

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 18/06/2028.

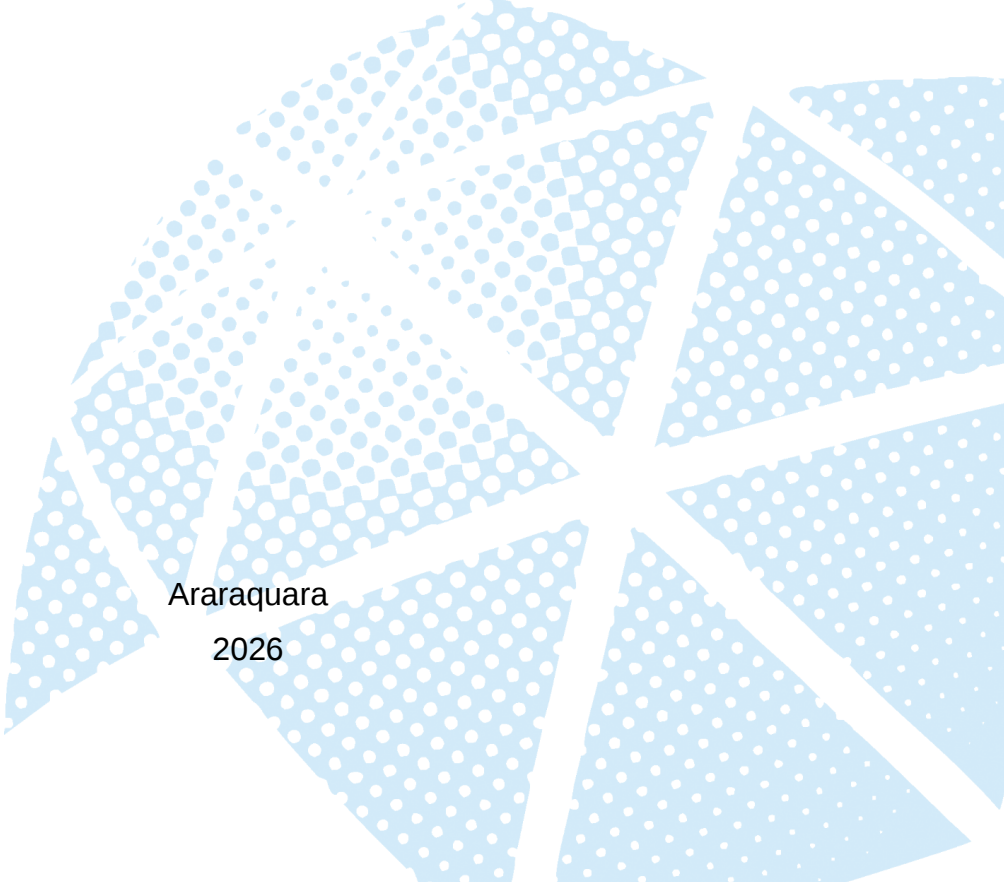
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

THAYNÁ PEREIRA DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DE SUPORTES HÍBRIDOS CARBONO-ÓXIDO NA ATIVIDADE
ELETROCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO**

Araraquara

2026



THAYNÁ PEREIRA DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DE SUPORTES HÍBRIDOS CARBONO-ÓXIDO NA ATIVIDADE
ELETROCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara

2026

A663i

Araújo, Thayná Pereira de

Influência de suportes híbridos carbono-óxido na atividade eletrocatalítica de nanopartículas de paládio / Thayná Pereira de Araújo. -- Araraquara, 2026

127 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Catalisadores de paladio. 2. Nanopartículas. 3. Eletrocatalise. 4. Eletroquímica. 5. Óxidos. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Nesse trabalho, foi estudada a influência de suportes híbridos carbono-óxido na atividade catalítica de nanopartículas de Pd para reação de oxidação do etanol (ROE), para a reação de oxidação do glicerol (ROG) e para a reação de desprendimento de hidrogênio (REH). A proposta do trabalho é aprofundar a compreensão dos efeitos das interações metal-suporte, visando contribuir ao desenvolvimento de catalisadores sem Pt que possam ser utilizados como ânodos em células a combustível de etanol direto e células a combustível de glicerol direto assim como em cátodos em eletrolisadores. Atualmente, o estudo das interações metal-suporte, com ênfase em óxidos, é tema recorrente em publicações científicas, pois essas interações podem modificar propriedades eletrônicas e catalíticas de partículas metálicas alterando a sua eficiência e seletividade para processos eletroquímicos. Ao utilizar insumos abundantes no Brasil, como etanol e glicerol, esse trabalho se insere numa área relacionada a desafios relevantes para a matriz energética brasileira, e o conhecimento gerado pode contribuir à inovação tecnológica e ao desenvolvimento sustentável do país. Em síntese, este trabalho está alinhado com tendências de pesquisa em energia limpa e sustentável, visando contribuir aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), da Agenda 2030 da ONU, especialmente o ODS 7 e o ODS 9, relativos a Energia Acessível e Limpa e Indústria e Inovação e Infraestrutura, respectivamente.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

In this work, the influence of hybrid carbon-oxide supports on the catalytic activity of Pd nanoparticles for the ethanol oxidation reaction (EOR), the glycerol oxidation reaction (GOR) and the hydrogen evolution reaction (HER) was investigated. The purpose of this work is to deepen the understanding of metal-support interaction effects, aiming to contribute to the development of Pt-free catalysts that could be used as anodes in direct ethanol fuel cells and direct glycerol fuel cells, and as cathodes in electrolyzers. Currently, the study of metal-support interactions, with an emphasis on oxides, is a frequent topic in scientific publications, as they can modify electronic and catalytic properties of metal particles, altering their efficiency and selectivity for electrochemical processes. By using resources abundant in Brazil, such as ethanol and glycerol, this work falls within an area related to relevant challenges for the Brazilian energy matrix, and the knowledge produced could contribute to technological innovation and to the country's sustainable development. In summary, this work is aligned with research trends in clean and sustainable energy, aiming to contribute to Sustainable Development Goals (SDGs) of the United Nations 2030 Agenda, especially SDG 7 and SDG 9, related to Affordable and Clean Energy and Industry, Innovation, and Infrastructure, respectively.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Influência de suportes híbridos carbono-óxido na atividade eletrocatalítica de nanopartículas de paládio

AUTORA: THAYNA PEREIRA DE ARAUJO

ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Química, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS**
Data: 17/06/2026 12:34:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP

Documento assinado digitalmente
 **JULIANA FERREIRA DE BRITO**
Data: 18/06/2026 08:31:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a JULIANA FERREIRA DE BRITO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP

Documento assinado digitalmente
 **MARTHA JANETE DE GIZ**
Data: 17/06/2026 17:57:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. MARTHA JANETE DE GIZ (Participação Virtual)
Centro de Ciências Exatas e Tecnológica / Instituto de Química - UFMS - Campo Grande

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIO COLMATI JUNIOR**
Data: 17/06/2026 19:39:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FLÁVIO COLMATI JÚNIOR (Participação Virtual)
Química de Materiais – Eletroquímica / Universidade Federal de Goiás - UFG - Goiás

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO GONCALVES CIAPINA**
Data: 18/06/2026 10:21:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA (Participação Virtual)
Departamento de Química e Energia / UNESP / Câmpus de Guaratinguetá - FEG

Araraquara, 17 de junho de 2026.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	THAYNÁ PEREIRA DE ARAÚJO 5 de outubro de 1997
Nacionalidade	brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Araújo, Thayná P. Araújo, T. P.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301-9500
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/6273320880106149
ORCID	
outro identificador	https://www.linkedin.com/in/thayn%C3%A1-ara%C3%BAjo-05121b358/
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2016/2020	Química - Bacharela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2020/2022	Química - Mestra Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
ARAÚJO, T. P.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of hydrogen evolution on Pd nanoparticles by carbon-oxide hybrid supports. Applied Surface Science 2026, Volume 743, Article: 167256. DOI 10.1016/j.apsusc.2026.167256 Publicado online em 15/05/2026. ARAÚJO, T. P.; VILLULLAS, H. M. Pd nanoparticles on hybrid carbon-oxide supports for the ethanol oxidation reaction. <i>In</i>: XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2023, Porto Alegre. Anais do XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Lajeado: Editora Univates, 2023. p. 19-345.	

ARAÚJO, T. P.; VILLULLAS, H. M. Effects of hybrid carbon-oxide supports on the activity of Pd nanoparticles for electrochemical hydrogen generation. *In: XXV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 2025, Águas de Lindóia. **Anais do XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**. Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2025. p. 2-479.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

XXIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2023, (Porto Alegre). Pd nanoparticles on hybrid carbon-oxide supports for the ethanol oxidation reaction. 2023. (Apresentação oral).

39th TOPICAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 2025, (Natal). Pd nanoparticles on hybrid carbon-oxide supports for alcohol oxidation reactions and hydrogen evolution reaction. 2025. (Apresentação oral).

XXV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2025, (Águas de Lindóia). Effects of hybrid carbon-oxide supports on the activity of Pd nanoparticles for electrochemical hydrogen generation. 2025. (Apresentação de poster).

Dedico este trabalho à minha avó, Maria
Claudice.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro (CNPq Processo 405793/2022-7).

Ao Instituto de Química – UNESP/Araraquara pela infraestrutura oferecida.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a Hebe de las Mercedes Villullas, pela orientação, confiança, dedicação e pelo exemplo de pesquisadora durante todos esses anos. Seu apoio foi o alicerce da minha vida acadêmica.

À Prof^a. Dr^a. Martha Janete de Giz, seu grupo de pesquisa e à UFMS pelos valiosos espectros de FTIR, essenciais para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Denis pelo auxílio nos experimentos de determinação de produtos das reações de oxidação de álcoois, especialmente com o HPLC.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/UFSCar pela infraestrutura disponibilizada para microscopia eletrônica de transmissão.

Ao LACAQUE do Instituto de Química da UNESP pelos experimentos de difração de raios X (DRX).

Ao Laboratório Multiusuários de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) do Instituto de Química da UNESP pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

À minha família, à minha avó Maria Claudice, minha madrinha Marleide, minha mãe Ana Claudia e meus irmãos Bruno, João e Isabel, que nunca deixaram de acreditar em mim, mesmo quando eu duvidava.

Aos meus amigos, Everton, Gabrielle e Mariana, pelo apoio e alívio cômico durante os momentos difíceis.

A todos que contribuíram de alguma forma com a construção desse trabalho.

“Anybody who has been seriously engaged in scientific work of any kind realizes that over the entrance to the gates of the temple of science are written the words: Ye *must have faith*. It is a quality which the scientists cannot dispense with.”

(Max Planck, Where science is going?, p. 138, 1932)

RESUMO

Além das propriedades das nanopartículas metálicas, como tamanho, forma e estrutura, o material onde estão suportadas pode influenciar significativamente sua atividade. Nesta tese, foi feito um estudo comparativo da atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Pd suportadas em híbridos carbono-óxido (C-MO_x, MO_x = CeO₂, TiO₂, MoO₃, WO₃) para as reações de oxidação de etanol e de glicerol em meio alcalino, e para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio ácido e meio alcalino. Os catalisadores foram sintetizados utilizando um método de duas fases para obter nanopartículas de Pd coloidais, que foram posteriormente distribuídas em frações iguais sobre os suportes C-MO_x, permitindo que os catalisadores tivessem nanopartículas de Pd idênticas e que variações de atividade pudessem ser atribuídas aos efeitos dos suportes. A caracterização física dos catalisadores Pd/C-MO_x, e de Pd/C utilizado como referência, foi realizada por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM). Os estados de oxidação do Pd foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os dados experimentais mostraram que as nanopartículas de Pd são cristalinas e estão bem distribuídas nos suportes, e que a identidade do óxido no híbrido C-MO_x altera as quantidades de Pd nos estados reduzido (Pd⁰) e oxidado (Pdⁿ⁺). A caracterização eletroquímica utilizando voltametria cíclica mostrou que os eletrocatalisadores Pd/C-MO_x e Pd/C possuem comportamento eletroquímico e área eletroquimicamente ativa de Pd semelhantes. A atividade catalítica para as reações de oxidação de etanol e de glicerol foi avaliada em meio alcalino utilizando voltametria cíclica e cronoamperometria. Análises dos produtos de reação (espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier - FTIR in situ e cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC) mostraram que os suportes híbridos C-MO_x podem influenciar as vias do mecanismo e a quantidade de produtos de reação formados. Para a reação de desprendimento de hidrogênio, as curvas de polarização evidenciaram que os suportes C-MO_x aumentam a atividade das nanopartículas de Pd em soluções ácidas e alcalinas. De modo geral, foi demonstrado que os suportes híbridos C-MO_x causam modificações significativas na atividade eletrocatalítica das nanopartículas de Pd para todas as reações estudadas.

Palavras-chave: nanopartículas de Pd; interação metal-suporte; suportes híbridos; reações de oxidação de álcoois; reação de desprendimento de hidrogênio.

ABSTRACT

Beside the properties of metal nanoparticles, such as size, shape, and structure, the material where they are supported can significantly influence their activity. In this thesis, a comparative study of the electrocatalytic activity of Pd nanoparticles supported on carbon-oxide hybrids (C-MO_x, MO_x = CeO₂, TiO₂, MoO₃, WO₃) was conducted for the ethanol and glycerol oxidation reactions in alkaline media, and for the hydrogen evolution reaction in acid and alkaline media. The catalysts were synthesized using a two-phase method to obtain colloidal Pd nanoparticles, which were then distributed in equal fractions on the C-MO_x supports, allowing obtaining catalysts with identical Pd nanoparticles and that variations of activity could be associated to the effects of the supports. The physical characterization of Pd/C-MO_x catalysts and Pd/C, used as reference material, was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning transmission electron microscopy (STEM) measurements. The oxidation states of Pd were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The experimental data showed crystalline Pd nanoparticles well distributed on the supports, and that the oxide identity in the C-MO_x hybrid alters the quantities of Pd in reduced (Pd⁰) and oxidized (Pdⁿ⁺) states. The electrochemical characterization by cyclic voltammetry showed that Pd/C-MO_x and Pd/C catalysts have similar electrochemical behavior and electrochemically active area of Pd. The catalytic activity for the ethanol and glycerol oxidation reactions was evaluated in alkaline media by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The reaction products analysis (in situ Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR and high-performance liquid chromatography - HPLC) showed that C-MO_x hybrid supports could influence the mechanism pathways and the amount of reaction products. For the hydrogen evolution reaction, polarization curves evidenced that C-MO_x supports enhanced the activity of Pd nanoparticles in acid and alkaline solutions. In general, it was demonstrated that C-MO_x hybrid supports produced significant changes in the electrocatalytic activity of Pd nanoparticles for all reactions studied.

Keywords: Pd nanoparticles; metal-support interactions; hybrid supports; alcohol oxidation reactions; hydrogen evolution reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Porcentagem de gases do efeito estufa na atmosfera em 2023.	16
Figura 2: À esquerda: esquema do mecanismo bifuncional com espécies oxigenadas fornecidas pelo óxido e à direita: esquema das interações metal-óxido modificando as propriedades eletrônicas do metal.	20
Figura 3: Vias do mecanismo da reação de oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. Setas azuis: via C ₁ . Setas verdes: via C ₂	23
Figura 4: Reação de produção do biodiesel e glicerol (subproduto).	25
Figura 5: Possíveis vias do mecanismo de oxidação eletroquímica do glicerol em materiais de Pd.	27
Figura 6: Diagrama do processo de síntese das nanopartículas suportadas em híbridos carbono-óxido.	35
Figura 7: Diagrama do procedimento de preparação de Pd/C-MoO ₃	36
Figura 8: Célula eletroquímica utilizada para a determinação dos produtos de reação por FTIR in situ.	39
Figura 9: Célula eletroquímica utilizada para a quantificação dos produtos de reação por HPLC.	40
Figura 10: Difratoograma do catalisador Pd/C. <i>Inset:</i> Ajuste da função pseudo-Voigt do pico (220).	42
Figura 11: Difratoogramas dos catalisadores de Pd/C-MO _x comparados com o padrão de DRX de Pd/C.	44
Figura 12: Imagem de STEM do Pd/C em (a) campo claro e (b) campo escuro. (c) Histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd.	45
Figura 13: Imagens STEM de campo claro para catalisadores Pd/C-MO _x . (a) Pd/C-CeO ₂ ; (b) Pd/C-TiO ₂ ; (c) Pd/C-MoO ₃ ; (d) Pd/C-WO ₃	46
Figura 14: Imagens de campo escuro HAADF-STEM e distribuição de elementos, respectivamente, para (a) Pd/C; (b) Pd/C-CeO ₂ ; (c) Pd/C-TiO ₂	47
Figura 15: Imagens de campo escuro HAADF-STEM e distribuição de elementos para, respectivamente, (a) Pd/C-MoO ₃ e (b) Pd/C-WO ₃	48
Figura 16: Ajuste dos espectros de fotoemissão Pd 3d do Pd/C e dos catalisadores Pd/C-MO _x . Os componentes são Pd ⁰ (azul) e Pd ⁿ⁺ (roxo e rosa).	49

Figura 17: Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	51
Figura 18: Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para o Pd/C-MoO ₃ e o C-MoO ₃ (indicados na Figura). Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	53
Figura 19: Razão Q(H _{des})/Q(H _{ads}) em função da velocidade de varredura.....	54
Figura 20: Comparação das curvas de voltametria cíclica dos suportes C-MO _x e dos óxidos puros. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	55
Figura 21: Comparação da curva de voltametria cíclica do MoO ₃ (ampliada, em vermelho) com a curva de voltametria cíclica do C-MoO ₃ . Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	56
Figura 22: Comparação das curvas de voltametria cíclica dos (a) suportes C-MO _x e (b) óxidos com o carbono. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	57
Figura 23: Diagramas de Bode para (a) suportes C-MO _x e (b) óxidos puros e carbono. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Potencial fixo em 0,3 V. Amplitude: 10 mV.	58
Figura 24: Diagramas de Bode dos suportes híbridos C-MO _x em comparação com o respectivo óxido puro. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M.	59
Figura 25: (a) Curvas de voltametria cíclica do Pd/C medidas entre 0,35 V e diferentes limites de potencial superior (1,10 V - 1,55 V). Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ . (b) Carga de redução de PdO em função do limite de potencial superior.	61
Figura 26: (a) Curvas de voltametria cíclica do Pd/C-MoO ₃ medidas entre 0,35 V e diferentes limites de potencial superior (1,15 V - 1,55 V). Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M saturada com Ar. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ . (b) Carga de redução de PdO em função do limite de potencial superior	62
Figura 27: Curvas de voltametria cíclica medidas entre 0,35 V e 1,45 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	63
Figura 28: Curvas de oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M saturada com Ar. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ . Inset: Ampliação da região do início das curvas de oxidação de CO.....	64

Figura 29: Comparação das áreas eletroquimicamente ativas de Pd calculadas utilizando a carga de redução de uma monocamada de PdO e a oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura).....	65
Figura 30: Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: KOH 0,1 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	66
Figura 31: Comparação das curvas de voltametria cíclica dos suportes C-MO _x e dos óxidos puros. Solução: KOH 0,1 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	67
Figura 32: Comparação das curvas de voltametria cíclica dos (a) suportes C-MO _x e (b) óxidos puros e carbono. Solução: KOH 0,1 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	67
Figura 33: Curvas de oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: KOH 0,1 M saturada com Ar. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ . Inset: Ampliação da região do início das curvas de oxidação de CO.....	68
Figura 34: Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹	70
Figura 35: Comparação das curvas de voltametria cíclica dos suportes C-MO _x registradas em registradas em solução KOH 0,1 M e solução KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	71
Figura 36: (a). Curvas de densidade de corrente em função do tempo para a reação de oxidação do etanol em 0,6 V obtidas por cronoamperometria e (b) densidade de corrente após 45 minutos de polarização. Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M saturada com argônio.....	72
Figura 37: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C. Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E _i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E _{i-1}).....	74
Figura 38: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-TiO ₂ . Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E _i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E _{i-1}).	76
Figura 39: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-CeO ₂ . Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração	

do espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	78
Figura 40: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-MoO ₃ . Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após elevar o potencial em 0,1 V (E_i).	79
Figura 41: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-WO ₃ . Solução: KOH 0,1 M + etanol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	80
Figura 42: Espectros de absorção UV do etanol, ácido acético e acetaldeído.	82
Figura 43: (a) Cromatogramas obtidos para a identificação dos picos de etanol 0,5 M, acetaldeído 1 mM e ácido acético 1 mM, respectivamente (detector indicado na figura). (b) Cromatogramas da solução do branco KOH 0,1 M (detector indicado na figura). Condições - Eluente: H ₂ SO ₄ 0,005 M, $V_{\text{injeção}}$: 50 μ L, temperatura do forno: 60°C, fluxo: 0,6 mL min ⁻¹ , pressão: 76 kgf e $\lambda_{\text{UV-Vis}}$: 195 nm.	83
Figura 44: Curvas de calibração do etanol, acetaldeído e ácido acético (indicado nas figuras) construídas a partir da injeção de soluções padrão.	84
Figura 45: Gráfico da porcentagem de formação de ácido acético a partir da reação de eletro-oxidação do etanol após 20 minutos de eletrólise em 0,6 V (barras em azul) e 0,9 V (barras em vermelho).	85
Figura 46: Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹	87
Figura 47: Comparação das curvas de voltametria cíclica dos suportes C-MO _x registradas em registradas em solução KOH 0,1 M e solução KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	88
Figura 48: (a). Curvas de densidade de corrente em função do tempo para a reação de oxidação do glicerol em 0,6 V obtidas por cronoamperometria e (b) densidade de corrente após 45 minutos de polarização. Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M saturada com argônio.	89
Figura 49: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C. Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do	

espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	92
Figura 50: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-MoO ₃ . Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	93
Figura 51: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-TiO ₂ . Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	95
Figura 52: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-CeO ₂ . Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	96
Figura 53: (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais para o Pd/C-WO ₃ . Solução: KOH 0,1 M + glicerol 0,5 M. (b) Espectros obtidos pela subtração do espectro em potencial (E_i) do espectro coletado no potencial anterior em um intervalo de 0,1 V (E_{i-1}).	97
Figura 54: Possíveis vias da reação de oxidação do glicerol em meio alcalino para os catalisadores Pd/C-MO _x e para o Pd/C.	99
Figura 55: (a) Curvas de polarização para a reação de desprendimento de hidrogênio registradas para os catalisadores Pd/C-MO _x e para o Pd/C. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação: 1600 rpm. (b) Potencial para uma corrente de 10 mA cm ⁻² .	100
Figura 56: (a) Comparação das curvas de Tafel feitas utilizando as curvas de polarização em meio ácido da Figura 55a. (b) Curvas de Tafel do Pd/C e do Pd/C-MoO ₃ .	102
Figura 57: (a) Curvas de polarização para a reação de desprendimento de hidrogênio registradas para os catalisadores Pd/C-MO _x e para o Pd/C. Solução: KOH 0,5 M. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação: 1600 rpm. <i>Inset</i> : início das curvas de polarização. (b) Potencial para uma corrente de 10 mA cm ⁻² .	103
Figura 58: Comparação das curvas de Tafel feitas utilizando as curvas de polarização em meio básico da Figura 57a.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados obtidos a partir do ajuste dos espectros de fotoemissão Pd 3d _{5/2}	50
Tabela 2: Valores de condutividade específica calculados para os óxidos puros e para os suportes (C-MO _x e carbono).	60
Tabela 3: Valores calculados para a área eletroquimicamente ativa de Pd para todos os catalisadores utilizando a carga de redução de uma monocamada de PdO.	63
Tabela 4: Espécies atribuídas as bandas observadas nos espectros de FTIR para a reação de oxidação do glicerol.	91
Tabela 5: Valores da inclinação de Tafel a 298 K para os mecanismos reação de desprendimento de hidrogênio em solução ácida (sem eletrólito de suporte e considerando coeficiente de transferência igual a 0,5).	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEMFCS	Anion Exchange Membrane Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cells
CFCs	Clorofluorcarbonetos
DAFCs	Direct Alcohol Fuel Cells
DEFCs	Direct Ethanol Fuel Cells
DFT	Teoria do funcional de densidade
DGFCs	Direct Ethanol Fuel Cells
DRX	Difração de raios X
EDV	Etapas determinante de velocidade
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HAADF-STEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com campo anular
HFCS	hidrofluorcarbonetos
HFCS	Hidroclorofluorcarbonos
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
PEMFCs	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
RMS	Root Mean Square
ROE	Reação de oxidação de etanol
ROG	Reação de oxidação de glicerol
RRO	Reação de redução de oxigênio
SMSI	Strong metal-support interactions
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de Bragg
ω	Largura na metade da altura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 MODIFICAÇÃO DO SUPORTE DE MATERIAIS DE PALÁDIO	18
1.2 A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.....	20
1.2.1 A reação de oxidação do etanol	21
1.2.2 A reação de oxidação do glicerol	25
1.3 A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO	29
2 OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 METODOLOGIA	34
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	34
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	36
3.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS.....	37
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	37
3.5 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO.....	39
3.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) in situ	39
3.5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	42
4.1.1 Difração de raios X (DRX)	42
4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	44
4.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	51
4.2.1 Meio ácido	51
4.2.1.1 Voltametria cíclica.....	51
4.2.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	57
4.2.1.3 Determinação da área ativa de Pd	60
4.2.1.4 Oxidação de CO.....	63
4.2.2 Meio básico	65
4.2.2.1 Voltametria cíclica.....	65
4.2.2.2 Oxidação de CO.....	68
4.3 ANÁLISE DA ATIVIDADE E PRODUTOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL.....	69

4.3.1 Atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do etanol.....	69
4.3.2 Determinação dos produtos da reação de oxidação do etanol.....	73
4.3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) in situ	73
4.3.2.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	81
4.4 ANÁLISE DA ATIVIDADE E PRODUTOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL	87
4.4.1 Atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do glicerol	87
4.4.2 Determinação dos produtos da reação de oxidação do glicerol	90
4.4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier (FTIR in situ)	90
4.5. ANÁLISE DA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO.....	99
CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

Fatores como a queima de combustíveis fósseis, desmatamento, atividades agropecuárias e processos industriais, realizados em escala global e intensificados desde a Primeira Revolução Industrial (entre 1760-1840), são os principais responsáveis pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera [1]. Consequentemente, quando comparadas a níveis de temperaturas pré-industriais, observa-se um aumento de 1,1°C nas temperaturas globais [2].

As mudanças climáticas, impulsionadas pelo aumento das temperaturas globais, têm intensificado a ocorrência de eventos climáticos extremos em todas as regiões do planeta, causando impactos significativos tanto na natureza quanto na sociedade [3-8]. Comunidades vulneráveis (entre 3,3 e 3,6 bilhões de pessoas), que não dispõem de recursos e historicamente contribuíram menos para os fatores responsáveis pelos aumentos das emissões de gases do efeito estufa, são desproporcionalmente afetadas por eventos climáticos extremos [9]. No que diz respeito aos ecossistemas, as mudanças climáticas estão resultando em perdas irreversíveis como o aumento do nível do mar [10] e quase irreversíveis como os impactos no sistema hídrico da floresta amazônica, cujo limite, se ultrapassado, pode desencadear o colapso de todo o bioma [11].

Em 2023, o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O) corresponderam à 97,3% da concentração total de gases do efeito estufa na atmosfera. Os halogenados clorofluorcarbonetos (CFCs), hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) e hidrofúorcarbonetos (HFCs), representaram os 2,7% restantes (Figura 1) [12]. O crescimento constante das emissões de gases do efeito estufa no século 21, principalmente do CO_2 , está intrinsecamente ligado ao desenvolvimento econômico: apenas durante a grave crise financeira global de 2008 e a pandemia de COVID-19, houve diminuições na emissão de CO_2 [13,14].

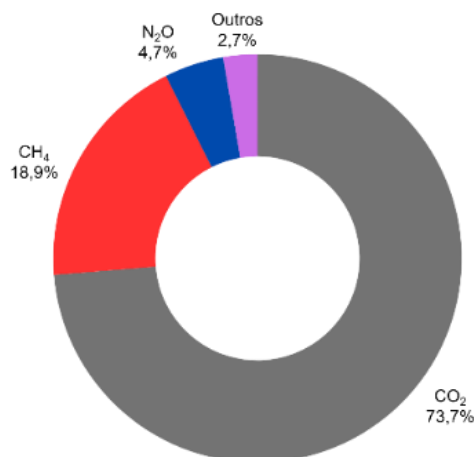


Figura 1: Porcentagem de gases do efeito estufa na atmosfera em 2023.

Fonte: adaptada da referência (12).

Grandes centros urbanos contribuem em torno de 70% das emissões de gases do efeito estufa [15,16], decorrentes principalmente dos setores de transporte, consumo de energia e atividades industriais [17]. A exposição da população de áreas urbanas à poluição do ar causada pela emissão de gases do efeito estufa, que está associada majoritariamente aos meios de transporte, é a causa direta do aumento de doenças como câncer de pulmão, doenças hematológicas e neurodegenerativas [18].

Buscando reduzir a emissão de gases de efeito estufa, torna-se essencial investir no desenvolvimento de fontes de energia renováveis, que dispensam a utilização de combustíveis fósseis. Entre as opções mais promissoras para mitigar a poluição gerada pelo setor de transportes em áreas urbanas, destacam-se as células a combustível, dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica [19].

A célula a combustível é constituída por um ânodo e um cátodo. No ânodo ocorre a reação de oxidação espontânea de um combustível (hidrogênio, álcoois, amônia), enquanto no cátodo ocorre a reação de redução de oxigênio. As espécies liberadas durante a reação de oxidação e os elétrons avançam em direção ao cátodo, os produtos da reação de oxidação através do eletrólito utilizado na célula e os elétrons por um circuito externo gerando energia elétrica. Dessa forma, quando uma reação química ocorre em um dispositivo eletroquímico, ela é composta por duas semirreações. Próximo ao potencial de equilíbrio (V_e), o trabalho elétrico para o transporte das cargas é igual ao produto das cargas multiplicadas pela diferença de potencial, nFV_e , onde F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons transportados no circuito externo [20]. Logo, como nenhum outro trabalho além do

trabalho elétrico é produzido em uma célula a combustível, tem-se que, idealmente, o trabalho total reversível é igual a todo trabalho que pode ser gerado eletricamente (Eq. 1):

$$W'_{rev} = nFV_e \quad (1)$$

Visto que a diferença da energia de Gibbs de reação, $\Delta_r G$, é equivalente ao trabalho elétrico reversível que pode ser obtido em uma reação, segue-se (Eq. 2 e 3):

$$-\Delta_r G = W'_{rev} \quad (2)$$

$$-\Delta_r G = nFV_e \quad (3)$$

Ou seja, em um sistema ideal, a energia elétrica total que poderia ser convertida a partir de uma reação química, dada por nFV_e , é igual à variação da energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$, que, por sua vez, representa a quantidade máxima de trabalho que pode ser obtida. Como a eficiência de uma célula a combustível é dada pela razão entre o trabalho útil máximo que pode ser obtido ($\Delta_r G$) e a energia total liberada em uma reação química ($\Delta_r H$) (Eq. 4), existe uma vantagem clara na eficiência de conversão de energia por processos eletroquímicos em comparação à eficiência dos conversores de energia termoelétricos que é limitada pelo ciclo de Carnot [19,21].

$$\varepsilon = \frac{\text{energia disponivel para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \quad (4)$$

Existem vários tipos de células a combustível, que podem ser classificadas de acordo com a temperatura de operação e o eletrólito utilizado. Dentre as células que operam em baixas temperaturas, as células a combustível de membrana trocadora de prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFCs) utilizam uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito [22,23]. Nas células a combustível de álcool direto (Direct Alcohol Fuel Cells – DAFCs), que são um tipo das PEMFCs, podem ser empregados álcoois, como etanol ou glicerol, diretamente como combustível [24], o que simplifica o armazenamento, a logística, e podem ser utilizados para a geração de subprodutos de alto valor [25,26]. Já as células alcalinas (Alkaline Fuel Cells – AFCs) utilizam como eletrólito solução concentrada de KOH, onde o transporte iônico ocorre via íons hidroxila (OH^-) [27]. Nos últimos anos, com o avanço no desenvolvimento de membranas alcalinas, aumentou-se o interesse nas células a combustível de membrana trocadoras de ânions (Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells - AEMFCs) [28,29] que operam em meio alcalino possibilitando a utilização de catalisadores não nobres.

No entanto, apesar das vantagens apresentadas pelas células a combustível, a eficiência desses dispositivos ainda é baixa em razão das limitações que impõe a atividade dos eletrocatalisadores. Assim, é necessário aumentar significativamente a atividade catalítica dos materiais utilizados no anodo para a oxidação de combustíveis e no cátodo para a reação de redução de oxigênio. Os eletrocatalisadores utilizados nos eletrodos das células são geralmente baseados em metais nobres, tipicamente platina (Pt) ou ligas de platina. Uma alternativa aos catalisadores baseados em Pt são os catalisadores baseados em paládio (Pd).

1.1 MODIFICAÇÃO DO SUPORTE DE MATERIAIS DE PALÁDIO

Eletrocatalisadores baseados em Pt são referências para reações fundamentais da eletroquímica como a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) [30], a reação de redução de oxigênio (RRO) [31] e as reações de oxidação de álcoois [32]. Como alternativa à Pt para aplicações na eletrocatálise, materiais de Pd têm despertado crescente interesse devido à alta atividade do Pd para a reação de oxidação álcoois em meio alcalino [33,34] e à semelhança de propriedades físicas, químicas e eletrônicas entre os dois metais por pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica [35,36].

Estratégias de modificação de catalisadores de metais nobres permitem o controle de propriedades como a morfologia [37-40], o tamanho de partícula [41] e a composição superficial [42] que, por sua vez, podem alterar a energia de adsorção de intermediários e facilitar etapas chave da reação. Entre os métodos mais estabelecidos para modificar eletrocatalisadores de Pd, destaca-se a formação de ligas bimetálicas [43,44] ou tri-metálicas [45-47] com metais de transição. Complementarmente, a modificação do suporte exerce influência crucial na dispersão e estabilidade das partículas metálicas [48,49] sendo um dos componentes críticos dos catalisadores para células a combustível [50].

As nanopartículas metálicas dos eletrocatalisadores podem ser suportadas em diferentes classes de materiais: carbonáceos, metálicos e óxidos/metaloídeos (e outros suportes alternativos), cada qual com vantagens e limitações específicas. Os suportes à base de carbono, como pó de carbono, nanotubos de carbono e grafeno, são os mais utilizados em catalisadores de metais nobres devido à elevada área superficial, boa condutividade. Por exemplo, a condutividade específica do Carbon Vulcan 72

(Cabot Corp.) é $2,77 \text{ S cm}^{-1}$ [51]. Outras vantagens dos suportes de carbono são baixo custo e o fato de que favorecem a dispersão do metal e o transporte eficiente de carga [52-54]. Suportes metálicos, como esponjas de Ni (Ni *foam*), folhas de Ti ou aço inoxidável, destacam-se pela excelente condutividade e robustez mecânica. Em certas condições, esses metais participam da reação eletrocatalítica (co-catalisadores), estabelecendo efeitos sinérgicos com o metal nobre, embora sejam suscetíveis à corrosão dependendo do potencial e do pH do meio [55-57]. Óxidos como TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 e óxidos mistos oferecem elevada estabilidade química e resistência à corrosão, além de promover possíveis interações metal-suporte que podem alterar a atividade catalítica [58-61]. Mais recentemente, outros materiais (híbridos carbono-óxido, zeólitas, polímeros condutores) têm sido empregados [62,63].

Materiais de carbono apresentam baixa resistência à corrosão, enquanto alguns óxidos exibem baixa condutividade elétrica. Nesse contexto, materiais híbridos podem ser preparados pela adição de óxidos ao carbono, o que permite a atenuação simultânea dessas limitações individuais por meio da combinação de propriedades complementares. Além disso, os suportes híbridos carbono-óxido podem possibilitar as interações metal-suporte fortes (*strong metal support interactions* - SMSI) [61]. Existem diferentes interpretações sobre os seus efeitos na atividade catalítica de metais nobres, tais como, efeitos bifuncionais e eletrônicos.

Quando o óxido do suporte e a nanopartícula metálica atuam como sítios ativos complementares, acredita-se que a oxidação de álcoois, por exemplo, é facilitada devido ao mecanismo bifuncional (ou efeito bifuncional). Neste caso, o metal irá adsorver e catalisar a oxidação do álcool, enquanto o óxido vai fornecer espécies oxigenadas (formadas na superfície do óxido) [64] que auxiliam a oxidação em potenciais mais baixos do reagente e também dos intermediários formados na superfície do catalisador, diminuindo o envenenamento e liberando sítios ativos do metal (Figura 2 à esquerda). O efeito eletrônico, por sua vez, resulta das alterações na estrutura eletrônica do metal que podem causar mudanças nas energias de adsorção (Figura 2 à direita) e, conseqüentemente, na atividade do metal [65-67]. Em um estudo no qual foi determinada a atividade de nanopartículas de Pd idênticas suportadas em híbridos carbono-óxido contendo óxido de estanho dopado com antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ – ATO) em diferentes quantidades para a reação de oxidação do etanol, Alvarenga *et al.* (2017) [65] verificaram, a partir de experimentos de

espectroscopia de absorção de raios X realizados em torno da borda Pd L₃, que ocorre transferência eletrônica dos suportes C-ATO para as nanopartículas de Pd, aumentando a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd. O aumento na ocupação eletrônica da banda Pd 4d resulta em um aumento da atividade para a reação de oxidação do etanol para todos os catalisadores estudados no trabalho.

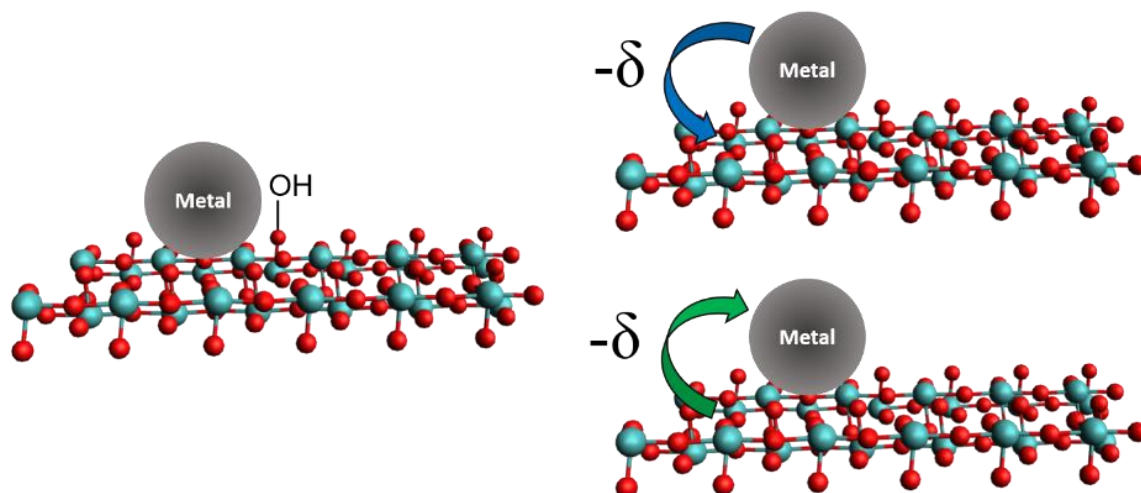


Figura 2: À esquerda: esquema do mecanismo bifuncional com espécies oxigenadas fornecidas pelo óxido e à direita: esquema das interações metal-óxido modificando as propriedades eletrônicas do metal.

Fonte: adaptada da referência [68].

1.2 A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

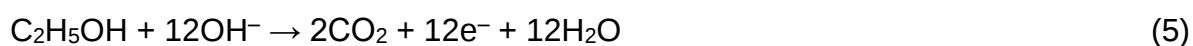
Nas DAFCs, as reações de oxidação de álcoois convertem essas moléculas orgânicas em produtos oxidados, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, liberando elétrons e prótons e gerando eletricidade. No caso do etanol, um álcool primário, a oxidação pode produzir acetaldeído e ácido acético. Já o glicerol, um álcool polihidroxilado, pode gerar uma variedade de produtos oxidados de alto valor comercial. Além disso, a eletro-oxidação de álcoois pode ser acoplada à sistemas de eletrólise para a produção de hidrogênio verde substituindo a reação de desprendimento de oxigênio e, assim, aumentando a eficiência do processo. O valor do potencial teórico para a eletrólise da água é 1,23 V; no entanto, eletrolisadores comerciais operam, geralmente, em potenciais acima de 1,80 V [69,70]. Essa baixa eficiência na conversão de energia é resultante dos altos sobrepotenciais necessários tanto para a reação de desprendimento de hidrogênio quanto para a reação de desprendimento de oxigênio [69]. A substituição da reação de desprendimento de

oxigênio pela oxidação de espécies mais facilmente oxidáveis, como álcoois, leva a uma diminuição significativa do potencial necessário para produzir hidrogênio.

1.2.1 A reação de oxidação do etanol

A célula a combustível de etanol direto (Direct Ethanol Fuel Cell - DEFC) utiliza etanol como combustível para geração de energia limpa, caracterizando-se pela possibilidade de uso de um recurso renovável [71]. O etanol, pode ser obtido a partir da fermentação de biomassa como cana-de-açúcar, milho ou beterraba, apresenta elevada densidade energética ($6,3 \text{ kWh L}^{-1}$) [72] e sua oxidação completa envolve a transferência de 12 elétrons por molécula, tornando-o um vetor energético promissor [73]. No Brasil, a cadeia produtiva de etanol já está muito consolidada, sendo baseada principalmente na cana-de-açúcar, o que garante alta disponibilidade e custo relativamente baixo desse combustível renovável. Além disso, o país dispõe de uma infraestrutura robusta de transporte e distribuição, incluindo etanoldutos, terminais e bases de armazenamento integradas às usinas [74,75]. Isso significa que o mesmo combustível líquido usado hoje em larga escala em postos de todo o país pode ser aproveitado em DEFCs sem necessidade de criar uma nova rede logística dedicada, reduzindo custos de implantação e facilitando a inserção dessa tecnologia no mercado.

A reação completa de oxidação do etanol em meio alcalino consome íons hidroxila e produz, além de elétrons, dióxido de carbono e água, como pode ser visto na reação a seguir (Eq. 5):



Entender o mecanismo da oxidação do etanol é fundamental para desenvolver eletrocatalisadores capazes de promover sua oxidação completa ou influenciar a seletividade da reação, o que pode alterar o rendimento dos produtos formados, a quantidade de energia elétrica gerada e a durabilidade dos materiais [76,77]. Em termos gerais, o mecanismo da reação de oxidação do etanol na superfície de um substrato metálico em meio alcalino procede da seguinte forma: primeiramente, moléculas do álcool são adsorvidas na superfície do metal, processo que é seguido pela adsorção de espécies oxigenadas (íons hidroxilas) e a formação de

intermediários adsorvidos através da reação entre as espécies oxigenadas e as moléculas de álcool adsorvidas na superfície [78,34]. Além de ocorrer em várias etapas, o mecanismo da reação apresenta vias paralelas que dependem das condições da reação (pH do eletrólito, temperatura, concentração das espécies reativas, tempo da reação) e, principalmente, das características do catalisador (tamanho da partícula, estrutura, suporte) utilizado [79,80].

A via na qual ocorre a eletro-oxidação completa do etanol é a via C₁ (setas azuis da Figura 3). Se a ligação C-C é quebrada a reação leva à formação de intermediários de CH_{x,ads} que são sucessivamente oxidados a CO_{ads}, que pela sua vez é oxidado a CO₂ ou íons carbonato (HCO₃⁻, CO₃²⁻) em meio alcalino. A quebra da ligação C-C pode ocorrer na molécula de etanol ou na molécula de acetaldeído formado na oxidação do etanol [80]. Em meio alcalino, a seletividade para a via C₁ é maior que em meio ácido [81] possivelmente devido à presença da espécie intermediária proveniente da desidrogenação do hidrogênio α do acetaldeído que é levemente ácido. Nesse caso, a carga deslocalizada do intermediário [CH₂CHO]⁻ pode facilitar a quebra da ligação C-C.

Na via C₂ (setas verdes da Figura 3) a ligação C-C não é quebrada. O etanol é oxidado a acetaldeído que, por sua vez, é oxidado a ácido acético e a formação de CO₂ não ocorre. Essa via é predominante em eletrodos de Pd, Pt e Au [82,83]. Foi proposto que, em meio alcalino, a oxidação do etanol se inicia pela quebra da ligação O-H, resultando na formação do íon etóxi adsorvido na superfície do metal. Esse intermediário etóxi é rapidamente convertido em acetaldeído por uma etapa de desidrogenação [83,84]. O íon de acetaldeído formado pode então difundir para o seio da solução eletrolítica ou permanecer próximo à superfície do eletrodo para então ser oxidado a acetato.

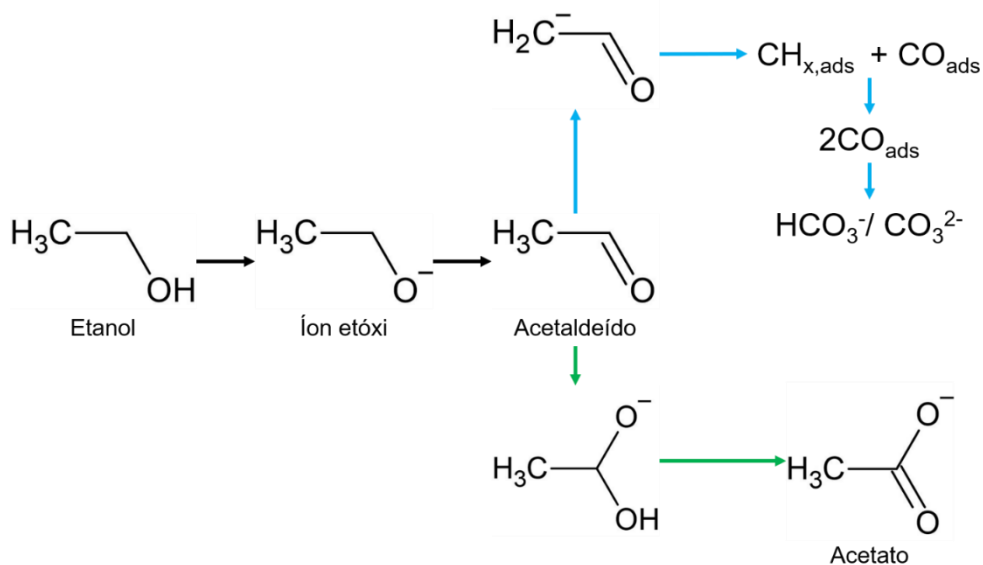


Figura 3: Vias do mecanismo da reação de oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. Setas azuis: via C₁. Setas verdes: via C₂.

Fonte: adaptada da referência [80].

O mecanismo da oxidação do etanol impacta diretamente a corrente gerada e a eficiência da reação, uma vez que ele determina a extensão da oxidação da molécula. Enquanto a via C₂ impede a oxidação completa do etanol devido à ausência da quebra da ligação C-C, na via C₁ ocorre a formação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) na superfície do catalisador, que se liga fortemente aos sítios ativos do metal, causando o envenenamento da superfície e dificultando a continuidade da reação de oxidação do etanol [77]. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores que permitam a oxidação completa do etanol ou que possam alterar o rendimento da reação e, conseqüentemente, a quantidade de energia química convertida em energia elétrica, é essencial para que se possa melhorar a eficiência de células a combustível de etanol direto.

Apesar do Pd ser inativo para a reação de oxidação do etanol em meio ácido (o etanol não se adsorve no Pd), em meio alcalino a atividade catalítica do Pd pode superar a atividade catalítica da Pt [34] e, nos últimos anos, foram realizados estudos que destacam a melhora na atividade de nanopartículas de Pd para a reação de oxidação do etanol a partir da modificação de suportes baseados em materiais de carbono pela adição de óxidos.

Nesse contexto, os seguintes trabalhos exemplificam essa estratégia. Como já foi citado, Alvarenga *et al.* (2017) [65] realizaram um estudo sobre a influência de suportes híbridos carbono-óxido contendo óxido de estanho dopado com antimônio

($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ – ATO) na atividade de nanopartículas de Pd para a reação de oxidação do etanol em meio alcalino. A incorporação de ATO ao suporte promoveu um aumento significativo na atividade eletrocatalítica do Pd em comparação ao Pd/C convencional, o que foi atribuído à interação eletrônica metal-suporte, evidenciada por espectroscopia de absorção de raios X, que revelou maior ocupação da banda 4d do Pd em decorrência de transferência eletrônica do suporte híbrido para o metal. Essa modificação eletrônica apresentou forte correlação com o aumento das correntes de oxidação do etanol, enquanto os experimentos de FTIR *in situ* indicaram diminuição do potencial de início da reação e maior formação de espécies mais oxidadas, como carbonato/ CO_2 , nos catalisadores contendo ATO. No estudo de Ogada *et al.* (2024) [85] foi preparado um suporte de CeO_2 e OLC (*onion like carbon*), CeO_2/OLC , ao qual nanocristais de Pd foram posteriormente impregnados, formando nanoestruturas de Pd- CeO_2/OLC . Para a reação de oxidação do etanol, o Pd- CeO_2/OLC apresentou atividade específica 2,46/1,48 vezes maior que a do Pd/OLC e 14,75/4,76 vezes maior que a do Pd/CB (*carbon black*). A atividade superior do Pd- CeO_2/OLC para a reação de oxidação do etanol foi atribuída à interação interfacial entre Pd, CeO_2 e OLC, em concordância com cálculos realizados com a teoria do funcional de densidade (DFT). Essa interação facilita a modulação do centro da banda d do Pd e favorece a formação de espécies oxigenadas ativas pelo CeO_2 . Akbarfallahi *et al.* (2020) [86] utilizaram eletrofiação assistida por sol-gel e subsequente calcinação para a preparação do suporte de nanofibras (NFs) de TiO_2 (TiO_2 NFs). As nanofibras foram empregadas para formar o compósito de carbono e TiO_2 NFs (TiO_2 NFs-C) e subsequentemente, o Pd foi reduzido no suporte de TiO_2 NFs-C (Pd/ TiO_2 NFs-C). A análise da atividade dos catalisadores Pd/C, Pd/ TiO_2 NFs e Pd/ TiO_2 NFs-C foi baseada na corrente medida através de curvas de voltametria cíclica. Os autores reportaram um aumento na densidade de corrente na ordem Pd/C < Pd/ TiO_2 NFs < Pd/ TiO_2 NFs-C. O Pd/ TiO_2 NFs-C apresentou atividade 6,4 vezes maior do que a do Pd/C. Os autores interpretaram o superior desempenho eletrocatalítico do Pd/ TiO_2 NFs-C à melhora na condutividade eletrônica do suporte TiO_2 NFs-C e ao efeito sinérgico entre o Pd, as TiO_2 NFs e o C.

Compósitos de Pd suportados em MoO_3/C (Pd- MoO_3/C) foram sintetizados e caracterizados eletroquimicamente para a reação de oxidação etanol por Wang *et al.* (2023) [87]. O Pd- MoO_3/C apresentou aumento na atividade eletrocatalítica e na estabilidade para a reação de oxidação do etanol comparada a atividade do Pd/C

(10% em massa de Pd), sendo que a atividade do Pd-MoO₃/C (40% em massa de MoO₃) foi aproximadamente 2,2 vezes maior do que a do Pd/C (10% em massa de Pd). Segundo os autores, a melhor atividade catalítica dos materiais de Pd/C-MoO₃ está possivelmente conectada à interação eletrônica mais forte entre as espécies de MoO₃ e as nanopartículas de Pd, o que pode reduzir a energia de adsorção de produtos intermediários, enfraquecer o acoplamento entre as espécies oxigenadas não reativas e o Pd e, além disso, induzir mais centros ativos para a reação de oxidação do etanol. Gwebu *et al.* (2023) [88] sintetizaram um catalisador com baixa carga de Pd (2,5% em massa de Pd) suportado em *nanodots* de carbono funcionalizados (fCNDs) misturados com nanopartículas de WO₃ (Pd/fCNDs-WO₃). Para fins de comparação foi também sintetizado Pd/fCNDs e o compósito fCNDs-WO₃. Para a reação de oxidação do etanol, observou-se altas densidades de corrente, com o Pd/fCNDs-WO₃ produzindo corrente de quase o dobro daquela do Pd/fCNDs. Além disso, a atividade mássica do Pd/fCNDs-WO₃ foi cerca de 7,8 vezes maior do que a do Pd/fCNDs. Esse desempenho superior foi atribuído à contribuição das nanopartículas de WO₃ por meio da interação de acoplamento eletrônico com o Pd verificada por XPS.

1.2.2 A reação de oxidação do glicerol

A quantidade de glicerol gerada como subproduto da transesterificação de gorduras e óleos vegetais na produção de biodiesel excede a demanda da própria indústria [89]. Em geral, para cada três mols de ésteres metílicos produzidos, um mol de glicerol é formado, o que corresponde a aproximadamente 10% em massa do total de produtos obtidos [90,91] (Figura 4).

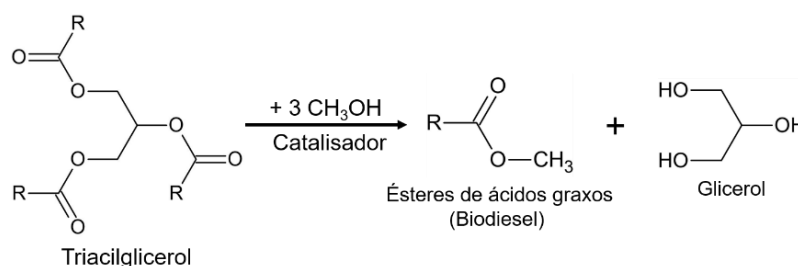
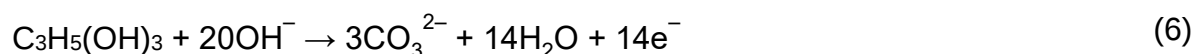


Figura 4: Reação de produção do biodiesel e glicerol (subproduto).

Fonte: adaptada da referência [91].

Com isso, houve um aumento no interesse das aplicações do glicerol. Uma das alternativas mais interessantes para o uso deste poliálcool é como combustível em células a combustível de glicerol direto (DGFC), uma vez que o glicerol possui alta densidade energética ($6,4 \text{ kWh L}^{-1}$) [72] e sua oxidação pode produzir compostos oxigenados de alto valor comercial, difíceis de sintetizar por rotas catalíticas e biológicas, simultaneamente à produção de energia [92,93]. Entre esses compostos oxigenados estão alguns que são amplamente aplicados na medicina, como, por exemplo, o ácido mesoxálico que pode ser utilizado como precursor para a síntese de um inibidor do agente da HIV [94] e no tratamento de diabetes [95], ou o ácido tartrônico empregado no tratamento da osteoporose [96].

Em meio alcalino, a oxidação completa do glicerol libera 14 elétrons (Eq. 6):



De forma análoga ao mecanismo da reação de oxidação do etanol em meio básico, no mecanismo da reação de oxidação do glicerol também ocorrerá a adsorção das moléculas do álcool na superfície do substrato metálico acompanhada da adsorção de espécies oxigenadas e subsequente formação de intermediários e produtos da reação. Do mesmo modo, o mecanismo da reação de oxidação do glicerol depende das características do catalisador, ocorre em várias etapas e possui diferentes vias de reação que envolvem a quebra da ligação C-C e a oxidação dos grupos hidroxilas primários e secundários [97].

O mecanismo da reação de oxidação do glicerol pela via da oxidação de apenas um dos grupos hidroxilas primários, gera gliceraldeído, ácido glicérico e ácido tartrônico. A via de oxidação do grupo hidroxila secundário produz di-hidroxiacetona, um composto químico fino, enquanto a oxidação simultânea dos três grupos hidroxila origina os ácidos hidroxipirúvico e mesoxálico, ambos altamente funcionalizados e de elevado valor comercial [91,98]. Os produtos finais formados pela quebra da ligação C-C são ácido fórmico, carbonato e o ácido oxálico. Quando os grupos OH primários e secundários são oxidados, mas não há quebra da ligação C-C, pode também ser produzido ácido láctico a partir do 2-hidroxiacetaldeído/piruvato formados pela desidratação da di-hidroxiacetona [99]. Lembrando que, por se tratar da reação de oxidação do glicerol em meio básico, todos os ácidos estão na forma de base conjugada.

Em materiais de Pd, a reação de oxidação do glicerol produz, em potenciais baixos, principalmente gliceraldeído e ácido glicérico e, com o aumento do potencial, forma-se ácido hidroxipirúvico, di-carboxilatos (os ácidos tartrônico, mesoxálico e oxálico) e produtos derivados da quebra da ligação C–C (compostos C2 e C1: ácido fórmico, ácido glicólico e carbonato) [100-102]. Contudo, foi reportado que a quebra da ligação C-C ocorre com maior dificuldade em eletrodos baseados em Pd do que em eletrodos baseados em Pt ou Au [103], impedindo a oxidação completa do glicerol. O esquema das vias do mecanismo de oxidação do glicerol em materiais de Pd está apresentado na Figura 5.

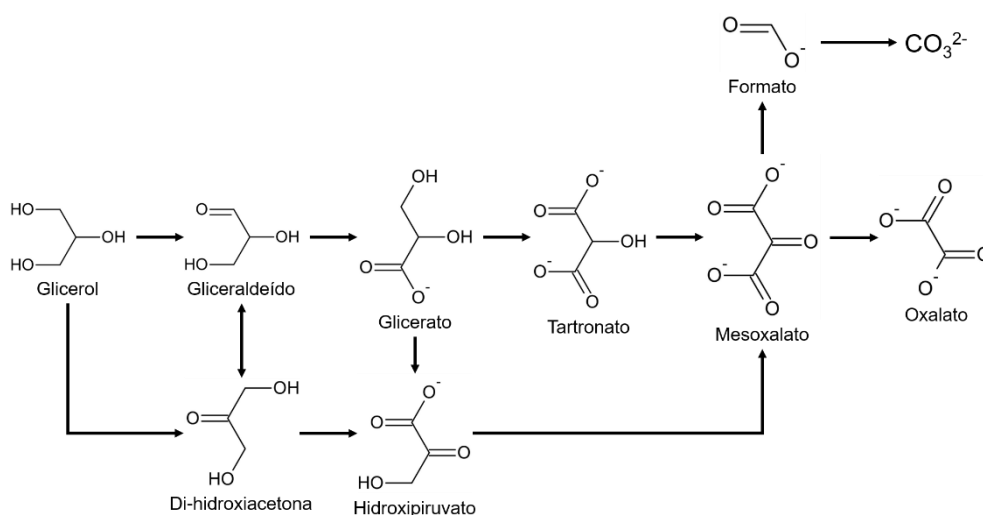


Figura 5: Possíveis vias do mecanismo de oxidação eletroquímica do glicerol em materiais de Pd.
Fonte: adaptada das referências [97,104].

Diferentemente do observado para o etanol, poucos estudos recentes investigaram a atividade de nanopartículas de Pd suportadas em materiais de carbono modificados com óxidos para a oxidação de glicerol em meio alcalino. Apesar de ser um tema consolidado [105,106] e da comprovação de que óxidos aumentam significativamente a atividade eletrocatalítica de materiais de Pd [107-109] a literatura permanece escassa nesse contexto específico.

Um dos trabalhos que exploram essa estratégia para a modificação do suporte é o de Li *et al.* (2025) [110]. Nesse estudo os autores utilizaram um material de estrutura metalorgânica (*Metal-organic framework* – MOF), no caso MIL-101(Al), como um modelo para preparar suportes de carbono (*MIL-101(Al) derived carbon* - MDC) que foram subsequentemente dopados com CeO_2 (CeO_2/MDC), nos quais nanopartículas de Pd foram imobilizadas ($\text{Pd-CeO}_2/\text{MDC}$). Os catalisadores Pd-

CeO₂/MDC apresentaram maior atividade e maior estabilidade do que o Pd/C e o Pd/MDC para a reação de oxidação do glicerol, o que foi atribuído a efeitos sinérgicos entre Pd, óxido de cério e MDC. Os autores propuseram que o aumento na quantidade de CeO₂ aumentou a tolerância do catalisador ao envenenamento e, dessa forma, interpretaram que catalisador Pd–CeO₂/MDC promove a formação de espécies oxigenadas em sua superfície em comparação com os eletrocatalisadores sem CeO₂ incorporado.

Matthews *et al.* 2023 [111] sintetizaram uma série de catalisadores contendo nanopartículas de Pd suportadas em V₂O₅ imobilizado em carbono ativado funcionalizado (Pd/V₂O₅-fAC), sendo que o carbono ativado foi produzido a partir de algas marinhas com o intuito de agregar valor a essa planta invasora. Todos os catalisadores da série Pd/V₂O₅-fAC apresentaram potencial de início da reação mais baixo, atividade eletrocatalítica superior e maior estabilidade para a reação de oxidação do glicerol do que o Pd/C comercial, sendo que o catalisador Pd/V₂O₅-fAC que exibiu a melhor atividade mostrou um potencial de início de reação mais negativo em 0,62 V vs. RHE comparado ao potencial do Pd/C comercial. Esse aumento na atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do glicerol foi atribuído à imobilização eficaz do V₂O₅ no fAC, à grande exposição dos sítios eletroativos, à forte interação metal-suporte (SMSI) e ao efeito eletrônico induzido por V e efeitos de ligante resultando na alteração da banda d do Pd que foi observada nas análises de XPS.

Utilizar apenas os dados da literatura para comparar a influência que os óxidos presentes no suporte exercem na atividade catalítica do Pd para as reações de oxidação de álcoois é praticamente impossível, visto que existem diferenças consideráveis nas condições experimentais. Além disso, há pouquíssimos estudos acerca dos efeitos de suportes no mecanismo e seletividade da reação de oxidação de etanol e da reação de oxidação de glicerol, sendo a última particularmente notável pela possibilidade da produção de diversos compostos químicos oxigenados de alto valor comercial.

Dessa forma, se fazem necessários mais estudos empregando catalisadores com adequado controle das propriedades das nanopartículas metálicas que possam permitir separar os efeitos do suporte de efeitos de variação das propriedades das nanopartículas do metal e contribuir à compreensão dos efeitos de suportes contendo óxidos na atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação do etanol e para a

reação de oxidação do glicerol. Não apenas isso, a análise de produtos da reação é essencial para a obtenção de informações acerca o mecanismo das reações, e os intermediários formados durante o processo eletrocatalítico. Essas informações, aliadas à caracterização estrutural e eletrônica dos catalisadores, são fundamentais para estabelecer correlações entre as propriedades do material e seu desempenho eletrocatalítico, permitindo o desenvolvimento de materiais mais eficientes e seletivos para aplicações em células a combustível de álcool direto.

1.3 A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

O aumento no reconhecimento do hidrogênio (H₂) como vetor energético de destaque para geração de energia sustentável tem promovido, ao longo da última década, o avanço significativo dos estudos dedicados à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) [112]. O hidrogênio é considerado um combustível promissor porque apresenta alta densidade energética específica ($\sim 12 \times 10^7 \text{ J kg}^{-1}$) e, quando utilizado em células a combustível, gera apenas água como produto da reação, sem emissão de outros poluentes [113]. Atualmente, o hidrogênio é produzido principalmente pela reforma a vapor do metano, um processo que emite quantidades significativas de gases de efeito estufa [114]. Uma alternativa mais limpa e sustentável consiste na produção de hidrogênio pela eletrólise da água [115], processo que, quando se utilizam fontes renováveis como energia solar ou eólica, permite a obtenção do chamado hidrogênio verde [116].

A eletrólise da água é constituída por duas semirreações: no ânodo, ocorre a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), e simultaneamente, no cátodo, ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio (Eq. 7 e 8) [117]:



Existem três etapas para a reação de desprendimento de hidrogênio [118,119]. A primeira envolve a formação de átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do metal, H_{ads}. Em soluções ácidas, a reação é (Eq. 9):



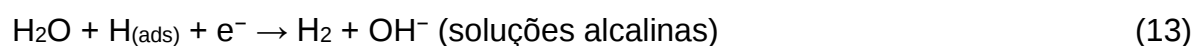
Por outro lado, em condições alcalinas, onde a fonte de prótons é a água, a reação se torna (Eq. 10):



Esta etapa, chamada etapa de Volmer, pode ser seguida por duas etapas diferentes; a etapa de Tafel, na qual a dessorção de hidrogênio ocorre pela recombinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do metal (Eq. 11):



e a etapa de Heyrovsky, que é a reação entre átomos de hidrogênio adsorvidos e doadores de prótons da solução, resultando na formação de moléculas de hidrogênio (Eq. 12 e 13):



Dependendo de qual dessas etapas é a etapa determinante da velocidade (EDV), a análise do mecanismo de reação leva a um valor característico de inclinação de Tafel [120,121]: 120 mV/dec, 40 mV/dec e 30 mV/dec para as etapas de Volmer, Heyrovsky e Tafel, respectivamente.

Após o trabalho pioneiro de Tafel [122], diversos estudos fundamentais foram feitos acerca a cinética da reação de desprendimento de hidrogênio e sua relação com o calor de adsorção do hidrogênio [120,123,124] e outras propriedades [125]. Ao longo dos anos, foram investigadas a atividade de diferentes metais [126], de eletrodos monocristalinos [127-129] e o mecanismo da reação [130]. Desde o início da década de 70, período em que o hidrogênio ganhou destaque devido às discussões sobre a “economia do hidrogênio” [131] pela comunidade científica como resultado da crise do

petróleo, a reação de desprendimento de hidrogênio vem sendo estudada em inúmeros materiais, diferentes eletrólitos e condições experimentais [132-134].

Embora os catalisadores à base de platina sejam considerados os mais eficientes para a reação de desprendimento de hidrogênio devido à sua atividade excepcional [135,136] e energia de ligação de hidrogênio quase ideal, ou seja, a energia de adsorção permite que se equilibrem o processo de adsorção de hidrogênio e sua dessorção para a formação de H_2 [137,138], sua aplicação comercial em larga escala enfrenta limitações significativas, incluindo a escassez e o alto custo da platina. Dentre diversos catalisadores, nanopartículas de paládio têm atraído crescente interesse devido à semelhança entre Pd e Pt. Entretanto, é essencial considerar que o hidrogênio é absorvido pelo paládio [139], o que leva à formação de hidretos PdH_x .

Existem inúmeros trabalhos que demonstram que há uma melhora na atividade de catalisadores à base de Pd para a reação de desprendimento de hidrogênio como consequência do uso de um óxido como suporte [140-145]. No entanto, a reação de desprendimento de hidrogênio em nanopartículas de Pd suportadas em híbridos carbono-óxido ainda tem sido pouco explorada na literatura.

Recentemente, *Zheng et al.* 2024 [146] sintetizaram nanopartículas de Pd suportadas em um compósito CeO_2/C rico em vacâncias de oxigênio ($Pd/CeO_2/C$) para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino. Os autores demonstraram que o material $Pd/CeO_2/C$, que apresenta elevada densidade de interfaces metal-óxido e forte interação metal-suporte, exibiu desempenho eletrocatalítico superior para a reação de desprendimento de hidrogênio em comparação com Pd/C, Pd/ CeO_2 e Pd- CeO_2/C , sendo a atividade mássica do Pd/ CeO_2/C 33 vezes maior que a do Pd/C comercial. O aumento no desempenho do catalisador foi atribuído principalmente à alta densidade de interfaces Pd- CeO_2 , que promoveria transferência eletrônica entre o Pd e o suporte, modulando a energia de adsorção do hidrogênio. Além disso, as vacâncias de oxigênio presentes no CeO_2 favoreceriam a dissociação de moléculas de água, etapa fundamental para a cinética da reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino. Um eletrocatalisador suportado também em um híbrido carbono- CeO_2 ($Pd/CeO_2/C$) foi desenvolvido por *Li et al.* 2018 [147] utilizando um método de síntese de duas etapas (deposição e redução química) com o intuito de melhorar a atividade de nanopartículas de Pd para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino. Esse catalisador apresentou atividade eletrocatalítica significativamente superior para a reação de

desprendimento de hidrogênio quando comparado aos materiais Pd/C, CeO₂/C e à mistura Pd/C-CeO₂/C, que foi atribuída, principalmente, à forte interação entre Pd e CeO₂, que promove transferência eletrônica do Pd para o óxido e leva à formação de espécies interfaciais do tipo Pd-O-Ce. Além disso, segundo os autores, a interação entre Pd e CeO₂ favoreceu a maior dispersão e estabilização das nanopartículas de Pd no suporte híbrido carbono-CeO₂ do catalisador Pd/CeO₂/C.

Com todas essas considerações, observa-se que há uma lacuna na literatura no que diz respeito ao estudo sistemático dos efeitos de suportes, principalmente híbridos carbono-óxido, na atividade de nanopartículas de Pd para a reação de desprendimento de hidrogênio. Diante disso, ainda são necessários estudos para elucidar como esses suportes híbridos influenciam a atividade catalítica do Pd na reação de desprendimento de hidrogênio.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste projeto de pesquisa é aprofundar a compreensão dos efeitos dos suportes sobre a atividade catalítica de nanopartículas de Pd na reação de oxidação de etanol, na reação de oxidação do glicerol e na reação de desprendimento de hidrogênio, bem como contribuir para o desenvolvimento de catalisadores livres de Pt.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalisadores Pd/C-MO_x utilizando os suportes híbridos contendo carbono e óxidos de estequiometria MO₂ (CeO₂, TiO₂) e MO₃ (MoO₃, WO₃) e nanopartículas de Pd idênticas.
- Caracterizar as propriedades morfológicas e estruturais dos catalisadores utilizando difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
- Determinar os estados de oxidação do Pd por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).
- Analisar comparativamente a atividade eletrocatalítica dos diferentes materiais para a ROE e para a ROG em meio alcalino, e para a REH em meio ácido e meio alcalino, através de técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e cronoamperometria).
- Identificar os produtos de reação da ROE e da ROG em meio alcalino utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier (FTIR in situ).
- Quantificar os produtos solúveis da reação de oxidação do etanol por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

REFERÊNCIAS

- [1] CALVIN, K. et al. **IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report, Summary for Policymakers. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.** (P. Arias et al., Eds.). [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>>.
- [2] MASSON-DELMOTTE, V. , P. et al. Summary for Policymakers. Em: **Global Warming of 1.5°C.** [s.l.] Cambridge University Press, 2022. p. 1–24.
- [3] AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (ANA). **Estudo aponta que enchentes de 2024 foram maior desastre natural da história do RS e sugere caminhos para futuro com eventos extremos mais frequentes.** Disponível em: <<https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/noticias-e-eventos/noticias/estudo-aponta-que-enchentes-de-2024-foram-maior-desastre-natural-da-historia-do-rs-e-sugere-caminhos-para-futuro-com-eventos-extremos-mais-frequentes>>. Acesso em: 6 out. 2025.
- [4] PADDISON, L. **Extreme heat is a killer. A recent heat wave shows how much more deadly it's becoming.** Disponível em: <<https://edition.cnn.com/2025/07/09/climate/europe-heat-wave-death-toll-global-warming>>. Acesso em: 6 out. 2025.
- [5] MERZ, N. ET AL. **Climate change supercharged late typhoon season in the Philippines, highlighting the need for resilience to consecutive events.** Disponível em: <<https://www.worldweatherattribution.org/climate-change-supercharged-late-typhoon-season-in-the-philippines-highlighting-the-need-for-resilience-to-consecutive-events/>>. Acesso em: 6 out. 2025.
- [6] JORNAL NACIONAL. **Imagens de satélite revelam que, em 2024, área queimada na Amazônia e na Mata Atlântica foi a maior em quatro décadas.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2025/06/24/imagens-de-satelite-revelam-que-em-2024-area-queimada-na-amazonia-e-na-mata-atlantica-foi-a-maior-em-quatro-decadas.ghtml>>. Acesso em: 6 out. 2025.
- [7] AFRICA CENTER FOR STRATEGIC STUDIES. **Record Levels of Flooding in Africa Compounds Stress on Fragile Countries.** Disponível em: <<https://africacenter.org/spotlight/record-levels-of-flooding-in-africa-compounds-stress-on-fragile-countries/>>. Acesso em: 6 out. 2025.

- [8] SAIFI, S.; MOGUL, R.; IYER, A. S. **Extended heatwave in India, Pakistan to test survivability limits, with temperatures reaching Death Valley levels.** Disponível em: <<https://edition.cnn.com/2025/04/15/asia/india-pakistan-heatwave-climate-crisis-intl-hnk>>. Acesso em: 6 out. 2025.
- [9] OTTO, F. ET AL. **When risks become reality: Extreme weather in 2024.** Disponível em: <<https://www.worldweatherattribution.org/when-risks-become-reality-extreme-weather-in-2024/>>. Acesso em: 6 out. 2025.
- [10] SOLOMON, S. et al. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 6, p. 1704–1709, fev. 2009.
- [11] FLORES, B. M. et al. Critical transitions in the Amazon forest system. **Nature**, v. 626, n. 7999, p. 555–564, fev. 2024.
- [12] CRIPPA, MONICA. et al. **GHG emissions of all world countries 2024.** [s.l.] Publications Office of the European Union, 2024.
- [13] LIU, Z. et al. Near-real-time monitoring of global CO₂ emissions reveals the effects of the COVID-19 pandemic. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–12, dez. 2020.
- [14] PETERS, G. P. et al. Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008-2009 global financial crisis. **Nature Climate Change**, v. 2, n. 1, p. 2–4, jan. 2012.
- [15] PURCELL, L. et al. Modelling urban carbon emissions for multiple sectors in high spatial resolution for achieving sustainable & net-zero cities. **Sustainable Cities and Society**, v. 126, p. 106370, maio 2025.
- [16] LUQMAN, M.; RAYNER, P. J.; GURNEY, K. R. On the impact of urbanisation on CO₂ emissions. **npj Urban Sustainability**, v. 3, n. 1, p. 1–8, dez. 2023.
- [17] GAO, J. et al. Greenhouse gas emissions reduction in different economic sectors: Mitigation measures, health co-benefits, knowledge gaps, and policy implications. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 683–698, set. 2018.
- [18] DOS SANTOS, N. V. et al. Accumulation of trace element content in the lungs of Sao Paulo city residents and its correlation to lifetime exposure to air pollution. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–7, dez. 2022.

- [19] SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development. Em: ARVIA, A. J.; BOZÁN, A. E.; PASQUALE, M. Á. (Eds.). **Electrocatalysis: A Survey of Fundamental Concepts**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011. p. 17–65.
- [20] BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. [s.l.] Springer US, 1970.
- [21] VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28–34, 2002.
- [22] MO, S. et al. Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly. **Electrochemical Energy Reviews** **2023 6:1**, v. 6, n. 1, p. 28-, ago. 2023.
- [23] WANG, Y. et al. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. **Materials Today**, v. 32, p. 178–203, jan. 2020.
- [24] LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283–96, 2002.
- [25] COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; KOUAMÉ, R. S. B. Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. FEB, p. 100, 2019.
- [26] QIANG, L. et al. Recent advances in constructing efficient electrocatalysts for ethanol oxidation reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1001, p. 175120, out. 2024.
- [27] FERRIDAY, T. B.; MIDDLETON, P. H. Alkaline fuel cell technology - A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 35, p. 18489–18510, maio 2021.
- [28] GAO, J. et al. Recent advances in anion exchange membranes. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 100563, maio 2025.
- [29] SU, F.-C. ; et al. Anion-Exchange Membranes' Characteristics and Catalysts for Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. **Membranes** **2024, Vol. 14, Page 246**, v. 14, n. 12, p. 246, nov. 2024.
- [30] TRASATTI, S. WORK FUNCTION, ELECTRONEGATIVITY, AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF METALS III. ELECTROLYTIC HYDROGEN EVOLUTION IN ACID SOLUTIONS. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 39, p. 163–184, 1972.

- [31] NØRSKOV, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, nov. 2004.
- [32] LI, N. H.; SUN, S. G.; CHEN, S. P. Studies on the role of oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 430, n. 1–2, p. 57–67, jun. 1997.
- [33] XIE, S. W. et al. Comparison of Alcohol Electrooxidation on Pt and Pd Electrodes in Alkaline Medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 4, p. 882–888, abr. 2011.
- [34] MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185–11194, ago. 2012.
- [35] FU, X. et al. Noble Metal Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation Reactions in Alkaline Media. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 11, p. 2106401, mar. 2022.
- [36] LI, H.; LI, G. Novel palladium-based nanomaterials for multifunctional ORR/OER/HER electrocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 17, p. 9383–9400, maio 2023.
- [37] POERWOPRAJITNO, A. R. et al. Synthesis of low- and high-index faceted metal (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh) nanoparticles for improved activity and stability in electrocatalysis. **Nanoscale**, v. 11, n. 41, p. 18995–19011, out. 2019.
- [38] XU, B. et al. Recent progress in low-dimensional palladium-based nanostructures for electrocatalysis and beyond. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 459, p. 214388, maio 2022.
- [39] LIU, B. ; et al. Dimension Engineering in Noble-Metal-Based Nanocatalysts. **Catalysts**, v. 14, n. 1, p. 9, 20 dez. 2023.
- [40] LI, Y.; GUO, S. Noble metal-based 1D and 2D electrocatalytic nanomaterials: Recent progress, challenges and perspectives. **Nano Today**, v. 28, p. 100774, out. 2019.
- [41] ZHANG, H. et al. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1783–1794, ago. 2012.
- [42] WU, B.; ZHENG, N. Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. **Nano Today**, v. 8, n. 2, p. 168–197, abr. 2013.

- [43] LIU, L.; CORMA, A. Bimetallic Sites for Catalysis: From Binuclear Metal Sites to Bimetallic Nanoclusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 8, p. 4855–4933, abr. 2023.
- [44] GAO, F.; GOODMAN, D. Pd–Au bimetallic catalysts : understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 8009–8020, 2012.
- [45] CHEN, C. et al. Trimetallic PdCuIr nanocages as efficient bifunctional electrocatalysts for polyalcohol oxidation and hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 51, p. 26920–26928, out. 2020.
- [46] LI, Z. et al. Assembly of trimetallic palladium-silver-copper nanosheets for efficient C2 alcohol electrooxidation. **Science China Materials** 2022 **66:1**, v. 66, n. 1, p. 150–159, jul. 2022.
- [47] ZHENG, Y. et al. Synthesis of amorphous trimetallic PdCuNiP nanoparticles for enhanced OER. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, p. 1122333, jan. 2023.
- [48] SMILJANIĆ, M. et al. Recent progress in the development of advanced support materials for electrocatalysis. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, p. 1304063, nov. 2023.
- [49] PALANIYANDY, N. et al. An overview of recent advances in Pt and Pd-based materials: From design strategies to reaction mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 146, p. 213–237, jun. 2025.
- [50] CHAN, K.-Y. et al. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 505–6, 2003.
- [51] PÉREZ-RODRÍGUEZ, S.; PASTOR, E.; LÁZARO, M. J. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 16, p. 7911–7922, abr. 2018.
- [52] LAM, E.; LUONG, J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3393–3410, out. 2014.
- [53] KARCZMARSKA, A. et al. Carbon-Supported Noble-Metal Nanoparticles for Catalytic Applications—A Review. **Crystals** 2022, **Vol. 12**, v. 12, n. 5, abr. 2022.
- [54] ZHENG, Y. et al. Adsorbate-Mediated Deposition of Noble-Metal Nanoparticles on Carbon Substrates for Electrocatalysis. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 7, p. 6460–6465, jul. 2020.

- [55] BALRAM, A.; ZHANG, H.; SANTHANAGOPALAN, S. In situ decoration of stainless steel nanoparticles for synergistic enhancement of α -Ni(OH)₂ oxygen evolution reaction catalysis. **Materials Chemistry Frontiers (RSC Publishing)**, v. 1, p. 2376–2382, 2017.
- [56] ZHANG, Y. et al. Oxygen-Vacancy-Induced Formation of Pt-Based Intermetallics on MXene with Strong Metal-Support Interactions for Efficient Oxygen Reduction Reaction. **Advanced Materials**, v. 36, n. 25, p. 2400198, jun. 2024.
- [57] KARAZEHIR, T. Electrodeposited Pd nanoparticles on polypyrrole/nickel foam for efficient methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 28, p. 10493–10506, abr. 2023.
- [58] LIU, X. et al. Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 24, p. 10251–10258, jun. 2012.
- [59] KULESZA, P. J. et al. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides. **Electrochimica Acta**, v. 110, p. 474–483, nov. 2013.
- [60] ZHANG, N.; JIANG, R. Interfacial Engineering of Metal/Metal Oxide Heterojunctions toward Oxygen Reduction and Evolution Reactions. **ChemPlusChem**, v. 86, n. 12, p. 1586–1601, dez. 2021.
- [61] TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 1, 1978.
- [62] SMILJANIĆ, M. et al. Recent progress in the development of advanced support materials for electrocatalysis. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, p. 1304063, 9 nov. 2023.
- [63] TROGADAS, P.; FULLER, T. F.; STRASSER, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. **Carbon**, v. 75, p. 5–42, ago. 2014.
- [64] VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, L. O. S. Electrochemical Oxidation of Methanol on Pt Nanoparticles Dispersed on RuO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898–12903, ago. 2004.

- [65] ALVARENGA, G. M.; COUTINHO GALLO, I. B.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 1–8, 2017.
- [66] GODOI, D. R. M. et al. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81–90, abr. 2016.
- [67] OMETTO, F. B. et al. Changes induced by transition metal oxides in Pt nanoparticles unveil the effects of electronic properties on oxygen reduction activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 5, p. 2075–2086, 2019.
- [68] ALVARENGA, G. M.; VILLULLAS, H. M. Transition metal oxides in the electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol on noble metal nanoparticles. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 4, n. 1, p. 39–44, ago. 2017.
- [69] WANG, J. et al. Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. **Advanced Materials**, v. 28, n. 2, p. 215–230, jan. 2016.
- [70] ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307–326, jun. 2010.
- [71] BADWAL, S. P. S. et al. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80–103, maio 2015.
- [72] ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 10142–10157, abr. 2017.
- [73] BISHNOI, P. et al. Direct Ethanol Fuel Cell for Clean Electric Energy: Unravelling the Role of Electrode Materials for a Sustainable Future. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 5, n. 6, p. 2300266, jun. 2024.
- [74] BENNERTZ, R.; RIP, A. The evolving Brazilian automotive-energy infrastructure: Entanglements of national developmentalism, sugar and ethanol production, automobility and gasoline. **Energy Research and Social Science**, v. 41, p. 109–117, jul. 2018.
- [75] DE OLIVEIRA GONÇALVES, F. et al. Evaluation of the feasibility of ethanol and gasoline in solid oxide fuel cell vehicles in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 73, p. 36381-36397, out. 2021.

- [76] QIANG, L. et al. Recent advances in constructing efficient electrocatalysts for ethanol oxidation reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1001, p. 175120, out. 2024.
- [77] LIANG, C. et al. Recent Approaches for Cleaving the C—C Bond During Ethanol Electro-Oxidation Reaction. **Advanced Science**, v. 11, n. 15, p. 2308958, abr. 2024.
- [78] LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203–2208, mar. 2009.
- [79] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, maio 2005.
- [80] LAI, S. C. S. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1–2, p. 92–104, set. 2010.
- [81] RAO, V. et al. Investigation of the ethanol electrooxidation in alkaline membrane electrode assembly by differential electrochemical mass spectrometry. **Fuel Cells**, v. 7, n. 5, p. 417–423, out. 2007.
- [82] YANG, Y. Y. et al. Electrocatalysis of Ethanol on a Pd Electrode in Alkaline Media: An in Situ Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 798–803, mar. 2014.
- [83] TREMILIOSI-FILHO, G. et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31–39, mar. 1998.
- [84] IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531–537, mar. 1994.
- [85] OGADA, J. J. et al. Interfacial Electronic Interactions within the Pd-CeO₂/Carbon Onions Define the Efficient Electrocatalytic Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes. **ACS Omega**, v. 9, n. 7, p. 7439–7451, fev. 2023.
- [86] AKBARFALLAHI, S.; HOSSEINI, S. R.; GHASEMI, S. Improved electrocatalytic activity of ethanol oxidation over Pd/TiO₂ nanofibers-carbon black nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 252, p. 123317, set. 2020.

- [87] WANG, M.-L. et al. MoO₃/C-supported Pd nanoparticles as an efficient bifunctional electrocatalyst for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions. **Rare Metals**, v. 42, p. 1516–1525, fev. 2023.
- [88] GWEBU, S. S. et al. Tungsten(VI) oxide as a versatile support for Pd nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 50, p. 19103–19114, jun. 2023.
- [89] OTHMAN, P. N. A. M.; KARIM, N. A.; KAMARUDIN, S. K. Research and innovation in the electrocatalyst development toward glycerol oxidation reaction. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 9, p. 12693-12727, jul. 2021.
- [90] SILVA, P. H. R.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 6225–6229, ago. 2010.
- [91] KATRYNIOK, B. et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960–1979, 8 jan. 2011.
- [92] GALLEZOT, P. Selective oxidation with air on metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 37, n. 4, p. 405-418, 1997.
- [93] ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119-130, jul. 2016.
- [94] DAVIS, W. R. et al. Inhibition of HIV-1 reverse transcriptase-catalyzed DNA strand transfer reactions by 4-chlorophenylhydrazone of mesoxalic acid. **Biochemistry**, v. 39, n. 46, p. 14279–14291, nov. 2000.
- [95] KOSAKA, K.; AKANUMAB, Y. Historical changes in diabetes therapy in Japan. **Diabetes Research and Clinical Practice**, v. 24, p. S221-S227, out.1997.
- [96] CASELLI, G. et al. Tartronates: A New Generation of Drugs Affecting Bone Metabolism*. **Journal of Bone and Mineral Research**, v. 12, p. 972–981, 2009.
- [97] ANTOLINI, E. Glycerol electro-oxidation in alkaline media and Alkaline direct glycerol fuel cells. **Catalysts**, v. 9, n. 12, 1 dez. 2019.
- [98] COUTANCEAU, C.; BARANTON, S.; KOUAMÉ, R. S. B. Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: A short overview. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, fev. 2019.

- [99] ZHOU, Y.; SHEN, Y.; XI, J. Seed-mediated synthesis of PtxAuy@Ag electrocatalysts for the selective oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 604–612, maio 2019.
- [100] 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, jan. 2010.
- [101] BAMBAGIONI, V. et al. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 241–251, maio 2009.
- [102] ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 705–717, jul. 2015.
- [103] LI, T.; HARRINGTON, D. A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. **ChemSusChem**, v. 14, n. 6, p. 1472–1495, mar. 2021.
- [104] PAN, Z. F. et al. Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Journal of Power Sources**, v. 365, p. 430-445, out. 2017.
- [105] SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 184–188, jan. 2006.
- [106] XU, C. et al. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2610–2618, jan. 2008.
- [107] NGWENYA, T.; NOMBONA, N.; SHOZI, M. Synthesis and Characterization of Supported Pd Catalysts for Potential Application in Glycerol Electro-Oxidation. **Catalysts**, v. 12, n. 2, fev. 2022.
- [108] KARUPPASAMY, L. et al. Low- and High-Index Faceted Pd Nanocrystals Embedded in Various Oxygen-Deficient WO_x Nanostructures for Electrocatalytic Oxidation of Alcohol (EOA) and Carbon Monoxide (CO). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 10, p. 10028–10041, mar. 2019.
- [109] NAIK, K. M. et al. Defect-Rich Black Titanium Dioxide Nanosheet-Supported Palladium Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Glycerol Oxidation Reactions in Alkaline Medium. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 11, p. 12391–12402, nov. 2021.

- [110] LI, N. et al. Pd-CeO₂/C nanocomposite derived from MIL-101(Al) for enhanced glycerol electrooxidation. **Chemical Communications**, v. 61, n. 43, p. 7859–7862, abr. 2025.
- [111] MATTHEWS, T. et al. Unveiling the Collaborative Strategy and Synergistic Effects of Pd/V₂O₅-fAC towards Glycerol Electrooxidation. **ChemCatChem**, v. 15, n. 22, nov. 2023.
- [112] ABDIN, Z. et al. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109620, mar. 2020.
- [113] QADEER, M. A. et al. A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst. **Journal of Power Sources**, v. 613, n. 69, p. 234856, set. 2024.
- [114] JEJE, S. O. et al. Advancing the hydrogen production economy: A comprehensive review of technologies, sustainability, and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 78, p. 642–661, ago. 2024.
- [115] SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, nov. 2022.
- [116] NIU, Y. et al. Recent progress of green hydrogen production technology. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 19, n. 10, p. 93, out. 2025.
- [117] RIAZ, M. A. et al. Water electrolysis technologies: the importance of new cell designs and fundamental modelling to guide industrial-scale development. **Energy & Environmental Science**, v. 18, n. 11, p. 5190–5214, jun. 2025.
- [118] CONWAY, B. E.; TILAK, B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3571–3594, ago. 2002.
- [119] BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. **Volume 2 Modern Electrochemistry**. [s.l.] Springer US, 1973.
- [120] CONWAY, B. E.; O'M BOCKRIS, J. Electrolytic Hydrogen Evolution Kinetics and Its Relation to the Electronic and Adsorptive Properties of the Metal. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, n. 3, p. 532–541, mar. 1957.
- [121] VAN DER HEIJDEN, O. et al. Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. **ACS Energy Letters**, v. 9, n. 4, p. 1871–1879, abr. 2024.

- [122] TAFEL, J. The polarisation of cathodic hydrogen development. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre**, v. 50, n. 6, p. 614–712, 1905.
- [123] HORIUTI, J.; POLANYI, M. Base lines of the theory of proton conduction. **Acta Physicochimica URSS**, v. 2, p. 505–532, 1935.
- [124] PARSONS, R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1053, 1958.
- [125] TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 163–184, set. 1972.
- [126] RÜETSCHI, P.; DELAHAY, P. Hydrogen Overvoltage and Electrode Material. A Theoretical Analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 1, p. 195–199, jan. 1955.
- [127] MARKOVIĆ, N. M.; GRGUR, B. N.; ROSS, P. N. Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 27, p. 5405–5413, jul. 1997.
- [128] PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; VILLULLAS, H. M. Hydrogen Evolution Reaction on Gold Single-Crystal Electrodes in Acid Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10931–10935, dez. 1998.
- [129] SCHMIDT, T. J.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524–525, p. 252–260, maio 2002.
- [130] BOCKRIS, J. O. M.; AMMAR, I. A.; HUQ, A. K. M. S. The Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction on Platinum, Silver and Tungsten surfaces in Acid Solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 7, p. 879–886, jul. 1957.
- [131] BOCKRIS, J. O. A Hydrogen Economy. **Science**, v. 176, n. 4041, p. 1323–1323, jun. 1972.
- [132] DONG, A. et al. Recent Advances in Non-Noble Metal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction in Water Splitting. **Nanomaterials**, v. 15, n. 14, p. 1106, jul. 2025.
- [133] SHI, J. et al. Recent progress and perspective of electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Catalysis Science & Technology**, v. 15, n. 7, p. 2104–2131, 2025.

- [134] ZHU, J. et al. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 851–918, jan. 2020.
- [135] HANSEN, J. N. et al. Is There Anything Better than Pt for HER? **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 4, p. 1175–1180, abr. 2021.
- [136] ZENG, H. et al. Sustainable and cost-efficient hydrogen production using platinum clusters at minimal loading. **Nature Communications** **2025 16:1**, v. 16, n. 1, p. 1–12, maio 2025.
- [137] NØRSKOV, J. K. et al. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. J23, 2005.
- [138] TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 163–184, set. 1972.
- [139] CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Thermodynamic and electrode kinetic factors in cathodic hydrogen sorption into metals and its relationship to hydrogen adsorption and poisoning. **J. Electroanal. Chem.**, v. 357, p. 47–66, 1993.
- [140] GAO, X. et al. Strong Electron Coupling from the Sub-Nanometer Pd Clusters Confined in Porous Ceria Nanorods for Highly Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 2, p. 966–973, fev. 2019.
- [141] NAIK, K. M.; HIGUCHI, E.; INOUE, H. Electrocatalytic performances of oxygen-deficient titanium dioxide nanosheet coupled palladium nanoparticles for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 79, p. 30741–30750, set. 2023.
- [142] GHORUI, U. K. et al. Strategically Designed Pd-Induced Changes in Alkaline Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Evolution Reaction Performances of Electrochemical Water Oxidation by the Galvanically Synthesized MoO₂/MoO₃ Composite Thin Film. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 16, n. 3, p. 3460–3475, jan. 2024.
- [143] CHALGIN, A. et al. Manipulation of Electron Transfer between Pd and TiO₂ for Improved Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 24, p. 27037–27044, jun. 2020.
- [144] LAČNJEVAC, U. et al. Deposition of Pd nanoparticles on the walls of cathodically hydrogenated TiO₂ nanotube arrays via galvanic displacement: A novel route to produce exceptionally active

- and durable composite electrocatalysts for cost-effective hydrogen evolution. **Nano Energy**, v. 47, p. 527–538, maio 2018.
- [145] ZENG, X. et al. Mesoporous TiO₂ nanospheres loaded with highly dispersed Pd nanoparticles for pH-universal hydrogen evolution reaction. **Materials Today Nano**, v. 6, p. 100038, jun. 2019.
- [146] ZHENG, T. et al. Pd/CeO₂ Interface with Abundant Oxygen Vacancies for Alkaline Hydrogen Evolution/Oxidation Reaction. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 16, p. 19502–19513, ago. 2024.
- [147] GAO, T. et al. Evidence of the Strong Metal Support Interaction in a Palladium-Ceria Hybrid Electrocatalyst for Enhancement of the Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 14, p. F1147–F1153, 2018.
- [148] BRUST, M. et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 7, p. 801–802, jan. 1994.
- [149] LEFF, D. V.; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. **Langmuir**, v. 12, n. 20, p. 4723–4730, out. 1996.
- [150] HOERR, C. W.; HARWOOD, H. J. The solubilities of oleic and linoleic acids in common organic solvents. **Journal of Physical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1068–1073, 1952.
- [151] RAND, D. A. J.; WOODS, R. The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 29–38, jun. 1971.
- [152] CZERWIŃSKI, A. The adsorption of carbon oxides on a palladium electrode from acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1–2, p. 487–493, dez. 1994.
- [153] MCCRORY, C. C. L. et al. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 13, p. 4347–4357, abr. 2015.
- [154] IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 271–340, ago. 1997.

- [155] KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, n. 7, p. 1176–1185, jul. 2011.
- [156] CULLITY, B. C. **Elements of X-ray Diffraction**. 2. ed. London: Assison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [157] GALLO, I. B. C.; CARBONIO, E. A.; VILLULLAS, H. M. What Determines Electrochemical Surface Processes on Carbon-Supported PdAu Nanoparticles? **ACS Catalysis**, v. 8, n. 3, p. 1818–1827, mar. 2018.
- [158] PAIVA, E. L. G. et al. Hydrogen spillover modulated by metal loading effects on Pd/C electrocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 720, p. 165314, fev. 2026.
- [159] PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052–17059, nov. 2012.
- [160] CIAPINA, E. G. et al. On the lattice dilation of palladium nanoparticles and a new methodology for the quantification of interstitials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 881, p. 160628, nov. 2021.
- [161] MOULDER, J. F.; CHASTAIN, JILL. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. [s.l.] Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [162] MILITELLO, M. C.; SIMKO, S. J. Elemental Palladium by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, n. 4, p. 387–394, out. 1994.
- [163] ARUNA, I. et al. Size dependence of core and valence binding energies in Pd nanoparticles: Interplay of quantum confinement and coordination reduction. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 6, 2008.
- [164] PEUCKERT, M. XPS Study on Surface and Bulk Palladium Oxide, Its Thermal Stability, and a Comparison with Other Noble Metal Oxides. **J. Phys. Chem**, v. 89, n. 12, p. 2481-2486, jun. 1985.
- [165] VOOGT, E. H. et al. Adsorption of oxygen and surface oxide formation on Pd(111) and Pd foil studied with ellipsometry, LEED, AES and XPS. **Surface Science**, v. 373, p. 210-220, mar. 1997.

- [166] MILITELLO, M. C.; SIMKO, S. J. Palladium Oxide (PdO) by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, n. 4, p. 395–401, out. 1994.
- [167] GONZÁLEZ, I. D. et al. A comparative study of the water gas shift reaction over platinum catalysts supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-modified TiO₂. **Catalysis Today**, v. 149, n. 3–4, p. 372–379, jan. 2010.
- [168] TIAN, S. et al. Self-Enhanced Catalytic Activity of Pt/TiO₂ via Electronic Metal–Support Interaction. **ACS Central Science**, v. 9, n. 1, p. 7–9, jan. 2023.
- [169] YATSIMIRSKII, V. K. et al. Effect of Pt, Pd, and Cs⁺ Additives on the Surface State and Catalytic Activity of WO₃ in Oxidation of Hydrogen. **Theoretical and Experimental Chemistry** 2005 41:2, v. 41, n. 2, p. 135–138, mar. 2005.
- [170] LEWERA, A. et al. Metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO₃ and TiO₂) studied using X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 41, p. 20153–20159, out. 2011.
- [171] JUSTIN, P.; RANGA RAO, G. Methanol oxidation on MoO₃ promoted Pt/C electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 5875–5884, maio 2011.
- [172] DA SILVA JÚNIOR, M. G. et al. A Brief Review of MoO₃ and MoO₃-Based Materials and Recent Technological Applications in Gas Sensors, Lithium-Ion Batteries, Adsorption, and Photocatalysis. **Materials**, v. 16, n. 24, p. 1657, dez. 2023.
- [173] BORGSCHULTE, A. et al. Hydrogen reduction of molybdenum oxide at room temperature. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 40761, jan. 2017.
- [174] DE CASTRO, I. A. et al. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. **Advanced Materials**, v. 29, n. 40, out. 2017.
- [175] JIN, J. et al. Effect of MoO₃ on Pd nanoparticles for efficient formic acid electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 41, p. 15483–15491, maio 2023.
- [176] BOUDART, B. M.; VANNICE, M. A.; BENSON, J. E. Adlineation, Portholes and Spillover. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 64, p. 171–177, 1969.
- [177] MONTEIRO, M. C. O.; JACOBSE, L.; KOPER, M. T. M. Understanding the Voltammetry of Bulk CO Electrooxidation in Neutral Media through Combined SECM Measurements. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, n. 22, p. 9708–9713, nov. 2020.

- [178] MARTINS, C. A. et al. Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium Nanoparticles in Electrochemical Environment. **Electrocatalysis** **2014** **5:2**, v. 5, n. 2, p. 204–212, jan. 2014.
- [179] ESTUDILLO-WONG, L. A. et al. TiO₂/C composite as a support for Pd-nanoparticles toward the electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 164–170, dez. 2013.
- [180] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, maio 2005.
- [181] GUPTA, M.; LONN, E. M.; VERMA, S. Facile synthesis of Pd nanoparticles on nano carbon supports and their application as an electrocatalyst for oxidation of ethanol in alkaline media: The effect of support. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10833–10846, set. 2015.
- [182] WANG, W. et al. Hybrid NiCoOx adjacent to Pd nanoparticles as a synergistic electrocatalyst for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 273, n. 2, p. 631–637, jan. 2015.
- [183] GUO, J. et al. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. 2, p. 602–611, maio 2018.
- [184] GERALDES, A. N. et al. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 455–465, nov. 2013.
- [185] CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24681–24689, nov. 2012.
- [186] ZHOU, Z. Y. et al. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7995–7999, nov. 2010.
- [187] MORADZAMAN, M.; MUL, G. Infrared Analysis of Interfacial Phenomena during Electrochemical Reduction of CO₂ over Polycrystalline Copper Electrodes. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 15, p. 8049–8057, ago. 2020.

- [188] YE, C. et al. Enhanced Electrochemical CO₂ Reduction to Formate on Poly(4-vinylpyridine)-Modified Copper and Gold Electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 40, p. 45263, out. 2022.
- [189] PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 6, p. 527–529, jun. 2011.
- [190] FIGUEIREDO, M. C. et al. Evidence of Local pH Changes during Ethanol Oxidation at Pt Electrodes in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 9, p. 1254–1258, set. 2015.
- [191] THOTIYL, M. M. O.; KUMAR, T. R.; SAMPATH, S. Pd Supported on Titanium Nitride for Efficient Ethanol Oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 41, p. 17934–17941, out. 2010.
- [192] IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531–537, mar. 1994.
- [193] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, maio 2005.
- [194] GAO, P. et al. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time ftir spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 272, n. 1–2, p. 161–178, nov. 1989.
- [195] KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Combining voltammetry with HPLC: Application to electro-oxidation of glycerol. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 13, p. 5420–5424, jul. 2010.
- [196] TREMILIOSI-FILHO, G. et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31–39, mar. 1998.
- [197] YANG, Y. Y. et al. Electrocatalysis of Ethanol on a Pd Electrode in Alkaline Media: An in Situ Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 798–803, mar. 2014.
- [198] GUO, Y. et al. Potential-Dependent Mechanistic Study of Ethanol Electro-oxidation on Palladium. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 14, p. 16602–16610, abr. 2021.

- [199] TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and Water Adsorption on Close-Packed 3d, 4d, and 5d Transition-Metal Surfaces: A Density Functional Theory Investigation with van der Waals Correction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24695–24705, nov. 2012.
- [200] PÉREZ, A. E.; RIBADENEIRA, R. Modeling with DFT and Chemical Descriptors Approach for the Development of Catalytic Alloys for PEMFCs. Em: GLOSSMAN-MITNIK, D. (Ed.). **Density Functional Theory**. London, UK: Intechopen Limited, 2019. p. 33–54.
- [201] DONG, K. et al. P-block metal-induced charge redistribution and lattice strain assisting CC bond cleavage and anti-carbon monoxide poisoning in ethanol electrooxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 704, n. 12, p. 139365, fev. 2026.
- [202] WANG, E. D.; XU, J. B.; ZHAO, T. S. Density Functional Theory Studies of the Structure Sensitivity of Ethanol Oxidation on Palladium Surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 23, p. 10489–10497, jun. 2010.
- [203] LU, B. et al. Ethanol Oxidation Reaction Catalyzed by Palladium Nanoparticles Supported on Hydrogen-Treated TiO₂ Nanobelts: Impact of Oxygen Vacancies. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 9, p. 2211–2217, set. 2017.
- [204] CUI, G. et al. First-Principles Considerations on Catalytic Activity of Pd toward Ethanol Oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 35, p. 15639–15642, set. 2009.
- [205] MONYONCHO, E. A. et al. Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult To Break the C–C Bond? **ACS Catalysis**, v. 6, n. 8, p. 4894–4906, ago. 2016.
- [206] MODISE, R. et al. Synergistic Enhancement of Ethanol Oxidation on Pd/Ce₂Ti₂O₇–TiO₂ via Multiorbital (p–d–f) Interactions. **Inorganic Chemistry**, v. 64, n. 51, p. 25129, dez. 2025.
- [207] SANTASALO-AARNIO, A. et al. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 466–469, maio 2011.
- [208] MOREIRA, T. F. M. et al. An FTIR Study of the Electrooxidation of C₂ and C₃ Alcohols on Carbon-Supported Pd_xRh_y in Alkaline Medium**. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 11, p. e202200205, jun. 2022.

- [209] ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. **Electrochimica Acta**, v. 176, n. 11, p. 705–717, set. 2015.
- [210] HOLADE, Y. et al. Toward the Electrochemical Valorization of Glycerol: Fourier Transform Infrared Spectroscopic and Chromatographic Studies. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 10, p. 2403–2411, out. 2013.
- [211] HILTROP, D. et al. Spectroelectrochemical studies on the effect of cations in the alkaline glycerol oxidation reaction over carbon nanotube-supported Pd nanoparticles. **Beilstein Journal of Organic Chemistry** **14:120**, v. 14, n. 1, p. 1428–1435, jun. 2018.
- [212] MELLO, G. A. B. et al. Glycerol electrooxidation on Pd modified Au surfaces in alkaline media: Effect of the deposition method. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 4, jan. 2019.
- [213] MOU, H. et al. Glycerol Electrooxidation over Precision-Synthesized Gold Nanocrystals with Different Surface Facets. **Precision Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 103–111, mar. 2024.
- [214] GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96–105, jun. 2011.
- [215] XIA, X. H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233–240, nov. 1997.
- [216] WU, G. et al. Reaction pathway investigation using in situ Fourier transform infrared technique over Pt/CuO and Pt/TiO₂ for selective glycerol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, n. 33, p. 120061, ago. 2021.
- [217] GARCIA, A. C. et al. Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 117–124, fev. 2017.
- [218] OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, n. 8, p. 56–62, ago. 2013.
- [219] ZHANG, Z. et al. Selective electro-conversion of glycerol to glycolate on carbon nanotube supported gold catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2150–2152, 2012.

- [220] INOUE, H. et al. Mechanism of glycerol oxidation reaction on silver-modified palladium electrode in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 40, p. 18664–18671, out. 2018.
- [221] ARAÚJO, T. P.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of hydrogen evolution on Pd nanoparticles by carbon-oxide hybrid supports. **Applied Surface Science**, v. 743, p. 167256, maio 2026.
- [222] MURTHY, A. P.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J. Insights on Tafel Constant in the Analysis of Hydrogen Evolution Reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 42, p. 23943–23949, out. 2018.
- [223] EFTEKHARI, A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11053–11077, abr. 2017.
- [224] SHEN, H. et al. Magic of hydrogen spillover: Understanding and application. **Green Energy & Environment**, v. 7, n. 6, p. 1161–1198, dez. 2022.
- [225] LI, J. et al. Hydrogen Spillover Phenomenon at the Interface of Metal-Supported Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. **Accounts of Chemical Research**, v. 57, n. 6, p. 895–904, mar. 2024.
- [226] TINET, D. et al. Microcalorimetry applied to hydrogen bronzes. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 5, p. 561–565, maio 1982.
- [227] CZERWIŃSKI, A. et al. The absorption of hydrogen and deuterium in thin palladium electrodes Part III: The influence of solution composition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 386, n. 1–2, p. 207–211, abr. 1995.
- [228] TATEISHI, N. et al. Hydrogen electrode reaction on electrodes of glassy carbon-supported ultrafine Pd particles in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 13, p. 2427–2432, out. 1992.
- [229] SHENG, W. et al. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 5, p. 1509, 2013.
- [230] BHOWMIK, T.; KUNDU, M. K.; BARMAN, S. Palladium Nanoparticle–Graphitic Carbon Nitride Porous Synergistic Catalyst for Hydrogen Evolution/Oxidation Reactions over a Broad Range of pH and Correlation of Its Catalytic Activity with Measured Hydrogen Binding Energy. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1929–1941, mar. 2016.

- [231] ZHENG, T. et al. Pd/CeO₂ Interface with Abundant Oxygen Vacancies for Alkaline Hydrogen Evolution/Oxidation Reaction. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 16, p. 19502–19513, ago. 2024.
- [232] VASIĆ, M. et al. Efficient hydrogen evolution electrocatalysis in alkaline medium using Pd-modified zeolite X. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 882–892, jan. 2018.
- [233] IPADEOLA, A. K.; OZOEMENA, K. I. Alkaline water-splitting reactions over Pd/Co-MOF-derived carbon obtained *via* microwave-assisted synthesis. **RSC Advances**, v. 10, n. 29, p. 17359–17368, 2020.