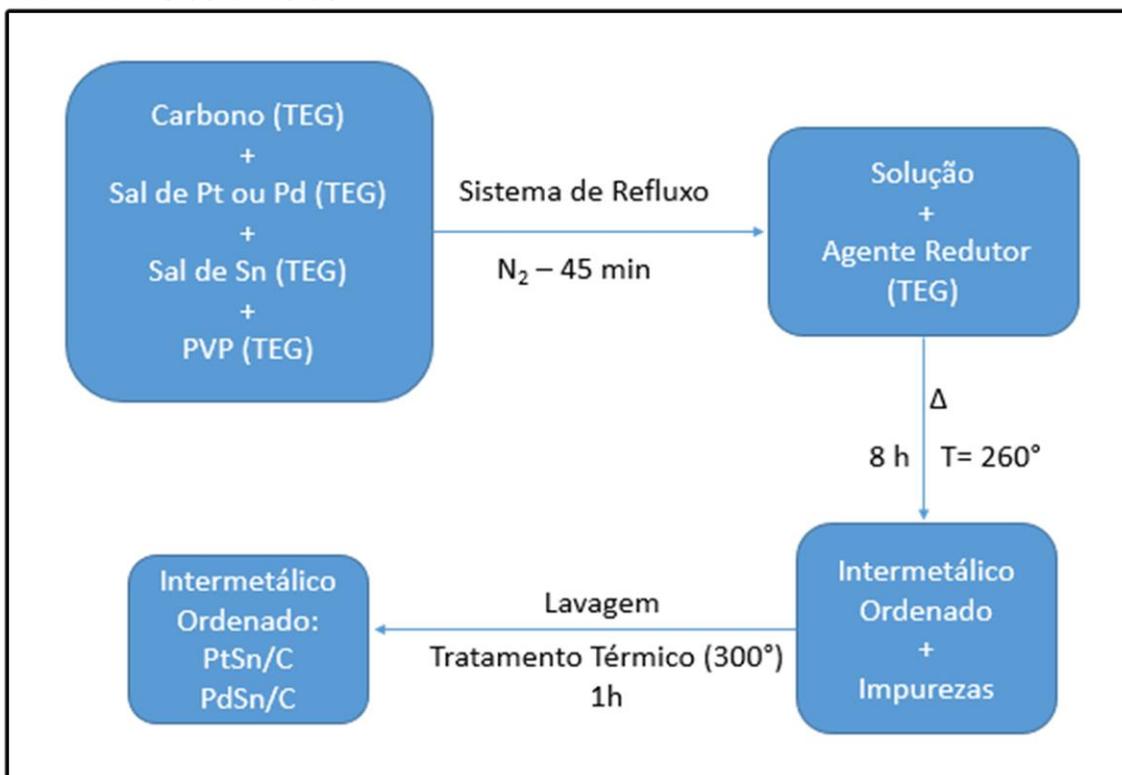
#### 3.1 Síntese das Nanopartículas Intermetálicas Ordenadas PtSn/C e PdSn/C

O método de síntese para a preparação das nanopartículas intermetálicas ordenadas foi baseado no processo de redução por poliol descrito no trabalho de Cable e Schaak (CABLE; SCHAAK, 2005), com algumas modificações.

Inicialmente o suporte, carbono Vulcan XC-72 (Cabot®), foi previamente tratado num forno resistivo de temperatura controlável por um período de 4 horas a 400°C sob atmosfera de gás argônio (White Martins, 4.8), este procedimento foi adotado para a remoção de impurezas que poderiam estar adsorvidas sobre o carbono (GROLLEAU et al., 2008). Em um balão de três bocas, foram adicionados o suporte homogeneizado em 40 mL de Tetraetilenoglicol (TEG) (Sigma-Aldrich, 99%), o Ácido Hexacloroplatínico IV (Fluka, ~38%Pt) para o caso de PtSn/C, Cloreto de Paládio II (Sigma-Aldrich, 99%) para o caso de PdSn/C, Cloreto de Estanho II (Merck, p.a.) e 680 mg de Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich®) também dissolvidos em TEG, por meio da agitação em um banho ultrassônico. A proporção utilizada foi 20% em peso de metal e 80% em peso do suporte. Um sistema de refluxo foi montado e a solução foi deaerada e agitada por 45 min sob atmosfera de gás nitrogênio (White Martins, 5.0). Lentamente adicionou-se 100 mg do agente redutor Borohidreto de Sódio (Sigma-Aldrich, 98%), previamente dissolvido em 10 ml de TEG. Iniciou-se o aquecimento sob atmosfera de gás nitrogênio e agitação constante, sendo este sistema mantido por 8 horas, na temperatura de 260 °C. Com o término dessa etapa o material

foi lavado através de uma Centrífuga ExcelsaR Modelo 206 MP com acetona (Quimex, p.a.) e água deionizada. Após a lavagem as nanopartículas foram submetidas a uma Estufa de Secagem e Esterilização Modelo 315 SE por 24 horas, a 60 °C. Para remover impurezas orgânicas que pudessem estar contidas sobre as nanopartículas, os materiais foram tratados termicamente por 1 hora a uma temperatura de 300 °C sob atmosfera de gás argônio em um forno resistivo de temperatura controlável. O esquema que representa a síntese das nanopartículas intermetálicas ordenadas está ilustrado na Figura 09. As condições de síntese dos intermetálicos ordenados foram estabelecidas de acordo com diagrama de fases representado na Figura 08.

**Figura 09** - Esquema das etapas envolvendo a síntese das nanopartículas intermetálicas ordenadas PtSn/C e PdSn/C.



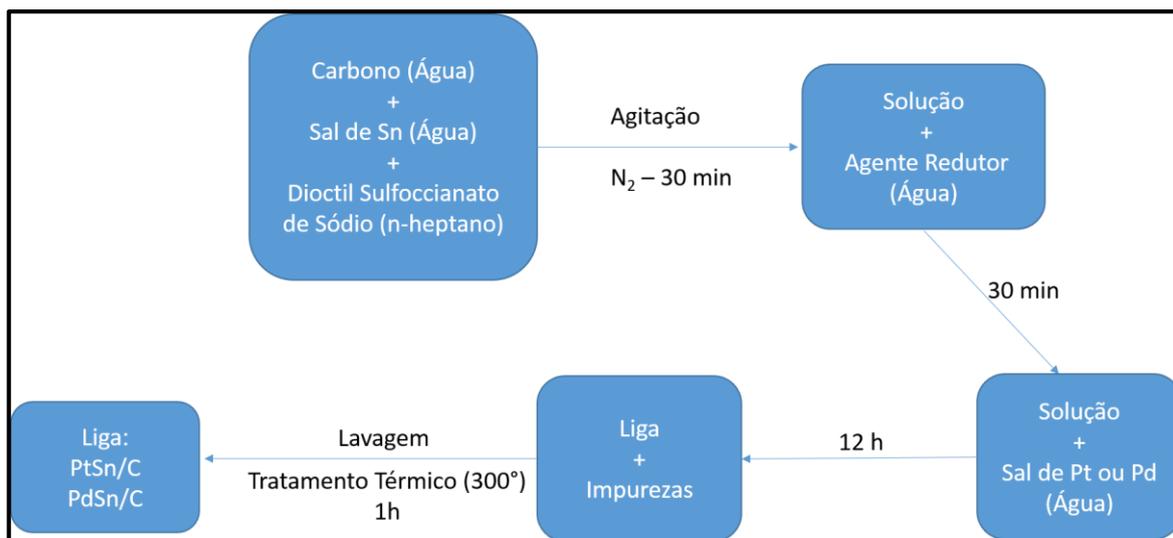
Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2 Síntese da liga PtSn/C

A síntese da liga foi baseada no método da microemulsão, que consiste num sistema formado por água, óleo (dois líquidos imiscíveis), estabilizadas por um surfactante (ERIKSSON et al., 2004).

Assim como descrito no item anterior, o suporte carbono Vulcan XC-72 (Cabot®), foi previamente tratado em um forno resistivo de temperatura controlável. Em um balão de três bocas, foi adicionado o suporte dissolvido em 40 mL de água e após 30 minutos foi adicionado o Cloreto de Estanho II (Merck, p.a.) dissolvido em água e o surfactante, Dioctil Sulfocianato de Sódio (Sigma-Aldrich, 98%) dissolvido em 20 mL de n-heptano (Merck, 99%). Foi aguardado novamente 30 minutos e adicionado o agente redutor Borohidreto de Sódio (Sigma-Aldrich, 98%). Transcorridos 30 minutos colocou-se o sal de maior potencial de redução o Ácido Hexacloroplatínico IV (Fluka, ~38%Pt) para PtSn ou Cloreto de Paládio II (Sigma-Aldrich, 99%) para PdSn. A proporção utilizada foi 20% em peso de metal e 80% em peso do suporte. Esse sistema foi mantido sob agitação e sob atmosfera de gás nitrogênio por 12 horas à temperatura ambiente. Em seguida o material foi lavado com etanol (Merck, 96%), acetona (Quimex, p.a) e água deionizada por meio de centrifugação e seco em estufa a uma temperatura de 60° C. Por fim as nanopartículas foram tratados termicamente por 1 hora a uma temperatura de 300 °C sob atmosfera de gás argônio.

**Figura 10** - Esquema das etapas envolvendo a síntese das ligas metálicas PtSn/C e PdSn/C.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.3 Caracterização Físico-Química

#### 3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização dos materiais nanoestruturados foi realizada no laboratório multiusuário da Faculdade de Ciências, UNESP/Bauru, utilizando a técnica de Difração de Raios – X (DRX), pelo método de pó, através de um difratômetro RIGAKU, Ultima IV, X-Ray Diffractometer, cuja fonte de radiação foi um cátodo de Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) gerada em 40 kV e 20 mA. Os difratogramas foram registrados em  $2\theta$  variando de 20 a 100°.

#### 3.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela

ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se o padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82<sup>a</sup> e I probe de 950pA. Estas análises foram feitas para a determinação da composição atômica da superfície do material na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP).

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens de HRTEM foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM, no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa / UFSCar).

### 3.3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

A caracterização eletrônica e estrutural de PtSn/C foi feita por XAS *in situ* (Espectroscopia de Absorção de Raios-X) nas regiões de XANES (Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios-X) e EXAFS (Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os experimentos foram realizados na borda L<sub>3</sub> da Pt, que corresponde a energia de 11564 eV, a qual ocorre a transição 2p<sub>3/2</sub> – 5d na forma de um pico de absorção (linha branca). Os experimentos foram

realizados em uma célula eletroquímica preparada com aberturas especiais para a passagem do feixe de raios-X. O eletrodo de trabalho foi polarizado inicialmente em 0,5 V e 0,6 V vs. RHE.

### 3.4 Preparação do Eletrodo de Trabalho

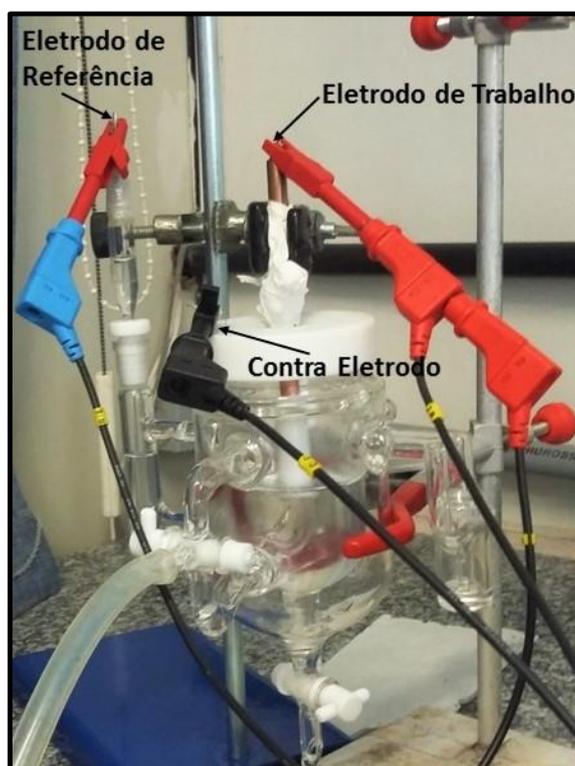
Uma suspensão foi preparada adicionando-se 10 mg dos materiais sintetizados (PtSn/C e PdSn/C), 20  $\mu$ L de Nafion 117 solution (Sigma-Aldrich®), 0,39 ml de álcool isopropílico (Mallinckrodt, 99,9%) e 1,6 ml de água deionizada. Em seguida a mistura foi colocada em um banho ultrassônico para homogeneização por aproximadamente 30 minutos. Sobre um eletrodo de carbono vítreo (área geométrica de 0,196 cm<sup>2</sup>) previamente polido com pasta de diamante (Arotec, 0,25  $\mu$ m) foram depositados 10  $\mu$ L desta suspensão. Após a deposição, o eletrodo ficou exposto ao ar para secar à temperatura ambiente durante 24 horas.

### 3.5 Caracterização Eletroquímica da Superfície

A caracterização eletroquímica das nanopartículas como materiais eletródicos foi realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica, em soluções eletrolíticas de KOH 0,5 M (Merck,  $\geq$  85%) deaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0), à temperatura ambiente. A técnica foi aplicada pelo Potenciostato M283 da E.G.G.&PAR interfaceado a um PC com o software M270 (E.G.G.&PAR).

Todas as medidas foram efetuadas utilizando uma célula de dois compartimentos confeccionada em vidro pyrex com capilar de Luggin (Figura 11). No primeiro compartimento foi colocado o eletrodo de trabalho com uma camada ultrafina e o contra eletrodo, um fio de platina. No segundo compartimento foi inserido o eletrodo de referência, o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e os voltamogramas apresentados neste trabalho são referentes ao último ciclo.

**Figura 11** – Célula eletroquímica utilizada nos experimentos.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.6 Avaliação do Desempenho Eletroquímico

A avaliação do desempenho eletroquímico das nanopartículas na reação de oxidação de glicerol foi realizada por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Estes estudos foram feitos em soluções eletrolíticas de KOH 0,5 M (Merck,  $\geq 85\%$ ) e glicerol 0,5 M (SigmaUltra,  $\geq 99\%$ ), sendo adotadas as mesmas condições descritas no item anterior. As curvas cronoamperométricas foram obtidas fixando um potencial, determinado pelas curvas voltamétricas dos nanomateriais a partir do potencial de início de oxidação até o potencial de pico de varredura anódica da oxidação do glicerol. Em cada potencial escolhido foi utilizado um intervalo de tempo 1200 segundos.

### 3.7 Identificação dos Produtos Obtidos por Eletrólise

Os produtos de oxidação do glicerol foram obtidos por eletrólise, através da técnica de cronoamperometria. As medidas foram efetuadas utilizando dois béqueres, onde no primeiro deles foi colocado um fio de Pt em solução de KOH 0,5 M (Merck,  $\geq 85\%$ ). O segundo continha o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (RHE) em solução de KOH 0,5 M (Merck,  $\geq 85\%$ ) e glicerol 0,5 M (SigmaUltra,  $\geq 99\%$ ). Uma ponte salina de vidro foi utilizada para interligar os eletrodos e encontrava-se preenchida com KOH 0,5 M. O tempo de eletrólise foi de 2 horas num potencial fixo que variou de acordo com o material (o potencial foi escolhido analisando o potencial de pico da varredura anódica da oxidação do glicerol).

Após a eletrólise a solução contendo o glicerol foi neutralizada com ácido acético glacial (Fmaia, p. a.) e submetida à uma coluna Bond Elut C18 (Varian) para concentração.

Uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  dessa solução foi injetada num Sistema ACQUITY *H-Class* acoplado ao espectrômetro de massas Xevo TQ-S (Waters Corporation) – Fonte de ionização Z-spray, para a identificação dos produtos de oxidação do glicerol. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Massas Aplicada a Química de Produtos Naturais na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP.

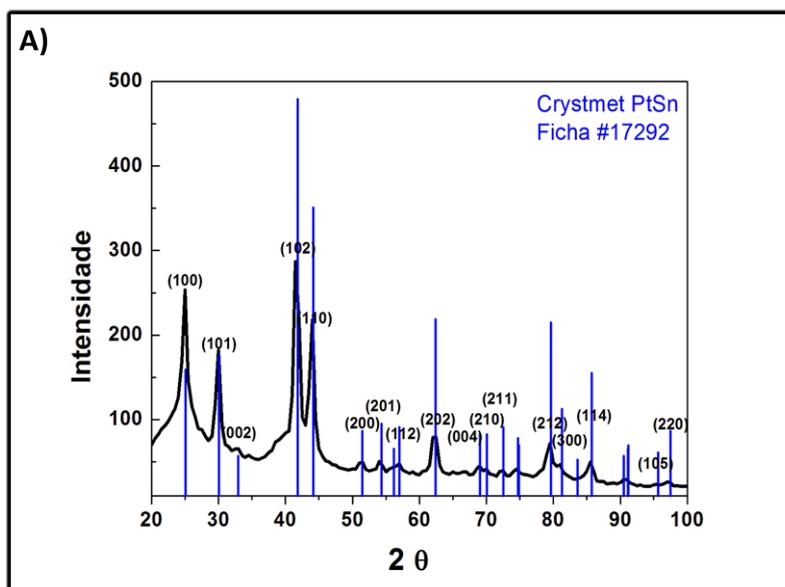
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

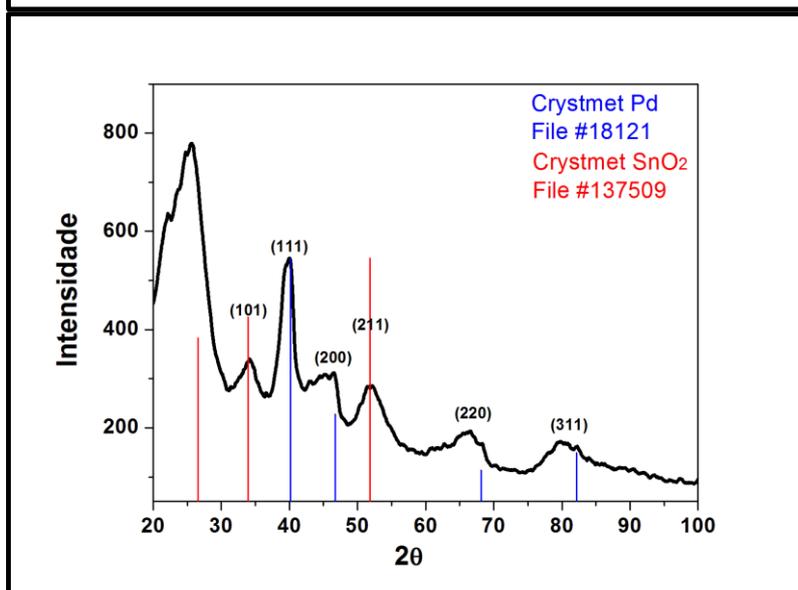
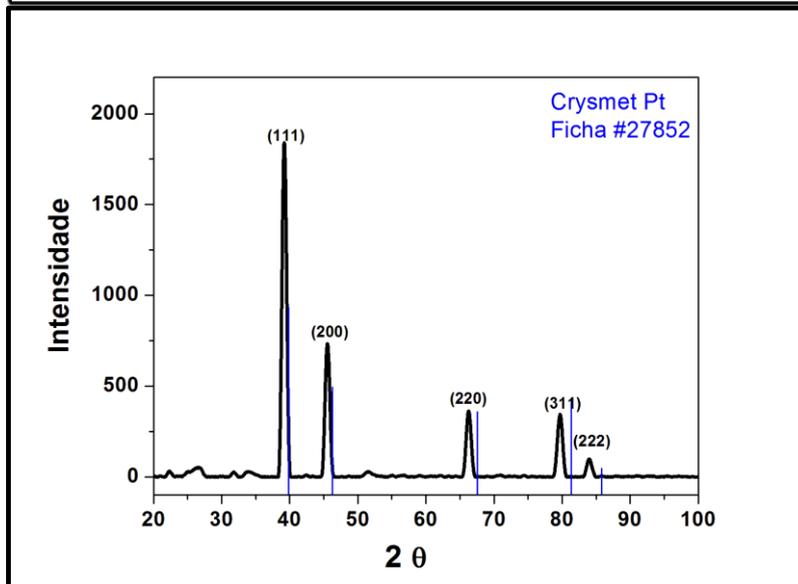
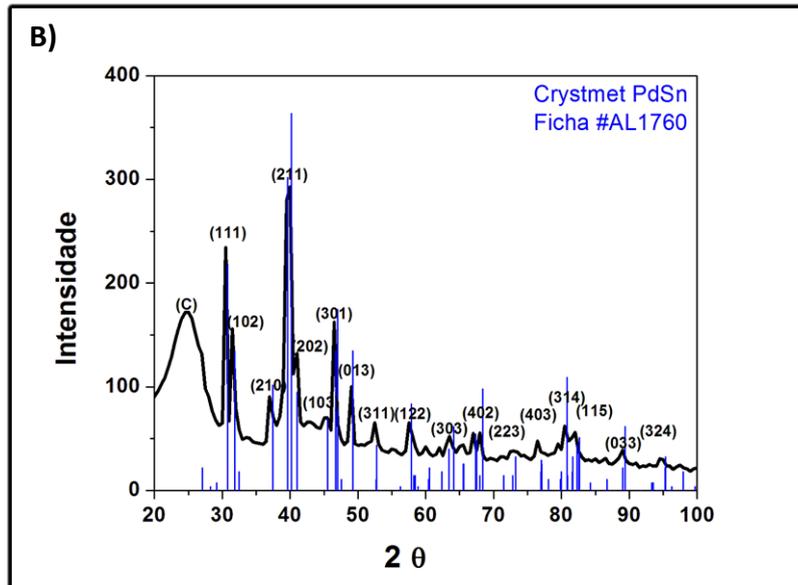
### 4.1 Caracterização Físico-Química

#### 4.1.1 Difração de Raios – X

Os difratogramas das nanopartículas PtSn/C e PdSn/C são mostrados na Figura 12. Os picos de difração foram comparados com as informações disponíveis na base de dados Crystmet (WHITE et al., 2002), de acordo com as fichas cristalográficas de PdSn (ID: AL1760) e PtSn (ID: 17292) para os intermetálicos ordenados e de Pt (ID: 27852), Pd (ID:18121) e SnO<sub>2</sub> (ID: 137509) para as ligas metálicas.

**Figura 12** - Difratogramas de Raios-X dos intermetálicos ordenados (A) PtSn/C, (B) PdSn/C e das ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C à temperatura ambiente. A linha preta refere-se ao perfil obtido; as linhas azuis correspondem aos dados do padrão dos materiais, adquiridos na base de dados Crystmet.





Fonte: Elaborado pela autora.

O pico largo observado em  $2\theta$  próximo a  $25^\circ$ , é referente ao plano (002) do carbono que foi utilizado como suporte (YI et al., 2013; LIM et al., 2009). De acordo com a Figura 12 A) e B) foi possível verificar que os picos obtidos nos difratogramas estão de acordo com aqueles apresentados nas fichas cristalográficas, ou seja, o método de redução por poliol foi eficiente para formação das fases intermetálicas ordenadas PtSn/C e PdSn/C. A Figura 12 C), apresentou cinco picos bem definidos em  $2\theta$  igual a  $39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $67^\circ$ ,  $81^\circ$  e  $85^\circ$  que podem ser indexados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da Pt cúbica de face centrada (FCC). Estes picos de difração exibiram leves deslocamentos para valores inferiores de  $2\theta$  quando comparados aos correspondentes a Pt, indicando dessa forma a formação da liga. Segundo Yi e colaboradores (YI et al., 2013) este grau de mudança nos valores de  $2\theta$  irá aumenta com o acréscimo do teor de Sn na liga. Não foram observados picos de difração referentes ao Sn metálico ou a seus óxidos, porém não se pode descartar a possibilidade da sua presença, porque eles podem existir numa forma amorfa (YI et al., 2013). Os quatro picos de difração em  $2\theta$  igual a  $40^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $66^\circ$  e  $80^\circ$  da Figura 12 D) são atribuídos, respectivamente, aos planos (111), (200), (220) e (311) do Pd de estrutura cúbica de face centrada, também foi observado pequenos deslocamentos em relação aos picos de difração do Pd confirmando a formação da liga. De acordo com a Figura 12 D), nota-se ainda, a presença de dois picos em  $2\theta$  igual a  $33,9^\circ$  e  $51,8^\circ$  que são correspondentes, aos planos (101) e (211) do óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ). Entretanto pode-se afirmar que esse material é predominantemente constituído pela liga PdSn. A Tabela 02 mostra os parâmetros cristalográficos do material de acordo com a fichas cristalográficas disponíveis pelo Crystmet (WHITE et al., 2002).

**Tabela 02** - Parâmetros cristalográficos obtidos pelas suas respectivas fichas cristalográficas (Crystmet).

Material	Sistema Cristalino	Grupo Pontual	Parâmetros de Rede ( Å)		
			A	b	C
PtSn	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	4,101	4,101	5,441
Pt	Cúbico	Fm-3m (225)	3,923	3,923	3,923
PdSn	Ortorrômbico	Pnma (62)	6,130	3,867	6,320
Pd	Cúbico	Fm-3m (225)	3,890	3,890	3,890

Analisando a Tabela 02, para os intermetálicos ordenados PtSn/C e PdSn/C (Figura 12 A) e B)), observa-se que estes se cristalizaram em um sistema diferente dos materiais de partida, demonstrando desta forma, que ocorreu a formação de compostos intermetálicos ordenados e não houve a formação de uma liga. Se houvesse formado uma liga, esta se caracterizaria pela estrutura cúbica (tanto a Pt como o Pd são cúbicos) com uma variação no parâmetro de rede a, o que foi observado para os materiais PtSn/C e PdSn/C na Figura 12 C) e D). Esta variação foi proveniente da incorporação do segundo metal a estrutura cristalina do metal solvente (FALASE et al., 2012; LIM et al.; 2009; KIM et al., 2008).

A partir dos dados de DRX, estimou-se o tamanho médio do cristalito, através da fórmula de Scherrer (RADMILOVIC, GASTEIGER, ROSS JR, 1995; KIM et al., 2008):

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

Onde,

D: é o diâmetro médio do cristalito;

K: é o fator de forma, neste caso assumiu-se como esférica (0,9);

$\lambda$ : é o comprimento de onda da radiação ( $k\alpha$  Cu 1,5406 Å);

B: é a largura do pico de reflexão máxima a meia altura;

$\theta$ : é o ângulo da posição de seu máximo de intensidade.

No cálculo do diâmetro médio do cristalito, foram utilizados para o intermetálico ordenado PtSn/C, o intermetálico ordenado PdSn/C e para as ligas, os planos (202), (122) e (220), respectivamente. Esta escolha teve como propósito impedir a contribuição de outras fases que poderiam influenciar nas medidas dos parâmetros medidos na equação (2). Os tamanhos médios de cristalito foram 8,2 nm para o intermetálico PtSn/C, 9,3 nm para o intermetálico PdSn/C, 10,3 nm para a liga PtSn/C e 4,1 nm para a liga PdSn/C.

Utilizando-se ainda os dados de DRX, por meio da equação de Bragg (3), no pico 220, foi possível calcular o parâmetro de rede  $a$  das ligas PtSn/C e PdSn/C (LIM et al., 2009; YI et al., 2013):

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{sen}\theta} \quad (3)$$

De acordo com a literatura (YI et al., 2013), calculando-se a razão atômica de uma liga por meio da equação (4), o grau de Sn na liga em catalisadores bimetálicos pode ser determinado pela lei de Vegard, segundo a equação (5):

$$\chi_{\text{Sn}} = \frac{\alpha_{\text{MSn}} - \alpha_{\text{M}}}{k} \quad (4)$$

$$\text{Sn} = \frac{\chi_{\text{Sn}}}{(1 - \chi_{\text{Sn}}) \left(\frac{\text{Sn}}{\text{M}}\right)_{\text{nom}}} \quad (5)$$

Onde:

$x_{Sn}$  representa a razão atômica da liga;

M indica o metal (Pt ou Pd);

$\alpha_M$  corresponde ao parâmetro de rede da Pt ou do Pd;

k é uma constante de valor igual a 0,0352 (YI et al., 2013),

$(Sn/M)_{nom}$  é a razão atômica nominal de Sn no metal (Pt ou Pd).

Os valores calculados de parâmetro de rede, razão atômica e grau de Sn nas ligas PtSn/C e PdSn/C encontram-se na Tabela 03.

**Tabela 03** - Resultados obtidos pelas análises dos dados de difração de raios-X para as ligas PtSn/C e PdSn/C.

<b>Material</b>	<b>Parâmetro de rede</b>	<b>Razão Atômica</b>	<b>Grau de Sn</b>
<b>PtSn/C</b>	3,992 Å	0,20	24,38 %
<b>PdSn/C</b>	3,971 Å	0,23	29,89%

De acordo com a Tabela 03, o  $\alpha_{exp}$  obtido para a liga PtSn/C foi maior do que o encontrado para a Pt cristalina, de 3,923 Å. A liga PdSn/C também apresentou um valor de  $\alpha_{exp}$  maior do que o Pd (3,890 Å). Isto indica que a adição de Sn provocou um alargamento do parâmetro de rede. A incorporação do segundo metal na rede cristalina do metal solvente promoveu sua expansão provavelmente pelo Sn (1,58 Å) apresentar um tamanho atômico maior que o da Pt (1,39 Å) e do Pd (1,37 Å) (SMITH, 1990).

Em relação ao grau de Sn, na liga PtSn/C obteve-se um percentual de 24,38%, e para a liga PdSn/C 29,89%, valores estes menores que o teor nominal

esperado (50%), o que pode estar relacionado com a existência de Sn na forma de óxidos.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi aplicada em cinco pontos diferentes de cada amostra para poder quantificar os elementos da região analisada e assim calcular a razão média atômica de cada elemento presente no material, o que pode ser visto na tabela apresentada abaixo.

**Tabela 04** - Razão atômica média obtida através da análise de EDX dos materiais nanoestruturados.

Materiais	Razão Atômica			Razão Atômica EDX
	Nominal			
	Pt	Pd	Sn	
<b>PtSn/C - Intermetálico Ordenado</b>	1	--	1	1,0:1,1
<b>PdSn/C - Intermetálico Ordenado</b>	--	1	1	1,0:1,0
<b>PtSn - Liga</b>	1	--	1	1,0:1,1
<b>PdSn – Liga</b>	--	1	1	1,0:1,4

Analisando a Tabela 04 foi verificado que os materiais sintetizados apresentaram-se próximos da proporção esperada, ou seja, foram semelhantes a razão atômica nominal (1:1), com exceção da liga PdSn/C. Isto mostra, que o método de redução por poliol foi eficaz para a síntese dos compostos intermetálicos ordenados PtSn/C e PdSn/C, bem como o método da microemulsão para a liga PtSn/C. De acordo com a proporção obtida para a liga PdSn/C foi observado uma porcentagem maior de estanho do que a desejada.

Este resultado, pode estar relacionado a presença de Sn na forma de óxido, como constatado no difratograma de raios-X.

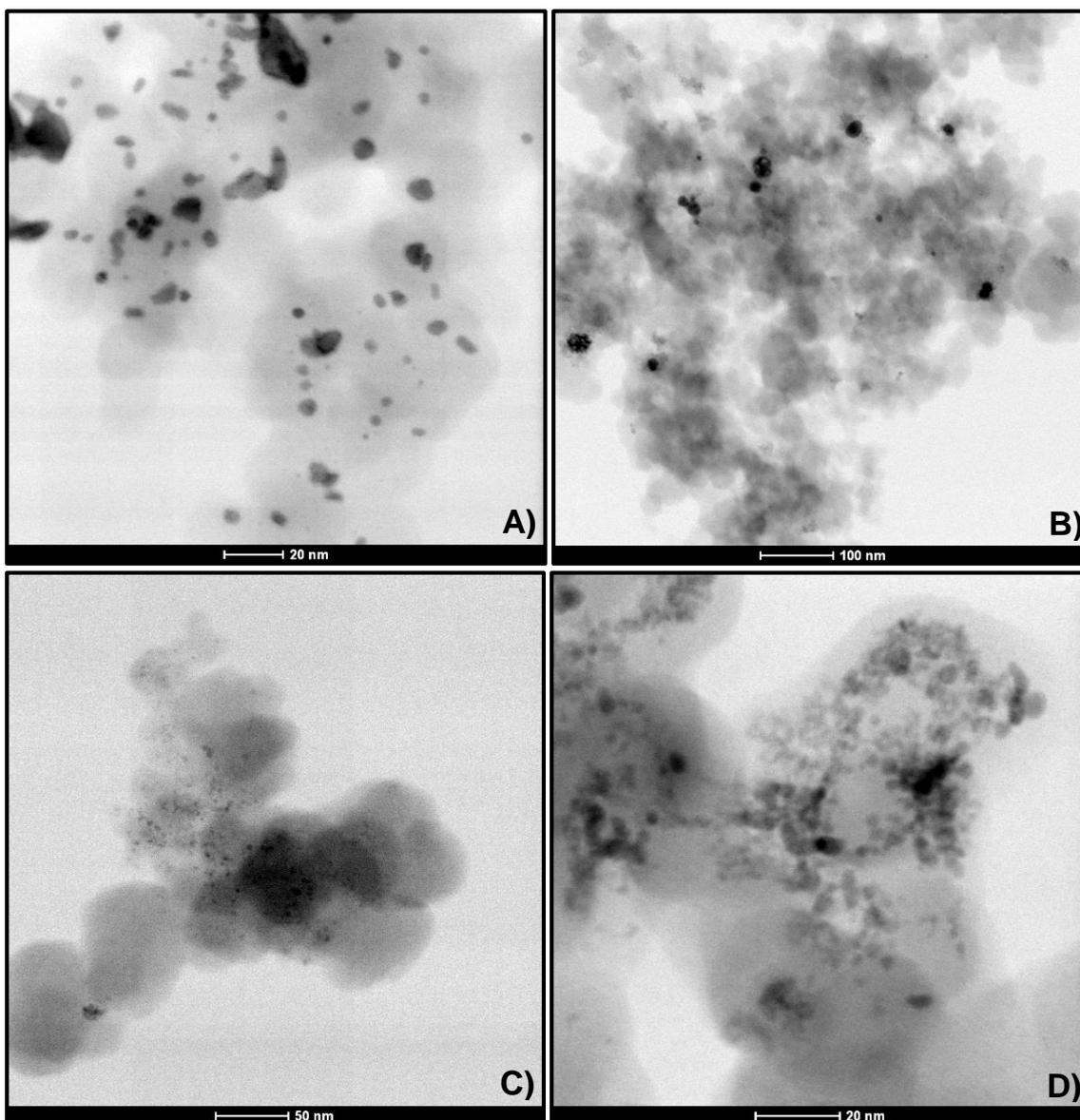
#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A Figura 13 apresenta as imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os materiais PtSn/C e PdSn/C.

Para uma melhor visualização dos materiais foram escolhidas imagens com escalas diferentes. A Figura 13 A), B) e C), revela regiões de aglomerados de partículas evidenciando a necessidade de mais esforços experimentais para obter uma melhor dispersão destas. Já a Figura 13 D) mostra que as partículas estão uniformemente distribuídas sobre o suporte de carbono.

Foi estimado ainda o tamanho médio das nanopartículas através de histogramas (Figura 14), com o auxílio do software ImageJ. O número analisado de partículas variou entre 100 e 160.

**Figura 13** - Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e para as ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C.

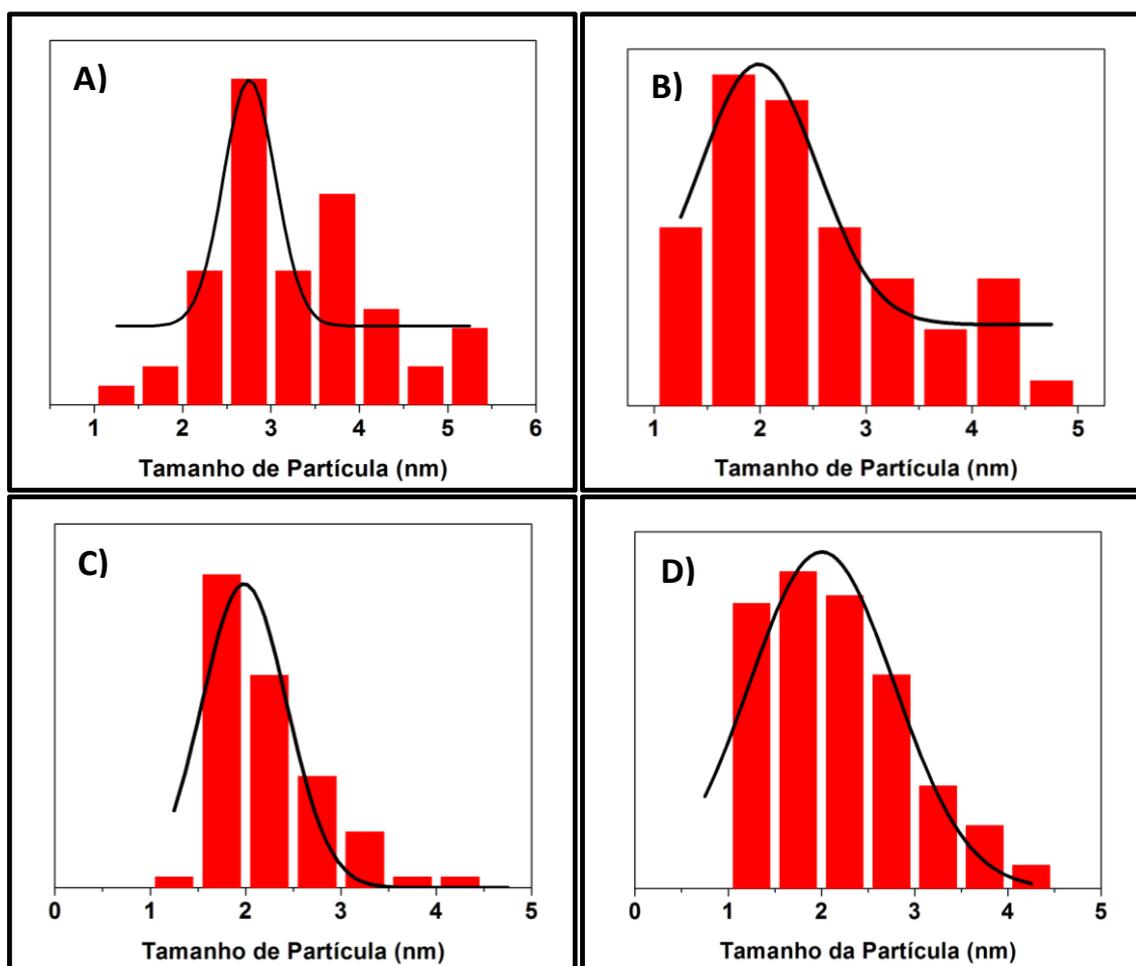


Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com os histogramas (Figura 14), o tamanho médio de partículas para todos os materiais, tanto na forma de intermetálicos ordenados como na forma de ligas, foi de aproximadamente 2 nm. Estes resultados são considerados positivos, pois não irão influenciar na resposta da atividade eletroquímica.

Comparando os dados obtidos pela técnica de DRX e HRTEM, os valores de tamanho de cristalito foram na ordem de 9 nm, exceto para a liga PdSn/C (~4 nm), ou seja, também apresentaram tamanho aproximado, assim como observado pela técnica de HRTEM.

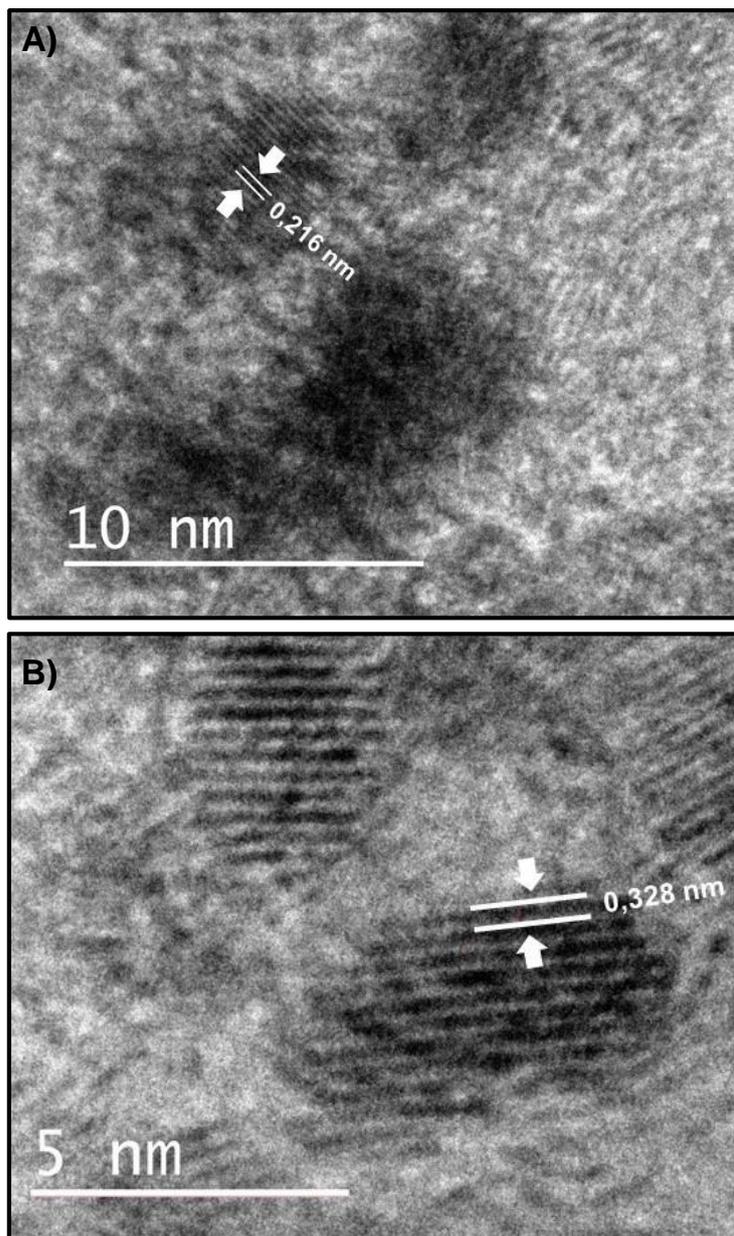
**Figura 14** - Histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas intermetálicas ordenadas A) PtSn/C, B) PdSn/C, e ligas metálicas C) PtSn/C, D) PdSn/C.



Fonte: Elaborado pela autora.

As imagens obtidas por difração de elétrons para os materiais à base de PtSn (intermetálico e liga), através do equipamento de HRTEM, são mostradas na Figura 15.

**Figura 15** - Imagens obtidas por difração de elétrons com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para o intermetálico ordenado A) PtSn/C e para a liga B) PtSn/C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 15 também com o auxílio do software ImageJ, foi possível determinar o espaço entre os planos nos materiais a base de Pt. De acordo com a Figura 15 A), o valor foi de 0,216 nm, consultando a base de dados Crysnet, ficha cristalográfica PtSn (ID: 17292), este espaçamento pode ser atribuído ao plano (102) de estrutura hexagonal, e além disso, este é o plano que apresenta

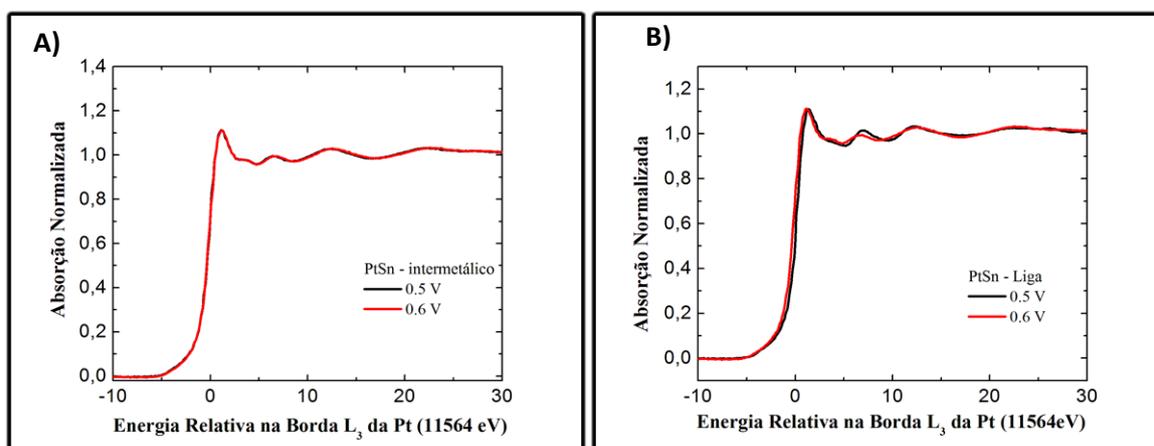
crescimento preferencial (intensidade 100%). Em relação a Figura 15 B), o valor de 0,328 nm não pode ser indexado a nenhum plano, pois este foi um resultado anômalo, não encontrado na base de dados.

#### 4.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A Figura 16 A) e 16 B) representam os espectros de XANES na borda  $L_3$  da Pt para o intermetálico ordenado PtSn/C e para a liga PtSn/C, em dois diferentes potenciais 0,5 V e 0,6 V.

Analisando a Figura 16 A) que corresponde ao espectro do intermetálico ordenado foi observado que a intensidade da linha branca foi a mesma, independente do potencial aplicado. Isto indica que a formação de espécies OH adsorvidas na superfície do eletrodo no potencial de 0,6 V, não leva a nenhuma alteração da propriedade eletrônica da Pt. Comportamento similar foi observado para a liga PtSn (Figura 16 B)). A intensidade de linha branca foi a mesma independente do potencial aplicado, os espectros se sobrepõem.

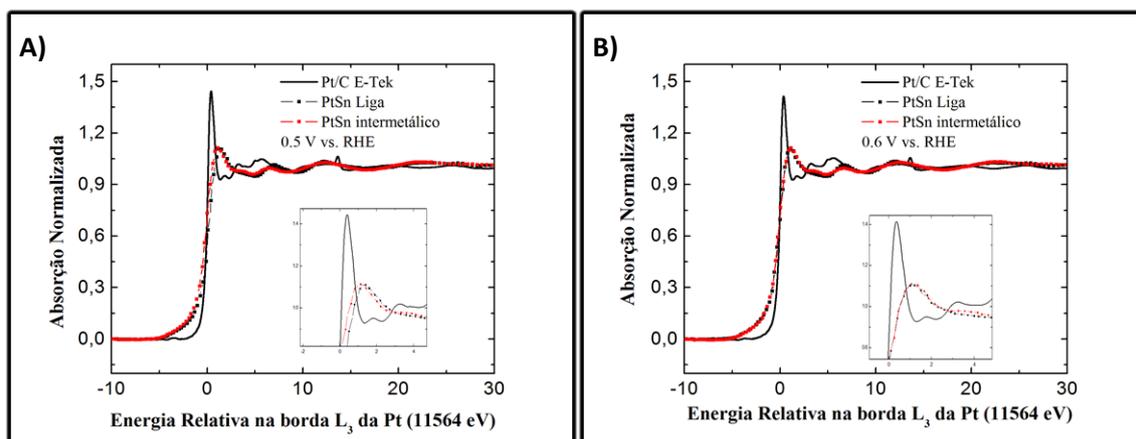
**Figura 16** - Espectro de Xanes na borda  $L_3$  da Pt para os eletrocatalisadores A) intermetálico ordenado PtSn/C e B) Liga PtSn/C. E = 0,5 e 0,6 V.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 17 compara os espectros de XANES na borda  $L_3$  da Pt com o intermetálico ordenado PtSn/C e a liga PtSn/C, no potencial de 0,5 V e 0,6 V. A Pt/C E-TEK foi utilizada para efeitos de comparação.

**Figura 17** - Espectro de Xanes na borda  $L_3$  da Pt para os eletrocatalisadores PtSn intermetálico ordenado e PtSn liga. A)  $E = 0,5$  V e B)  $E = 0,6$  V.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a Figura 17 A) foi observado uma diminuição na intensidade da linha branca para os materiais a base de PtSn. Isto mostra que o Sn causou modificações nas propriedades eletrônicas da Pt, tanto na forma de liga como na forma de intermetálico ordenado. Houve um aumento da ocupação da banda 5d da Pt (diminuição da vacância) que foi decorrente da doação de densidade eletrônica do Sn para a Pt. Mukerjee e McBreen (MUKERJEE; MCBREEN, 1999) também comprovaram o mesmo efeito ao estudar a influência da adição de Sn na Pt, ou seja, eles verificaram que a incorporação de Sn provocou um preenchimento parcial das bandas d da Pt e aumentou a distância da ligação Pt-Pt. Da mesma forma, Shukla e colaboradores (SHUKLA et al., 1999) por meio de medidas de XPS e XANES constataram que os átomos de Pt produziram um efeito de remoção de elétrons dos átomos de Sn e assim polarizaram as ligações

Pt-Sn na liga, uma vez que os respectivos valores de eletronegatividade elementares para Sn e Pt foram 1,8 e 2,2.

Comparando-se ainda a liga e o intermetálico ordenado, no potencial de 0,5 V, o deslocamento da banda de energia foi ligeiramente mais pronunciado para a liga do que para o material na forma de intermetálico ordenado, mostrando que a ocupação da banda 5d se difere nos dois materiais. De acordo com estas análises, esta diferença pode favorecer a adsorção da molécula de glicerol, levando à quebra das ligações C-C e formar os intermediários da reação. Esta foi a maior evidência do intermetálico ordenado PtSn possuir maior eficiência na reação de eletro-oxidação do glicerol.

Em relação a Figura 17 B), as intensidades da linha branca para ambos os materiais foram as mesmas, porém apresentaram uma diminuição da sua intensidade. Estes resultados indicaram que em 0,6 V, para ambos os materiais (liga e intermetálico ordenado), as espécies OH presentes na superfície do eletrodo não retiraram densidade eletrônica da Pt.

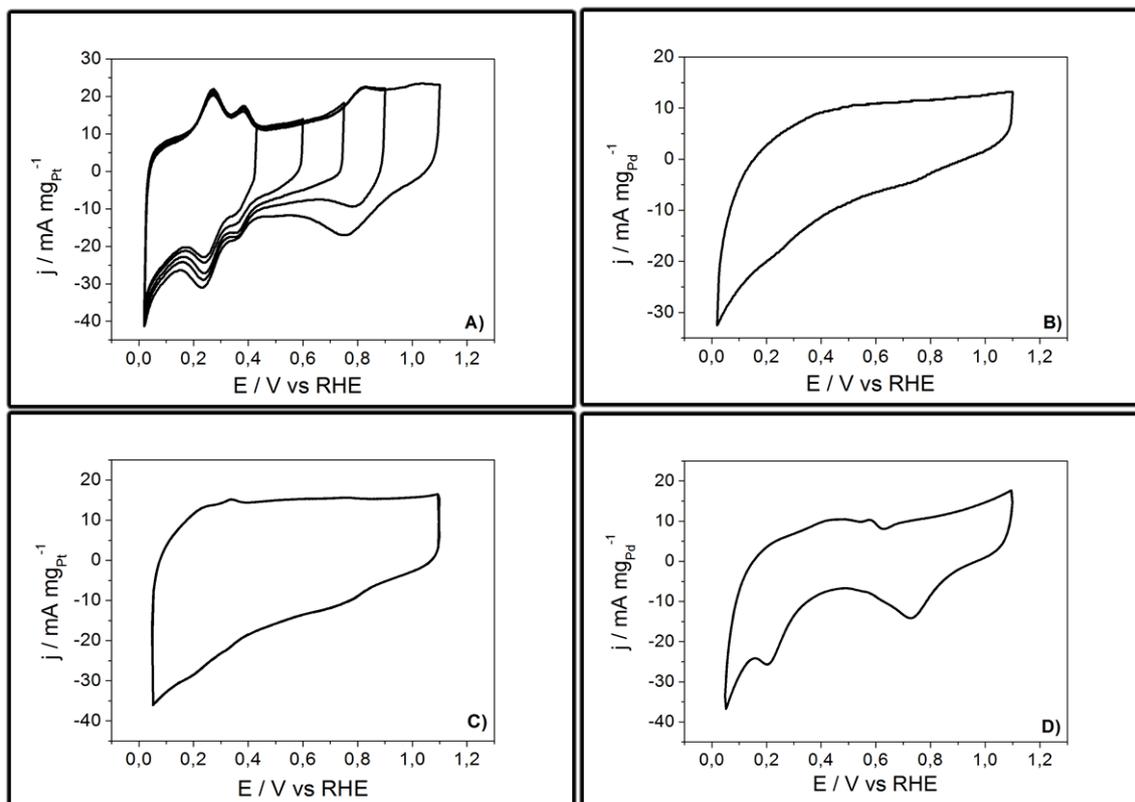
Em resumo, os resultados de XANES indicaram a existência de um efeito do mecanismo eletrônico, decorrente da presença do segundo metal (Sn), que pode ter modificado a energia de quimissorção de glicerol de forma diferente nos dois materiais.

#### 4.2 Caracterização Eletroquímica da Superfície

A Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos dos intermetálicos ordenados PtSn/C, PdSn/C e das ligas PtSn/C, PdSn/C, em solução eletrolítica

de KOH. As densidades de corrente foram normalizadas em relação a massa de platina ou paládio aplicada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo.

**Figura 18** - Voltamogramas cíclicos dos intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e das ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C em KOH 0,5 M com velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

Os materiais mostraram estabilidade nas condições nas quais foram realizadas as ciclagens. Durante a realização dos 100 ciclos os materiais apresentaram um perfil voltamétrico reproduzível e a partir do 5º ciclo já não foi observada a variação de corrente.

Com base na literatura, as Figuras 18 A) e C) foram comparadas à Pt e caracterizadas eletroquimicamente. No intervalo de potencial de 0,05 à 0,4 V, para o intermetálico ordenado PtSn/C (Figura 18 A)), foi observada a presença de picos definidos, correspondentes à região relacionada a adsorção/dessorção de hidrogênio. No que se refere a liga PtSn/C, esta apresenta os picos bem

discretos, ou seja, para este material essa região foi pouco evidenciada. Segundo Ticianelli, os processos que regem estas reações estão relacionados com a oxidação do hidrogênio atômico adsorvido na varredura anódica, e a adsorção de hidrogênio na varredura catódica (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005):



O intervalo entre 0,4 e 0,8 V corresponde à região da dupla camada elétrica onde não há a presença de processos faradáicos. As correntes observadas nessa região são devidas aos ânions adsorvidos ( $\text{OH}^-$ ) e água.

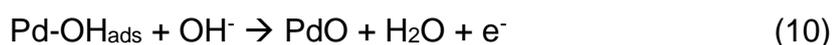
Entre os potenciais de 0,8 à 1,2 V, observa-se a região de óxidos, ou seja, na varredura anódica ocorre a formação dos óxidos de Pt, enquanto que na varredura catódica ocorre sua redução (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Novamente o intermetálico PtSn/C apresentou esta região mais definida que a liga PtSn/C.

Em relação ao intermetálico PdSn/C e a liga PdSn/C (Figura 18 B) e C)), estes foram, comparados ao Pd/C do trabalho de Holade (HOLADE et al., 2013). De acordo com o autor, na varredura anódica ocorre a oxidação do  $\text{H}_2$  em aproximadamente 0,1 V, e entre os potenciais 0,2 à 0,4 V, os picos observados são referentes a dessorção do hidrogênio atômico absorvido. Na varredura catódica acontece a absorção de hidrogênio na rede cristalina do Pd e adsorção de hidrogênio, nos potenciais de 0,2 V e 0,3 V, respectivamente. Além disso, em 0,05 V ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio, de acordo com a equação:



No intermetálico PdSn/C não foi possível observar os picos correspondentes a esses processos. Já em relação a liga PdSn/C, foi observado a presença de um pico tanto na varredura anódica, quanto na varredura catódica (porém com um deslocamento de potencial na varredura positiva, quando comparado ao trabalho citado acima), estes picos podem estar relacionados ao processo de absorção de hidrogênio.

Acima do potencial de 0,7 V, na varredura anódica, ocorre a oxidação da superfície de paládio, formando a camada de óxido de paládio (II) sobre a superfície do catalisador, segundo as equações:



Enquanto que na varredura catódica ocorre a redução desse óxido:



A região de formação e redução de óxidos também não está muito definida para o intermetálico PdSn/C, porém na forma de liga esta região é bastante evidenciada.

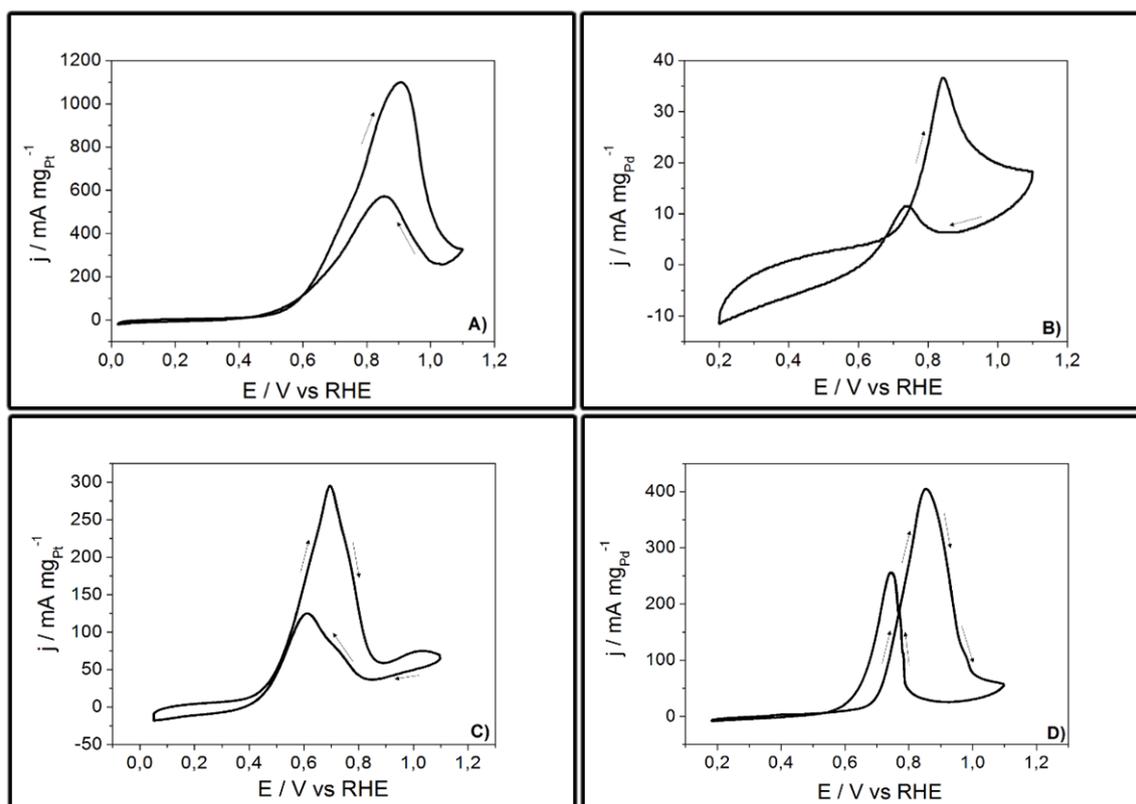
### 4.3 Avaliação do Desempenho Eletroquímico

#### 4.3.1 Voltametria Cíclica

A Figura 19 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos frente à reação de oxidação do glicerol, sobre os intermetálicos ordenados PtSn/C, PdSn/C e sobre as ligas PtSn/C, PdSn/C.

Os voltamogramas apresentados na Figura 19 correspondem ao 100º ciclo. Todos estes ciclos foram realizados com o propósito de verificar a reprodutibilidade e estabilidade dos materiais durante a eletro-oxidação do glicerol. Para os intermetálicos ordenados PtSn/C, PdSn/C (Figura 19 A) e B)) e para a liga PdSn/C (Figura 19 D)) foi observado que a partir do 5º ciclo, estes materiais não apresentavam mais variação tanto em termos de corrente como de potencial, ou seja, os perfis permaneceram constantes. Já a liga PtSn/C (Figura 19 C)) mostrou deslocamentos de potenciais para valores menos positivos a partir do 50º ciclo, o que pode sugerir uma ativação da superfície.

**Figura 19** - Voltamogramas cíclicos dos intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e das ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C obtidos na eletro-oxidação do glicerol 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 100º ciclo,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a Figura 19, para todos os materiais, foi observado um pico na varredura anódica, e outro pico na varredura catódica. Este comportamento foi devido aos processos faradaicos que ocorreram na superfície do material. Na varredura anódica, ocorreu a oxidação das moléculas de glicerol, enquanto que na varredura catódica ocorreu a oxidação dos intermediários carbonáceos incompletamente oxidados na superfície dos catalisadores, provenientes da varredura anódica (FALASE et al.; 2012; LEE et al., 2012), bem como a própria molécula de glicerol.

Para avaliar o desempenho eletroquímico destes nanomateriais por meio dos voltamogramas cíclicos, os parâmetros eletroquímicos, como: potencial de início de oxidação (*onset potential* – OP), que reflete a termodinâmica, densidade de corrente ( $j_p$ ), que está relacionada com a cinética e o potencial de pico de oxidação ( $E_p$ ) foram obtidos e são mostrados na Tabela 05.

**Tabela 05** - Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica na eletro-oxidação do glicerol.

<b>Material</b>	<b>OP (V)</b>	<b><math>j_p</math> (mA mg<sub>Pt</sub> ou Pd<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>E_p</math> (V)</b>
<b>PtSn/C – Intermetálico Ordenado</b>	0,58	1100	0,91
<b>PdSn/C – Intermetálico Ordenado</b>	0,73	37	0,84
<b>PtSn/C – Liga</b>	0,48	295	0,70
<b>PdSn – Liga</b>	0,70	405	0,85

O potencial de início de oxidação e a densidade de corrente são dois importantes parâmetros para comparar a atividade do eletrodo. O OP está relacionado com a energia necessária para que a reação se inicie, enquanto que a densidade de corrente está relacionada com a velocidade da transferência

eletrônica. Assim sendo, quanto mais negativo for o potencial de início de oxidação e maior for a densidade de corrente, melhor será o eletrocatalisador.

Analisando a Tabela 05 foi observado que os materiais a base de Pt (intermetálico ordenado PtSn/C e liga PtSn/C) exibiram melhores resultados em termos de OP quando comparados aos materiais a base de Pd (intermetálico PdSn/C e liga PdSn/C). O OP dos materiais de PdSn apresentaram deslocamento para valores mais positivos, cerca de 150 mV e 250 mV quando comparados, respectivamente, com o intermetálico ordenado e a liga de Pt. Estes resultados sugerem que a energia necessária para que a molécula de glicerol se adsorva na superfície é muito menor nos materiais que apresentam Pt, dessa forma, a estrutura parece estar favorecendo o processo de adsorção do glicerol. A partir da adsorção do reagente é possível verificar ainda, que o intermetálico PtSn/C novamente se sobressaiu tanto em relação a liga PtSn/C como nos materiais à base de Pd. O intermetálico ordenado PtSn/C apresentou uma velocidade de transformação eletrônica ( $j_p$ ) acentuadamente maior do que em relação aos outros materiais, ou seja, nesta superfície a transformação das espécies aconteceu de maneira mais rápida. A liga PdSn/C apresentou uma densidade de corrente superior quando comparada aos outros dois materiais (liga PtSn/C e intermetálico PdSn/C), porém para que ocorra a transformação é necessária uma grande energia (OP mais positivo). Dessa forma, o intermetálico ordenado PtSn/C foi o material que demonstrou melhor desempenho frente à reação de oxidação do glicerol.

Na literatura é possível obter dados referentes ao desempenho da liga PtSn/C na eletro-oxidação do glicerol. Falase e colaboradores (FALASE et al., 2012) estudando a eletro-oxidação do glicerol (0,1 M) em meio alcalino (KOH 1

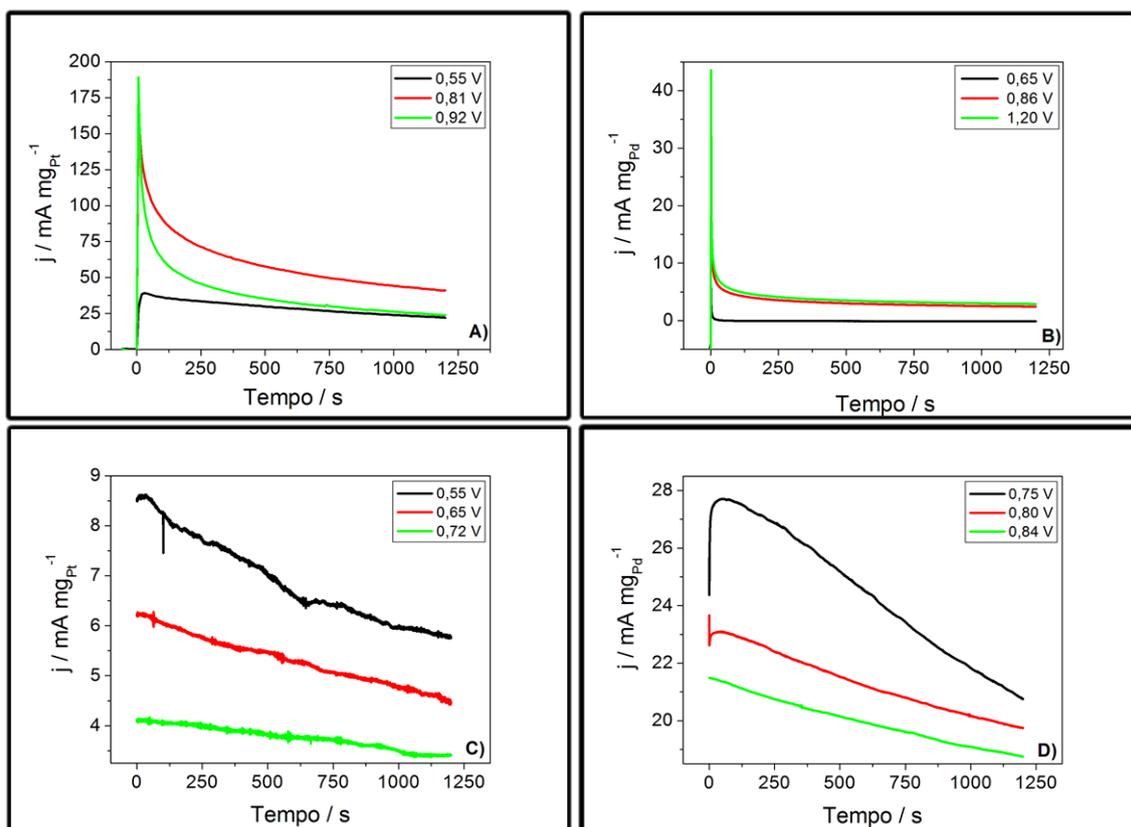
M) sobre ligas metálicas PtSn obtiveram um OP de 0,34 V vs RHE e um  $E_p$  igual a 0,85 V, a densidade de corrente obtida foi igual a 1044,91 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{BET}}$ ). Como a corrente está relacionada com área real calculada por BET não foi possível comparar com os dados obtidos neste trabalho, pois estes se encontram normalizados em relação a quantidade de material. Analisando-se os potenciais, o material da literatura apresentou melhor desempenho do que a liga PtSn/C, uma vez que seu OP foi cerca de 140 mV mais negativo. Porém verificando as quantidades estequiométricas utilizadas, constata que estas são totalmente distintas, o percentual de Pt utilizado na literatura foi de 96% enquanto que a da liga sintetizada neste trabalho foi 50%. Já em termos de  $E_p$ , o obtido pelo trabalho de Falase e colaboradores (FALASE et al., 2012) foi cerca de 150 mV mais positivo.

Em relação a liga PdSn/C, segundo o trabalho de Zalineeva e co-autores (ZALINEEVA et al., 2015) PdSn/C na estequiometria 1:1, demonstrou melhor atividade frente à reação de eletro-oxidação do glicerol. O potencial de início de oxidação obtido foi 0,45 vs RHE e o valor de densidade de corrente foi de 1000  $\text{mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ . Comparando-se estes dados com os resultados apresentados neste estudo, foi possível verificar o melhor desempenho do material da literatura, tanto em termos de potencial quanto de densidade de corrente. Entretanto, como não há uma padronização ao se determinar o OP, a comparação dos resultados torna-se imprecisa.

### 4.3.2 Cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria foi utilizada a fim de investigar o desempenho eletroquímico dos intermetálicos ordenados PtSn/C, PdSn/C e as ligas PtSn/C, PdSn/C na eletro-oxidação do glicerol em estado estacionário. As curvas cronoamperométricas obtidas são mostradas na Figura 20. Como foram realizados diversos ensaios em diferentes potenciais, somente algumas curvas estão representadas na figura.

**Figura 20** - Curvas cronoamperométricas obtidas em Glicerol + KOH para os intermetálicos A) PtSn/C, B) PdSn/C e para as ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C. Tempo de polarização 1200 s.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a Figura 20, observa-se que o intermetálico PdSn/C apresentou um decaimento rápido de corrente (80 s) e atingiu o estado

estacionário em 300 segundos, já o intermetálico PtSn/C, bem como as ligas (PtSn/C e PdSn/C), pareceu não alcançar este estado devido a complexidades cinéticas do processo.

A Figura 21 apresenta a sobreposição das duas técnicas utilizadas para avaliar o desempenho eletroquímico, a voltametria cíclica e a cronoamperometria.

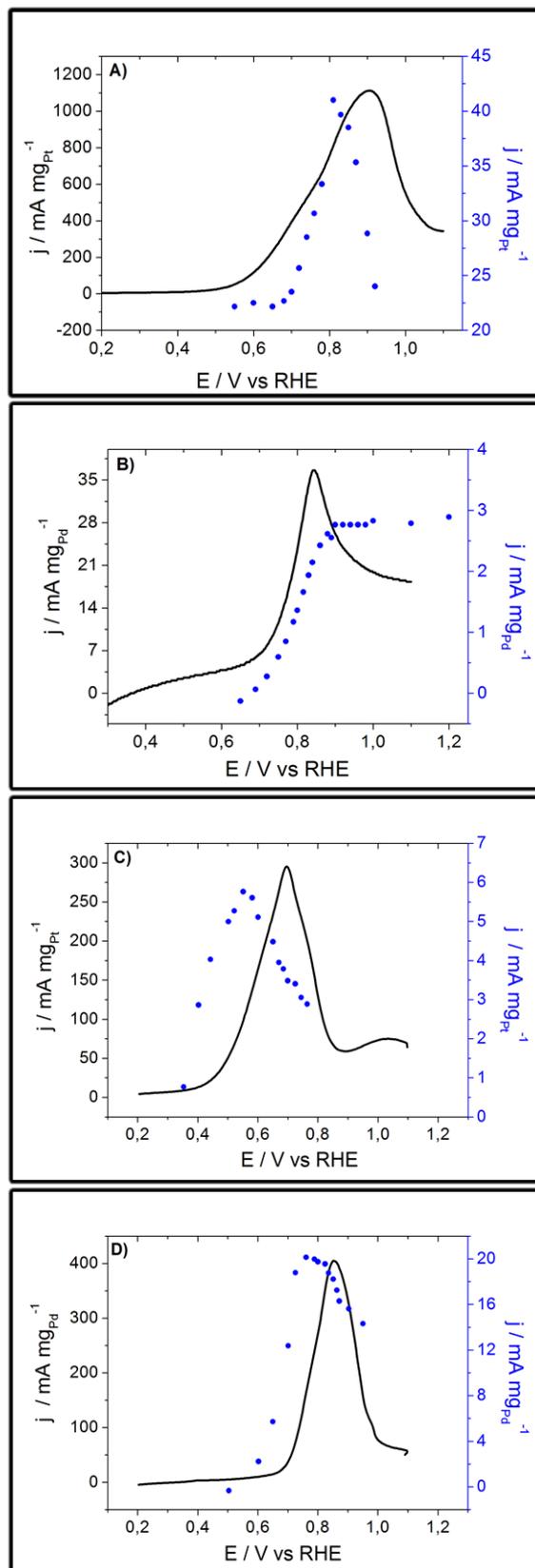
Analisando a Figura 21 A), C) e D), foi possível notar que a cronoamperometria acompanhou o perfil da voltametria cíclica, ao contrário do que foi observado para o intermetálico ordenado PdSn/C (Figura 21 B)). Quando o intermetálico PdSn/C alcançou o potencial de pico, a densidade de corrente atingiu um limite e não variou mais nos potenciais seguintes. Assim na cronoamperometria para este material a corrente foi limitada pela difusão, onde a transferência eletrônica foi a etapa rápida, enquanto que a difusão foi a etapa lenta do processo. A partir das curvas cronoamperométricas obtiveram-se os dados de  $j_p$  e  $E_p$  para os intermetálicos ordenados PtSn/C, PdSn/C e para as ligas PtSn/C, PdSn/C e são mostrados na Tabela 06.

**Tabela 06** - Parâmetros eletroquímicos obtidos por cronoamperometria na eletro-oxidação do glicerol.

<b>Material</b>	<b><math>j_p</math> (mA mg<sub>Pt ou Pd</sub><sup>-1</sup>)</b>	<b><math>E_p</math> (V)</b>
<b>PtSn/C – Intermetálico Ordenado</b>	41	0,81
<b>PdSn/C – Intermetálico Ordenado</b>	2,8	NC
<b>PtSn/C – Liga</b>	5,8	0,55
<b>PdSn – Liga</b>	20,1	0,76

\*Não Consta – NC.

**Figura 21** - Gráfico comparativo entre a voltametria cíclica (linha contínua preta) e a cronoamperometria (ponto azul) obtidas na eletro-oxidação do glicerol sobre os intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e as ligas C) PtSn/C, D) PdSn/C.



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a Tabela 06, foi observado novamente que o intermetálico ordenado PtSn/C se destacou frente à liga PtSn/C, ao intermetálico ordenado PdSn/C e à liga PdSn/C. Sua densidade de corrente foi cerca de 7 vezes maior que a liga PtSn/C, 15 vezes maior que o intermetálico PdSn/C e 2 vezes maior que a liga PdSn/C, demonstrando que, em estado estacionário também o intermetálico PtSn/C exibiu excelente atividade eletroquímica.

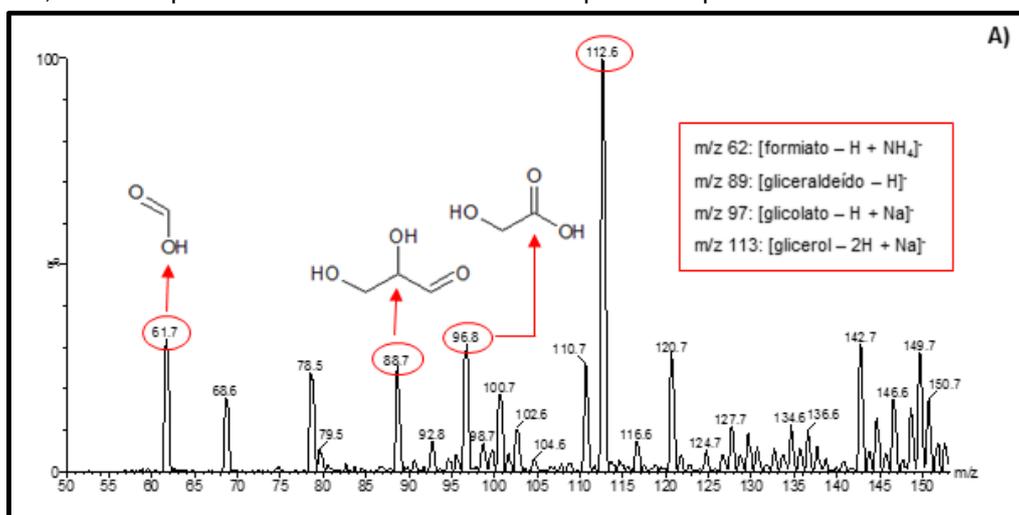
Em resumo a partir dos resultados obtidos, o material que melhor se apresentou frente à reação oxidação do glicerol em ambas as técnicas utilizadas (VC e cronoamperometria) foi o intermetálico ordenado PtSn/C. O excelente desempenho deste material pode ser atribuído à Pt, pois esta favoreceu a adsorção da molécula do combustível e a dois fatores que estão diretamente interligados: a mudança no arranjo geométrico e ao efeito eletrônico. Com a configuração adquirida, o efeito eletrônico foi mais positivo no intermetálico ordenado PtSn/C, uma vez que provocou alterações mais significativas na estrutura eletrônica deste nanomaterial (comprovado pelas medidas de XANES). Assim este efeito proporcionou uma adsorção favorável da molécula de glicerol, sugerindo a clivagem das ligações C-C. De acordo com Bortoloti, Garcia e Ângelo (BORTOLOTI; GARCIA; ÂNGELO, 2015) o intermetálico PtSn/C apresenta uma interação fraca com o CO, resultante do efeito eletrônico doador dos átomos de Sn em relação aos sítios de Pt. Dessa forma, pode ser sugerido que as interações de Pt com os outros intermediários da reação de oxidação do glicerol também se tornem mais fracas proporcionado assim este melhor desempenho do intermetálico ordenado PtSn/C frente aos outros materiais.

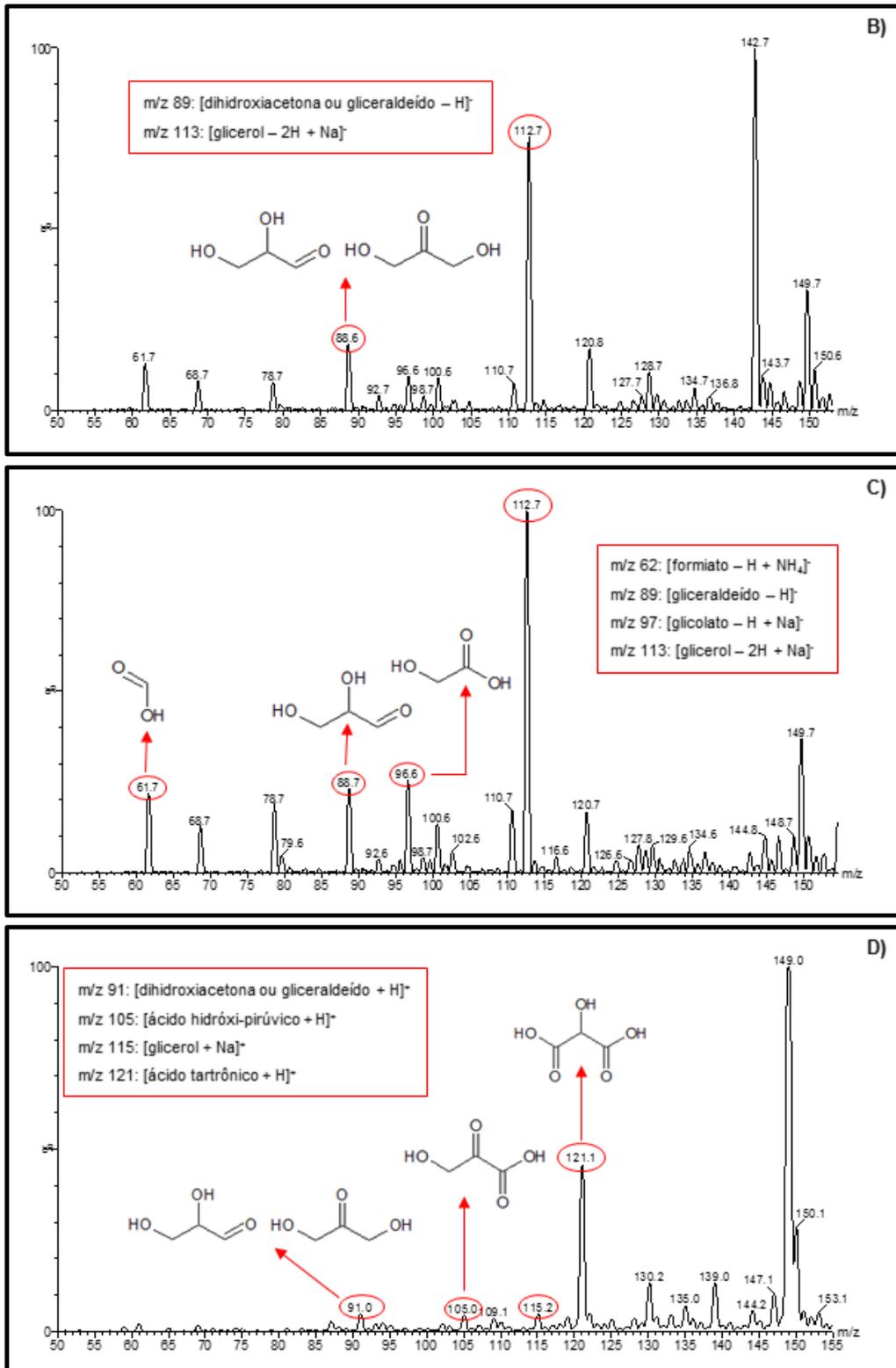
#### 4.4 Identificação dos Produtos Obtidos por Eletrólise

De acordo com os espectros de massas foi possível identificar os produtos da oxidação do glicerol obtidos por eletrólise e são mostrados na Figura 22.

Os espectros de massas da Figura 22 foram inicialmente comparados com o espectro padrão do glicerol, e a partir dessa análise foi possível identificar os produtos que realmente foram formados durante a eletrólise, destacados em vermelho na figura. Para ambos os intermetálicos ordenados (PtSn/C e PdSn/C), Figura 22 A), B) foi obtido um valor  $m/z$  igual a 143 que, após inúmeras tentativas não foi identificado qual seria este composto. Uma hipótese é que este produto seja resultante de uma dimerização. Novas tentativas serão realizadas por meio da técnica de FTIR para elucidar este aspecto. O valor de  $m/z = 89$  pode estar relacionado tanto à dihidroxiacetona como ao gliceraldeído, já que ambos apresentam a mesma massa molecular. Porém nos materiais à base de Pt, este valor foi atribuído ao gliceraldeído, pois de acordo com os outros produtos identificados é mais provável que ocorra a oxidação a partir deste aldeído.

**Figura 22** - Espectros de massas dos produtos obtidos durante a eletrólise do glicerol sobre os intermetálicos ordenados A) PtSn/C, B) PdSn/C e as ligas C) PtSn/C, no modo negativo e D) PdSn/C, no modo positivo. O círculo vermelho corresponde ao produto formado.





Fonte: Elaborado pela autora.

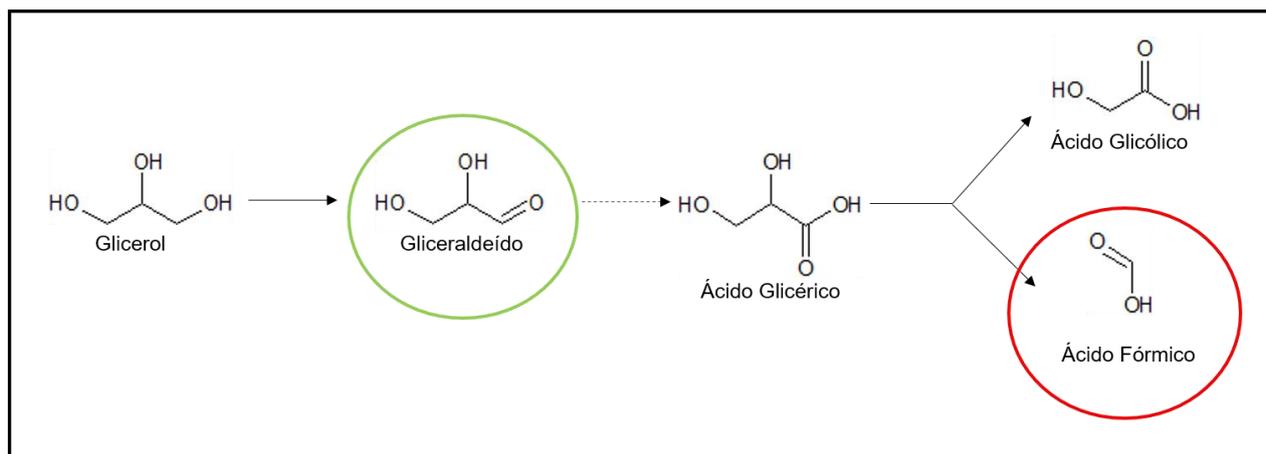
De acordo com a Figura 22 A), o composto formado em maior quantidade no intermetálico ordenado PtSn/C foi o ácido fórmico, seguido do ácido glicólico, e gliceraldeído. Por meio destes resultados foi possível verificar a quebra da ligação C-C. Isto sugere, mais uma vez, a possível influência da alteração da densidade eletrônica do sítio ativo de Pt que pode ter promovido a ativação da ligação para posterior clivagem. Além disso, este resultado também está em concordância com os dados obtidos através da avaliação do desempenho eletroquímico, ou seja, o material que apresentou maior densidade de corrente foi o intermetálico PtSn/C.

Na oxidação do glicerol sobre a liga PtSn/C (Figura 22 C)), foram identificados os mesmos produtos que para o intermetálico ordenado PtSn/C, porém o composto formado em maior quantidade foi o gliceraldeído. A liga PtSn/C também apresentou a clivagem das ligações C-C, porém seu desempenho em termos de densidade de corrente não foi na mesma extensão que o intermetálico ordenado PtSn/C por provavelmente não ter atingido o mesmo grau de oxidação.

Segundo Know e Koper (KNOW; KOPER, 2010), o primeiro produto obtido durante a oxidação do glicerol sobre a superfície de Pt é o ácido glicérico. Posteriormente ele é oxidado a ácido glicólico e ácido fórmico. Segundo os autores não foi identificada a presença de gliceraldeído. Entretanto o trabalho de Simões, Baranton e Coutanceau (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010) identificou inicialmente a formação gliceraldeído, seguido da formação de ácido glicérico. A presença de ácido glicólico e ácido fórmico sobre Pt policristalina também foi constatada por Gomes e Tremiliosi-Filho (GOMES e TREMILOSI-FILHO, 2011). A partir dessas informações foi possível propor o

mecanismo da reação de oxidação do glicerol sobre os materiais de PtSn/C em meio alcalino (Figura 23).

**Figura 23** - Mecanismo proposto para a reação de oxidação do glicerol sobre os materiais de PtSn/C em meio alcalino. O círculo vermelho corresponde ao produto formado em maior quantidade para o intermetálico ordenado PtSn/C, o círculo verde ao produto formado em maior quantidade para a liga PtSn/C e a linha pontilhada representa um possível caminho da reação.



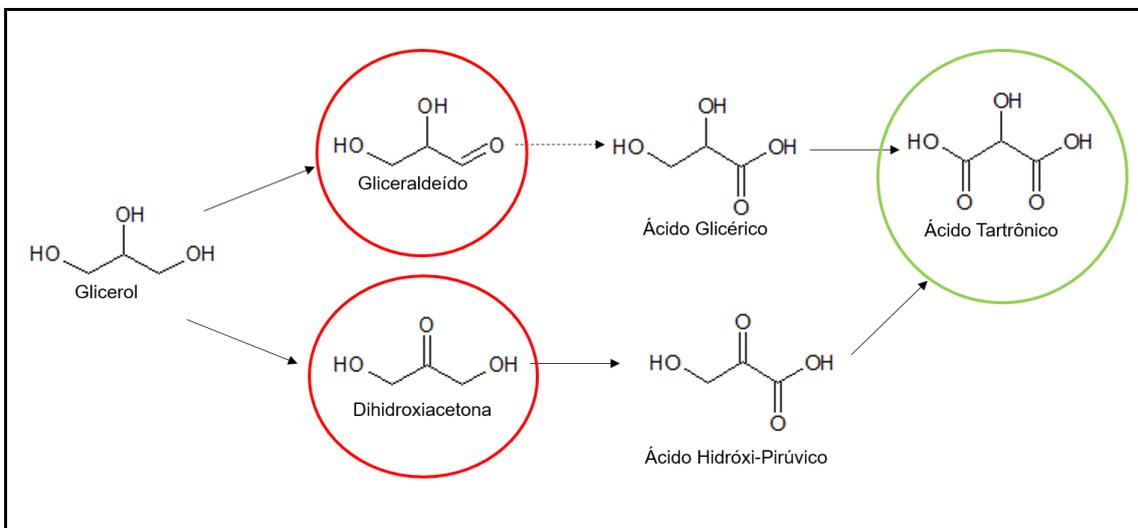
Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação aos materiais de Pd, para o intermetálico ordenado PdSn/C (Figura 22 B)) somente se identificou a presença de gliceraldeído ou dihidroxiacetona enquanto que para a liga PdSn/C (Figura 22 D)) o principal produto encontrado foi o ácido tartrônico. De acordo ainda com a Figura 22 D) foi possível verificar traços de dihidroxiacetona ou gliceraldeído e ácido hidróxi-pirúvico. Estes dados mostraram que tanto para o intermetálico quanto para a liga de PdSn/C não foi observada a clivagem das ligações entre os carbonos, o que indica que estes materiais são seletivos para a formação de compostos carboxilatos com três carbonos. Este resultado também foi constatado pelo estudo de Zalineeva e colaboradores (ZALINEEVA et al., 2015). O intermetálico PdSn/C apresentou um menor grau de oxidação que a liga PdSn/C o que pode

estar relacionado ao seu pior desempenho eletroquímico entre os materiais estudados.

Segundo Zalineeva e colaboradores (ZALINEEVA et al., 2015) a reação de oxidação do glicerol sobre Pd<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub> se processa através da formação de gliceraldeído, dihidroxiacetona e grupos carboxilatos. Simões, Baranton e Countanceu (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010) observou para as superfícies Pd/C a formação de gliceraldeído, ácido glicérico, ácido tartrônico e ácido mesoxálico e em particular para o Au/C a formação de hidróxi-piruvato. Através destes estudos foi sugerido o mecanismo para a reação de oxidação de glicerol sobre as nanopartículas de PdSn/C e está mostrado na Figura 24.

**Figura 24** - Mecanismo proposto para a reação de oxidação do glicerol sobre os materiais de PdSn/C em meio alcalino. O círculo vermelho corresponde ao produto formado em maior quantidade para o intermetálico ordenado PdSn/C, o círculo verde ao produto formado em maior quantidade para a liga PdSn/C e a linha pontilhada representa um possível caminho da reação.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 5. CONCLUSÃO

A síntese por redução por poliol foi eficiente para se preparar os intermetálicos ordenados PtSn/C e PdSn/C, assim como o método da microemulsão para a obtenção das ligas PtSn/C e PdSn/C, como demonstrado pelas técnicas físico-químicas de caracterização. A técnica de DRX constatou a cristalinidade dos materiais. Os intermetálicos foram compostos predominantemente pelas fases intermetálicas PtSn/C e PdSn/C, já as ligas apresentaram estruturas cristalinas iguais à da Pt ou do Pd com pequenas modificações no parâmetro de rede. Os espectros de EDX demonstraram que os intermetálicos encontram-se dentro da estequiometria desejada 1:1, exceto para a liga PdSn/C que apresentou uma quantidade maior de Sn. As imagens de HRTEM mostraram que o tamanho das partículas eram de aproximadamente 2 nm. Pelas análises de XANES foi observado que a adição de Sn promoveu alterações nas propriedades eletrônicas da Pt, sendo que no intermetálico ordenado PtSn/C este efeito foi mais significativo, sugerindo uma modificação na energia de adsorção da molécula de glicerol.

Tanto as nanopartículas intermetálicas ordenadas PtSn/C e PdSn/C como a liga PtSn/C foram ativas frente à reação de oxidação do glicerol em meio alcalino. O material que apresentou melhor desempenho eletroquímico em ambas as técnicas utilizadas (VC e cronoamperometria) foi o intermetálico ordenado PtSn/C, esta melhor atividade foi atribuída à estrutura e ao efeito eletrônico decorrente da presença do segundo metal que foi mais significativa na forma de intermetálico ordenado.

As análises dos espectros de massas identificaram a clivagem das ligações entre C-C para os materiais à base de Pt, enquanto que nos materiais à base de Pd essa quebra não foi observada.

## REFERÊNCIAS

ALAVI, A.; LOZOVOI, A.Y.; FINNIS, M.W. Pressure-Induced Isostructural Phase Transition in Al-Rich NiAl Alloys. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 5, p. 979-982, 1999.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados Estatísticos Mensais. 2016. Produção de Biodiesel (metros cúbicos). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=64555%26m=%26t1=%26t2=%26t3=%26t4=%E5%3C8%26cachebust=1408326992231>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

APOLINÁRIO, F.D.B.; PEREIRA, G.F.; FERREIRA, J.P. Biodiesel e alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Bolsista de Valor: Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobrás/IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

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

BATISTA F. Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel. **Gazeta Mercantil**. 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BIODIESEL. Como Surgiu o Biodiesel?. 2013. Disponível em: <<http://projbiodiesel.blogspot.com.br/2013/04/como-surgiu-o-biodiesel.html>>. Acesso em: 10 abr. 2015.

BIODIESELBR. História e Biodiesel. 2015. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 11 abr. 2015.

BORTOLOTTI, F.; GARCIA, A.C. ÂNGELO, A.C.D. Electronic effect in intermetallic electrocatalysts with low susceptibility to CO poisoning during hydrogen oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10816-10824, 2015.

CABLE, R.E.; SCHAACK, R.E. Low-Temperature Solutions Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6835-6841, 2005.

CALIMAN, C.C.; PALMA, L.M.; RIBEIRO, J. Evaluation of Ni and Ti Addition in PtSn/C Catalysts for Ethanol and Glycerol Electrooxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 8, p. F853-F858, 2013.

COUTANCEAU, C.; ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; SIMÕES, M. Modification of palladium surfaces by bismuth adatoms or clusters: Effect on electrochemical activity and selectivity towards polyol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15877-15886, 2014.

DESARIO, D.Y.; DISALVO, F.J. Ordered Intermetallic PtSn-Nanoparticles: Exploring Ordering Behavior Across the Bulk Phase Diagram. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 8, p. 2750-2557, 2014.

ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsion and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 2, p. 207-219, 2004.

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.

FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, C.A.; MARTINS, M.E.; CAMARA, G. A. Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 686-691, 2013.

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

GERALDES, A.N.; SILVA, D. F.; SILVA, L. G. A.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 823-830, 2015.

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; AGOSTINHO, F. ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION. **Nova Science Publishers**, v. 2, 2016.

GOMES, J.F.; de PAULA, F.B.C.; GASPAROTTO, L.H.S.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 88-93, 2012.

GOMES, J.F.; GARCIA, A.C.; GASPAROTTO, L.H.S.; de SOUZA, N.E.; FERREIRA, E.B.; PIRES, C.; TREMILIOSI-FILHO, G. Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 361-368, 2014.

GOMES, J.F.; MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G.A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 154-161, 2013.

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, p. 96-105, 2011.

GRACE, A.N.; PANDIAN, K. Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes – A potent electrocatalyst towards the oxidation glycerol. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 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, n. 24, p. 7157-7165, 2008.

HOLADE, Y.; MORAIS, C.; ARRIL-CLACENS, S.; SERVAT, K.; NAPPORN, T.W.; KOKOH, K.B. New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 3, p. 167-178, 2013.

HOUSMANS, T.H.M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M.T.M. Structure Sensitivity of Methanol Electrooxidation Pathways on Platinum: An On-Line Electrochemical Mass Spectrometry Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 20, p. 10021-10031, 2006.

IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W.F.; VIELSTICH, W. Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 522-529, 2000.

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

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

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 2079-2098, 2010.

KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89-102, 2008.

KNOW, Y.; KOPER, M.T.M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 13, p. 5420-5424, 2010.

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

LEE, S.; KIM, H.J.; CHOI, S.M.; SEO, M.H.; KIM, W.B. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 429-430, p. 39-47; 2012.

LIM, D-H.; CHOI, D-H.; LEE, W-D.; LEE, H-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cells; its electrocatalytic activity and long-term durability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3-4, p. 484-493; 2009.

LÔBO, I.V.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608; 2009.

MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 12, p. 4549-4553, 2011.

MASSALSKI, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. **ASM International: The Materials Information Society**, v. 03. 2 ed, 1990.

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.

MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Additions to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts Part I. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, 1999.

OLIVEIRA, V.L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T.W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K.B. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56-62, 2013.

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

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C.D. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 2007.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ÂNGELO, A.C.D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**, v. 16, n. 2, p. 246-254, 2008.

RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS JR, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA PROPOSTA CONTEXTUALIZADA DE EXPERIMENTO PARA LABORATÓRIO DE QUÍMICA GERAL. **Química Nova**, v. 30, n.5, p.1374-1380, 2007.

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of the glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994.

SHUKLA, A.K.; ARICO, A.S.; EL-KHATIB, K.M.; KIM, H.; ANTONUCCI, P.L.; ANTONUCCI, V. An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons. **Applied Surface Science**, v. 137, n. 1-4, p. 20-29, 1999.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010.

SMITH, D.W. Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry. **Cambridge: Cambridge University Press**, 1990.

STAMENKOVIC, V.R.; MUN, B.S.; ARENZ, M.; MAYRHOFER, K.J.J.; LUCAS, C.A.; WANG, G.; ROSS, P.N.; MARKOVIC, N.M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. **Nature Materials**, v. 6, p. 241-247, 2007.

SUN, S.; ANDERS, S.; THOMSON, T.; BAGLIN, J.E.E.; TONEY, M.F.; HAMANN, H.F.; MURRAY, C.B.; TERRIS, B.D. Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 23, p. 5419-5425, 2003.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2 ed. São Paulo. **Editora Universidade de São Paulo**, 2005.

VENANCIO, E.C.; NAPPORN, W.T.; MOTHEO, A.J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 9, p. 1495-1501, 2002.

WATANABE, M.; MOTTO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part. II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975a.

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

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.

YANG, F.; HANNA, M.A.; SUN, R. Value-Added Uses for Crude Glycerol- a Byproduct of Biodiesel Production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 13, p. 1-10, 2012.

YI, L.; LIU, L.; WANG, X.; LIU, X.; YI, W.; WANG, X. Carbon supported Pt-Sn nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 224, p. 6-12, 2013.

ZALINEEVA, A.; SEROV, A.; PADILLA, M.; MARTINEZ, U.; ARTYUSHKOVA, K.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; ATANASSOV, P. B. Glycerol electrooxidation on self-supported Pd<sub>1</sub>Sn<sub>x</sub> nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 429-435, 2015.