

Thiago Holanda de Abreu

***Eletro-oxidação de metanol e etanol
sobre catalisadores suportados de
PdAu***

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisete Aparecida Batista

Araraquara
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

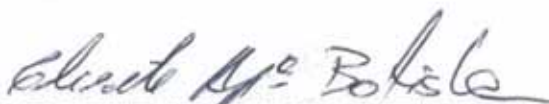
A162e	Abreu, Thiago Holanda de Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores suportados de PdAu / Thiago Holanda de Abreu. – Araraquara : [s.n], 2015 58 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Elisete Aparecida Batista 1. Físico-química. 2. Eletrocatalise. 3. Células a combustível 4. Eletroquímica. 5. Nanopartículas. I. Título
-------	---

THIAGO HOLANDA DE ABREU

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 06 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. ELISETE APARECIDA BATISTA - (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª. Drª. MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª. Drª. JANAÍNA FERNANDES GOMES
Universidade Federal de São Carlos / UFSCAR / São Carlos – SP

Dados curriculares

Nome: Thiago Holanda de Abreu

Nascimento: 29/05/1990

Nacionalidade: Brasileiro

Filiação: Jair Messias de Abreu e Maria Joseneide Holanda de Abreu

Endereço Profissional: Instituto de Química – Unesp Araraquara, Rua Francisco Degni, 55 – Quitandinha- Cep : 14800-060, Araraquara – SP

Email: thiagohabreu@hotmail.com

Formação Acadêmica:

Mestrado em Química – UNESP Araraquara – Cursando
Bacharelado em Química – UNESP Araraquara - Concluído em 2012.

Trabalhos apresentados em congressos:

ABREU,T.H.; REIS, J. A. L.; BATISTA, E. A. Spectro-electrochemical Study of Ethanol Oxidation on Supported Palladium-gold Electrocatalysts. In: 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013, Querétaro, México. 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013.

ABREU, T. H.; REIS, J. A. L.; BATISTA, E. A. Investigação espectro-eletroquímica da oxidação de etanol sobre nanocatalisadores contendo Pd e Au suportados em carbono. In: 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Estudo espectro-eletroquímico da eletroxidação de etanol sobre PtAu/C em meio alcalino. In: X Encontro regional de catálise, 2012, Araraquara. X Encontro regional de catálise 2012, 2012.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Gold Effects in the Eletrocatalysis of alcohols oxidation. In: International symposium on electrocatalysis : New concepts and approaches, 2012, Maragogi. International symposium on electrocatalysis : New concepts and approaches, 2012.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Estudo espectro-eletroquímico da oxidação de metanol em meio alcalino sobre eletrocatalisadores suportados de PtAu. In: XX Congresso internacional na sociedade iberoamericana de eletroquímica, 2012, Fortaleza. XX congresso da sociedade iberoamericana de eletroquímica, 2012.

ABREU, T. H.; BATISTA, E. A. Avaliação da atividade catalítica de catalisadores de PtAu para eletroxidação de metanol em meio básico. In: XXIII Congresso de iniciação científica da unesp, 2011, Araraquara. Avaliação da atividade catalítica de catalisadores de PtAu para eletroxidação de metanol em meio básico, 2011.

ABREU, T. H. ; FISCARELLI, S. H. . Simulações como ferramentas complementares ao ensino de ligações químicas. In: XXII Congresso de iniciação científica da unesp, 2010, Araraquara. XXII Congresso de iniciação científica da unesp, 2010.

*Dedico à minha mãe Maria, ao meu pai Jair,
à minha irmã Thais, à Vó Creusa e
à Vó Maria (in memoriam), pelo exemplo de força de fé.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de vida, pela força que ele nós dá nos momentos mais difíceis de nossas vidas. Sem ele nada é possível.

Agradeço a minha orientadora Prof.^a. Dr^a. Elisete Aparecida Batista, pela oportunidade e confiança depositada em mim e por estar sempre disposta a ajudar e ensinar.

A Prof.^a. Dr^a. Hebe de las Mercedes Villullas, pelas dicas e conselhos dados durante todo o mestrado.

Ao pós doc e agora Prof. Dr. Denis, por todas as dicas, ajudas e conselhos, na vida acadêmica e na vida pessoal também.

Aos colegas de laboratório Andressa, Bruno, Fernanda, Gabriel, Ingrid, Irã, Ometto e Renan pela convivência e amizade.

A minha mãe Maria, meu pai Jair e minha irmã Thais por estarem sempre do meu lado e me apoiando em todos os aspectos.

As minhas amigas Mariana, Bia e Inna pela amizade e apoio.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pelas medidas de XAS.

Ao Instituto de Química.

A CNPq pela bolsa concedida e a FAPESP pelo auxílio financeiro.

“A entropia é a seta do tempo”

“A vida não merece que a gente se preocupe tanto.” –

Marie Curie

Resumo

O desenvolvimento de eletrocatalisadores para as reações de oxidação de álcoois como metanol e etanol é de grande importância, pois esses álcoois podem ser utilizados como combustíveis no ânodo das células a combustível, dispositivos que transformam energia química em energia elétrica. Neste sentido, este trabalho relata a síntese de nanocatalisadores de PdAu suportados em carbono, a caracterização física dos materiais preparados e a avaliação da atividade catalítica para a oxidação de metanol e etanol. A caracterização física foi realizada utilizando-se as técnicas de Difratomia de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X e, Espectroscopia de Absorção de Raios X. Os materiais também foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. A atividade catalítica dos materiais preparados foi estudada através de técnicas eletroquímicas convencionais, como voltametria cíclica e cronoamperometria, e também da técnica espectro-eletroquímica de FTIR *in situ*, que permite a identificação de produtos e intermediários das reações. Com os difratogramas de Raios X foi possível comprovar a incorporação de ouro na estrutura do paládio para alguns materiais. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão indicaram um alargamento na distribuição de tamanho das partículas à medida que aumenta a quantidade de ouro e uma boa dispersão do material no carbono, exceto para Pd puro. Os espectros de absorção de raios X indicaram um esvaziamento da banda 4d do paládio nos materiais contendo ouro. Com relação à atividade catalítica para a eletro-oxidação de etanol e metanol, os materiais contendo paládio e ouro apresentaram atividade melhor que o Pd puro. Os dados espectro-eletroquímicos indicaram para etanol a presença de acetato e para metanol a presença de formiato.

Palavras-chave: Eletrocatalise. Células a combustível. Nanocatalisadores.

Abstract

The development of electrocatalysts for the oxidation of alcohols like methanol and ethanol is of great importance, once such alcohols can be used as fuel at the anode of fuel cells, devices that convert chemical energy into electrical energy. Thus, this work reports the synthesis of nanocatalysts of PdAu supported on carbon, physical characterization of materials prepared and the evaluation of the catalytic activity for the oxidation of methanol and ethanol. The physical characterization was performed using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Energy Dispersive spectroscopy X-Ray and X Ray Absorption Spectroscopy techniques. Materials were also electrochemically characterized by cyclic voltammetry. The catalytic activity of the prepared materials was studied using standard electrochemical techniques such as chronoamperometry and cyclic voltammetry and also the spectroelectrochemical technique of *in situ* FTIR, which allows the identification of reaction products and intermediates. With the X-ray diffraction was possible to prove the gold incorporation into the Pd structure for some materials. The transmission electron microscopy images showed a widening in the distribution of particle size with increasing the amount gold in the material, and a good dispersion of the nanoparticles on carbon support, except for pure Pd. The X-ray absorption spectra indicated a emptying on the 4d band of the material containing PdAu. Related to the catalytic activity for the electro-oxidation of ethanol and methanol, materials containing both palladium and gold showed better activity than pure Pd. The spectro-electrochemical data indicate acetate as main oxidation product for ethanol oxidation and formate for methanol oxidation.

Keywords: Electrocatalysis. Fuel cells. Nanocatalysts.

Lista de Figuras

	Página
Figura 1 - Célula de hidrogênio e oxigênio	17
Figura 2 - Via de oxidação de etanol sobre paládio em meio alcalino	21
Figura 3 - Reação de redução de Au^{3+} em presença de citrato	22
Figura 4 - Estrutura do THF	22
Figura 5 - Esquema da célula utilizada nos experimentos de FTIR <i>in situ</i>	24
Figura 6- Fluxograma da síntese realizada	26
Figura 7- Eletrodo de trabalho com a camada ultrafina de catalisador	27
Figura 8 - Gráfico para determinação do potencial de formação da monocamada de cobre.	31
Figura 9 - Gráfico para determinação do potencial de formação da monocamada de óxido de paládio	32
Figura 10 - Difrátogramas de Raios X dos materiais preparados	33
Figura 11 - Detalhe do pico do plano 220 dos materiais de Pd:Au com composições 90:10 e 80:20 e também Pd	34
Figura 12 - Detalhe do pico do plano 220 dos materiais de Pd:Au com composições 50:50 e 20:80. Picos deconvoluídos	34
Figura 13 - Imagens de MET dos materiais preparados	36
Figura 14 - Histogramas de distribuição de tamanhos das partículas. Dados obtidos a partir das imagens apresentadas na Figura 13	37
Figura 15 - Comparação dos espectros de absorção de raios X normalizados obtidos para os catalisadores estudados. Borda L3 do Pd	38
Figura 16 - Detalhe da linha absorção do salto	38
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	39

Figura 18 -	Voltamogramas cíclicos obtidos em meio KOH 0,5 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	40
Figura 19 -	Voltamogramas cíclicos, a 20 mV s ⁻¹ , da oxidação de etanol sobre os catalisadores preparados. (A) varredura no sentido positivo de potencial; detalhe: região do pico de adsorção oxidativa da molécula orgânica. (B) varredura no sentido negativo de potencial. Solução: etanol 0,5 mol L ⁻¹ + KOH 0,5 mol L ⁻¹	42
Figura 20 -	Destaque da região de baixos potenciais do primeiro e segundo ciclos voltamétricos obtidos para os materiais Pd, PdAu 90:10 e PdAu 80:20, como indicado	43
Figura 21-	Curvas cronoamperométricas em meio de KOH 0,5 mol L ⁻¹ na presença de etanol em concentração 0,5 mol L ⁻¹ . (A) 1 hora de experimento. (B) 1,5 minutos de experimento	43
Figura 22 -	Densidades de corrente após 40 segundos e após 1 hora, medidas nas curvas apresentadas na figura 19	44
Figura 23 -	Espectros de FTIR <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais durante a oxidação de etanol sobre os catalisadores estudados. Condições: Solução KOH 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ ; espectro de referência em 0,05 V; número de interferogramas coletados: 100	47
Figura 24 -	Ponto da via de oxidação de etanol afetada com a adição de ouro	49
Figura 25 -	Varredura positiva dos voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹ em meio de KOH 0,5 mol L ⁻¹ na presença de metanol em concentração 0,5 mol L ⁻¹	50
Figura 26 -	Curvas cronoamperométricas coletadas em 0,5 V, em meio de KOH 0,5 mol L ⁻¹ na presença de metanol em concentração 0,5 mol L ⁻¹	51
Figura 27 -	Oxidação de uma monocamada de CO dos materiais estudados. Solução KOH 0,5 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	52
Figura 28 -	Espectros de FTIR <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais para os catalisadores estudados. Condições: Solução KOH 0,5 mol L ⁻¹ + metanol 0,5 mol L ⁻¹ ; espectro de referência em 0,05 V; número de interferogramas coletados: 100	53

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 1 - Principais fontes de energia do planeta	16
Tabela 2 - Parâmetros calculados a partir dos Difratogramas e composições medidas por EDX	35
Tabela 3 - Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd/C	46
Tabela 4 - Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd:Au/C 90:10	46
Tabela 5 - Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd:Au/C 80:20	46
Tabela 6 - Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd:Au/C 20:80	47

Lista de Abreviaturas e Símbolos

THF: Tetrahidrofurano

MCT: Telureto de cádmio e mercúrio

VC: Voltamograma cíclico

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier

XAS: Espectroscopia de Absorção de Raios X

ERH: Eletrodo reversível de hidrogênio

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Sumário

1 Introdução.....	16
2 Objetivos	25
2.1 Objetivos específicos	25
3 Material e método	25
3.1 Síntese de nanocatalisadores.....	25
3.2 Preparo da suspensão.....	26
3.3 Medidas eletroquímicas.....	27
3.4 Determinação da área eletroquimicamente ativa de Pd.....	27
3.5 Oxidação de uma monocamada de CO.....	28
3.6 Medidas espectro-eletroquímicas de FTIR <i>in situ</i>	29
3.7 Difratometria de Raios X (DRX).....	29
3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	30
3.9 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	30
4 Resultados e Discussões.....	31
4.1 Determinação da área eletroquimicamente ativa de paládio.....	31
4.2 Caracterização física.....	32
4.3 Voltametria Cíclica em eletrólito suporte.....	39
4.4 Resultados para eletro-oxidação de etanol.....	41
4.5 Resultados para eletro-oxidação de metanol.....	49
5 Conclusões.....	54
Referências.....	55

1 Introdução

A preocupação com fontes de produção de energia está presente desde a época da Revolução Industrial, quando os trabalhos manuais passaram a ser substituídos por máquinas, e estas necessitavam de uma força externa para funcionarem¹. Desde então muitas formas de gerar energia surgiram, como termelétricas, hidrelétricas, eólicas, nucleares entre outras. As principais características dessas fontes de produção de energia estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais fontes de energia do planeta.

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Referência
Usina termelétrica	Pode ser construída próxima a locais de consumo	Utilizam combustíveis não renováveis	2
Usina hidrelétrica	Não utiliza combustível fóssil	Impacto ambiental na construção	3
Usina eólica	Não lança poluentes na atmosfera	Impacto visual e sonoro	4
Usina nuclear	Não lança poluentes na atmosfera	Utiliza elementos radioativos	5

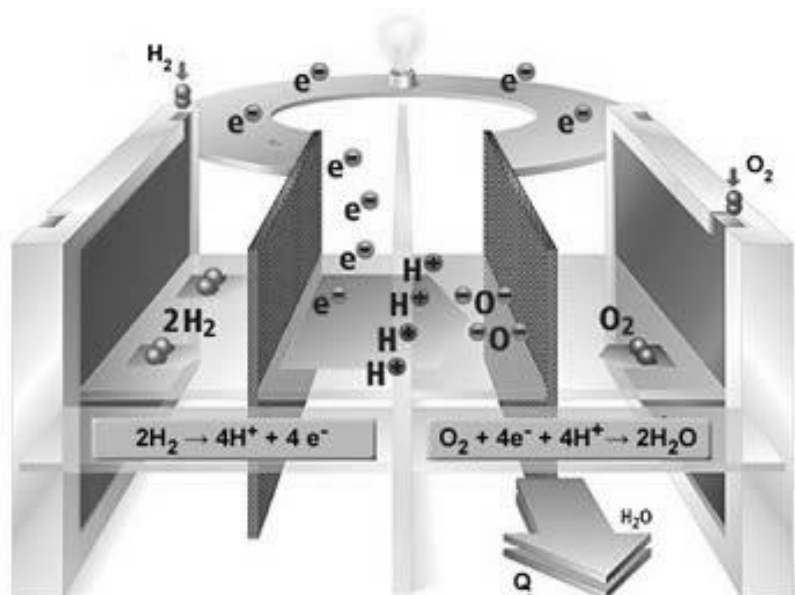
A busca por fontes alternativas de produção de energia vem sendo necessária para amenizar os impactos causados pelas fontes descritas na tabela acima e também para tentar suprir a demanda energética que cresce cada vez mais em nosso planeta.

Uma possível fonte alternativa de produção de energia são as células a combustível, que convertem energia química em energia elétrica⁶ através da reação de oxidação de um combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. As células a combustível podem servir tanto como fonte de energia estacionária quanto móvel, como em automóveis ou equipamentos eletroportáteis. Estes dispositivos foram descobertos na década de 1830 quando o químico britânico Sir William Robert

Grove realizava experimentos sobre eletrólise da água. O experimento constava de dois eletrodos de platina mergulhados em uma solução de ácido sulfúrico⁷. Grove aplicou uma corrente elétrica entre os eletrodos, obtendo oxigênio, no polo positivo, e hidrogênio, no polo negativo. Ele notou que depois da corrente passar e ser interrompida os gases continuavam na superfície da platina. Esse sistema foi ligado a um circuito externo e foi constatado que estava fluindo corrente elétrica por ele⁸. Este é, portanto o primeiro protótipo de células a combustível.

A célula existente hoje e que opera oxidando hidrogênio e reduzindo oxigênio pode ser ilustrada segundo a figura a seguir:

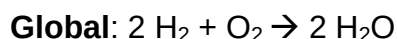
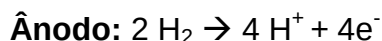
Figura 1 - Célula de hidrogênio e oxigênio.



Fonte: < <http://www.ipen.br/sitio/index.php?idm=59> > acesso em 16 out. 2014.

A célula é composta por dois compartimentos, o cátodo e o ânodo, separados por um eletrólito. À medida que esses compartimentos são abastecidos as reações de oxidação e redução se completam com a circulação de elétrons no circuito externo, que realiza trabalho elétrico.⁹

As reações ocorridas em meio ácido para a célula de hidrogênio são descritas a seguir:



Para calcular o rendimento desses dispositivos podemos utilizar a seguinte expressão: ⁹

$$\eta_T = \frac{\text{energia disponivel para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{Equação 1})$$

Considerando a relação da termodinâmica eletroquímica $\Delta G = -nFE$, onde ΔG é a variação de energia livre de Gibbs, F é constante de Faraday, n é o número de elétrons e E o potencial, a expressão pode ser escrita da seguinte forma:

$$\eta_T = \frac{-nFE}{\Delta H} \quad (\text{Equação 2})$$

Levando em consideração que a variação de entalpia para essa reação total é $\Delta H = -569,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e que a reação ocorre com a transferência de 4 elétrons a expressão é rearranjada:

$$\eta_T = \frac{E}{1,475} \quad (\text{Equação 3})$$

Substituindo o valor do potencial máximo em que a célula opera, ou seja, potencial previsto sem considerar perdas de ordem cinética, de transporte de massa e de resistência, chega-se a um valor de 83 % de eficiência máxima, mas na prática ela opera com uma eficiência máxima de 50 %.

Atualmente existem vários tipos de células que são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação¹⁰. As alcalinas (AFC) utilizam como eletrólito principalmente o KOH e operam a 80°C, as de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) operam a 80°C, entre outras.

As células que utilizam como eletrólito principalmente KOH, denominadas AFC's (*Alkaline Fuel Cells*) foram idealizadas 63 anos após a invenção de Grove¹¹, contudo, possuem um grande problema, pois os íons OH^- podem reagir com CO_2 ¹¹ e formar carbonato que pode precipitar na forma de K_2CO_3 , prejudicando o rendimento

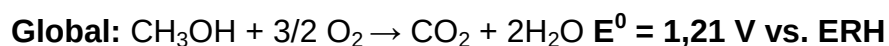
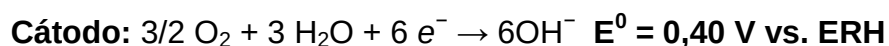
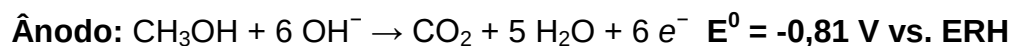
das células. Apesar disso, o desempenho das AFC's é vantajoso e a utilização de eletrólitos poliméricos (membrana trocadora de ânions) no lugar de eletrólitos líquidos pode diminuir a formação de carbonato. Por isso há um grande esforço para desenvolver materiais que melhorem o desempenho desse tipo de célula.¹²⁻¹³

Atualmente, as células que utilizam hidrogênio apresentam dificuldade de serem utilizadas em grande escala, devido a problemas relacionados com armazenamento e transporte do H₂. Além disso, a pureza desse gás é um grande problema em eletrocatalise¹⁴. O hidrogênio utilizado nas células a combustível é produzido, principalmente, pela reforma catalítica de hidrocarbonetos. O gás obtido dessa forma apresenta monóxido de carbono como uma impureza, o qual pode se adsorver fortemente sobre os metais¹⁵ utilizados como catalisadores para a oxidação do gás. Isso causa uma diminuição na eficiência da célula.

Devido a esses problemas relacionados ao hidrogênio, ao longo dos anos surgiram as células que utilizam álcoois como combustível, denominadas de DAFC's (*Direct Alcohol Fuel Cells*). Os álcoois que têm sido mais estudados para este fim são o metanol e o etanol.

O metanol é estudado amplamente na literatura¹⁶. Existem trabalhos que investigam o mecanismo da reação sobre platina e em meio ácido e básico para melhor avaliação de como esse combustível pode ser utilizado¹⁷⁻¹⁸.

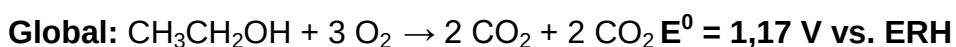
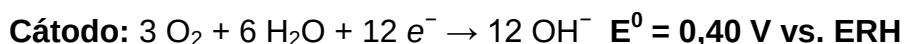
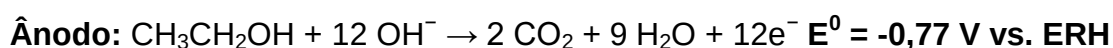
A molécula de metanol possui uma característica positiva, pois apresenta apenas um carbono, sendo assim mais facilmente oxidada sobre a superfície de catalisadores metálicos. A reação de oxidação completa de metanol em meio alcalino é apresentada a seguir:¹⁹



A reação pode passar por intermedi\u00e1rios adsorvidos, como o CO¹⁹. A liga\u00e7\u00e3o entre CO e um metal \u00e9 fortalecida pela retrodoa\u00e7\u00e3o sigma-pi entre os orbitas da mol\u00e9cula e a banda d do metal²⁰, e como j\u00e1 mencionado anteriormente, prejudica na efici\u00eancia da c\u00e9lula, por dificultar a adsor\u00e7\u00e3o de mol\u00e9culas do combust\u00edvel. Al\u00e9m disso, tamb\u00e9m podem ser formadas esp\u00e9cies provenientes da oxida\u00e7\u00e3o incompleta da mol\u00e9cula de metanol, como o formiato. Tais mol\u00e9culas, dependendo das

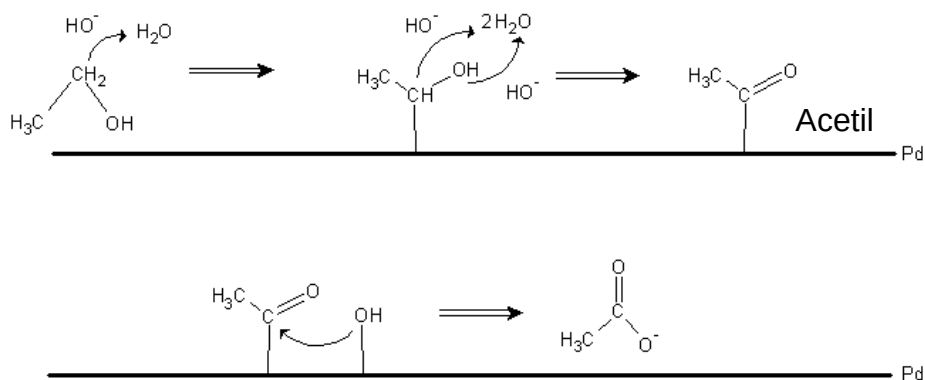
condições, podem na sequência também ser oxidadas a CO_2 , ou permanecer como subproduto da reação. Para tentar solucionar esses problemas e obter um catalisador mais eficiente, existe a necessidade de desenvolver materiais bimetálicos e até trimetálicos, com o objetivo de tentar provocar um efeito estrutural e/ou eletrônico que auxilie na oxidação de espécies fortemente adsorvidas na superfície do catalisador e, que também sejam mais seletivos à formação de CO_2 . Estuda-se também substituir a platina por outro metal, como o paládio, que é utilizado como catalisador de diversas outras reações ²¹.

Com relação ao etanol, há vantagens quando pensamos pelo lado econômico, pois o mesmo é obtido a partir da cana de açúcar, um recurso natural presente em grande quantidade no Brasil e, também pode ser produzido do bagaço de frutos. ²² A reação de oxidação total do etanol em meio alcalino pode ser descrita como: ²³



Contudo, a reação de oxidação desse álcool ocorre em várias etapas complexas, em que há formação de acetato e acetaldeído, produtos da oxidação incompleta e do intermediário acetal. A quebra da ligação C-C, necessária para a oxidação completa da molécula de etanol, é um grande desafio na eletrocatalise da oxidação desse álcool ²⁴. Alguns autores relatam que o produto formado em maior quantidade da oxidação de etanol em meio alcalino e sobre paládio é o acetato ²⁵⁻²⁷. O mecanismo pode ser descrito como ilustrado na figura a seguir:

Figura 2 - Via de oxidação de etanol sobre paládio em meio alcalino.



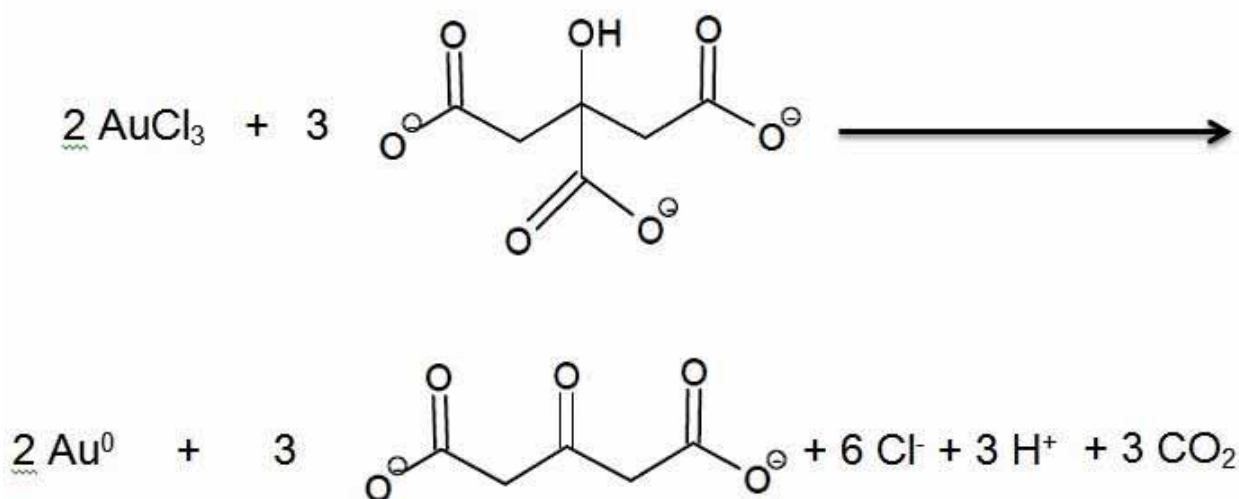
Fonte: Adaptado de Fang; Shen (2009, p. 1936)

As reações de oxidação tanto de metanol quanto de etanol apresentam problemas relacionados à formação de produtos de oxidação incompleta. Na busca de tentar melhorar a atividade catalítica do paládio para eletro-oxidação de álcoois, busca-se adicioná-lo a um segundo metal.

Dentre os principais metais que são utilizados em eletrocatalise de álcoois estão: Ru, Sn, Rh, Fe, Ir, Au entre outros. O ouro vem ganhando destaque em catálise. Ele foi considerado por muitos anos inerte para catálise, entretanto, na década de 80, estudos realizados por Haruta et al.²⁸ mostraram que, na forma nanoparticulada, o ouro apresenta atividade catalítica para oxidação de monóxido de carbono superior à da platina em mesmas condições de temperatura. Nos anos seguintes a elevada atividade catalítica de ouro nanoparticulado foi observada também para outras reações²⁹. Neste sentido, neste trabalho buscou-se a preparação de catalisadores bimetálicos de PdAu.

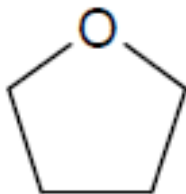
Para síntese de nanocatalisadores diversos métodos têm sido testados na busca de obter partículas nanométricas e dispersas de forma homogênea no suporte de carbono. Um método bastante conhecido para sintetizar nanopartículas de ouro, e também de paládio, é utilizando citrato como agente estabilizador e agente redutor. O método foi desenvolvido por Turkevich et al na década de 50³⁰, e modificado posteriormente por outros autores³¹. A reação de oxidação do citrato e redução do ouro procede de acordo com a Figura 3:³²

Figura 3 - Reação de redução de Au^{3+} em presença de citrato.



Qin et al.³¹ utilizaram citrato como agente estabilizador e borohidreto de sódio como redutor extra para sintetizar nanopartículas de PdAu suportadas em nanofibras de carbono, além de utilizar adicionalmente tetrahidrofurano (THF) com o objetivo deste reagente formar um complexo com o paládio e com o ouro, permitindo que estes dois metais passem pelo processo de redução na mesma velocidade. Ao reduzir os dois metais na mesma velocidade há uma maior chance de formar liga, ou seja, uma solução sólida contendo paládio metálico e ouro metálico distribuídos de forma homogênea. A Figura 4 ilustra a estrutura do THF:

Figura 4 - Estrutura do THF.



Esse procedimento com THF foi utilizado por Zhang et al.³³ como rota de síntese de nanopartículas de PdAu suportadas em carbono Vulcan XC-72, as quais foram testadas para a eletro-oxidação de ácido fórmico. Com relação à síntese, nesse trabalho³³ foram feitos ensaios eletroquímicos em presença dos íons Pd^{2+} e Au^{3+} em $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ e apenas em H_2O . Observou-se que na presença de THF os potenciais de início de redução dos dois íons se apresentaram próximos. Os autores

sugeriram que ocorre a formação de complexos (Pd^{2+} -THF e Au^{3+} -THF) o que torna os potenciais de redução dos dois íons muito próximos.

A partir de toda contextualização apresentada até aqui, este trabalho tem como objetivo principal sintetizar nanopartículas de PdAu suportadas em carbono e utilizá-las como eletrocatalisadores para as reações de oxidação de metanol e etanol. Busca-se avaliar a atividade eletrocatalítica em meio alcalino dos materiais contendo PdAu, assim como entender os efeitos desses materiais sobre as vias e mecanismos das reações.

As técnicas utilizadas para a caracterização física dos materiais foram:

- a) Difratometria de Raios X (DRX): fornece informações a respeito da estrutura cristalina dos materiais, tamanhos de cristalito e se houve ou não formação de ligas (solução sólida) entre os metais.
- b) Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX): permite identificar qual e em que quantidade um elemento químico está presente na amostra. Essa técnica baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre o material. Os elétrons mais externos dos átomos e íons presentes na amostra são excitados mudando de nível energético. Ao retornarem para posição original, liberam a energia adquirida, que é emitida no comprimento de onda do espectro de Raios X. Um detector mede essa energia. Cada elemento apresenta uma energia característica. Desta forma, é possível identificá-los ³⁴.
- c) Microscopia eletrônica de transmissão (MET): permite observar como as partículas estão distribuídas sobre o suporte e avaliar tamanhos das nanopartículas.
- d) Espectroscopia de absorção de raios X (XAS): Permite a análise da estrutura eletrônica do material.

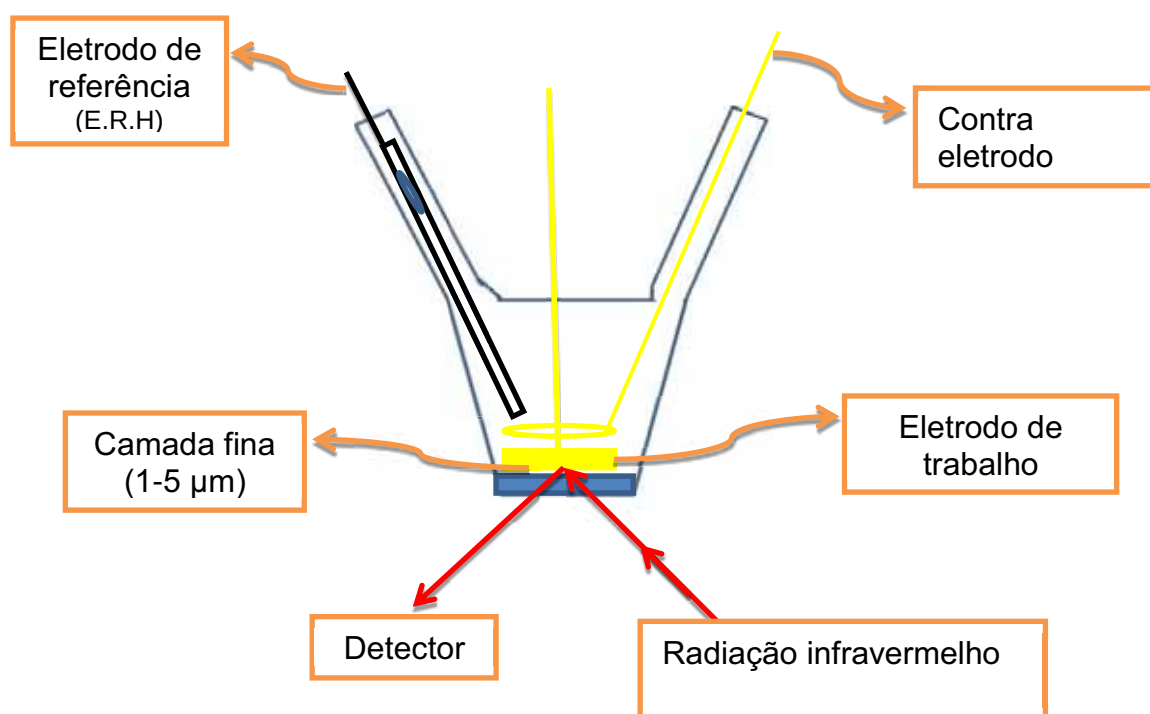
A técnica utilizada para a caracterização eletroquímica foi a voltametria cíclica, na qual são realizados ensaios potenciodinâmicos, ou seja, com variação de potencial. O resultado é chamado de voltamograma cíclico, que mostra a variação de corrente com a variação de potencial. Para a caracterização do material, as medidas são realizadas apenas em eletrólito suporte.

Para avaliação da atividade catalítica dos materiais para as reações de eletro-oxidação de metanol e etanol, foram realizados experimentos de voltametria cíclica na presença de álcool e também de cronoamperometria, na qual é observada a variação de corrente em função do tempo em um potencial fixo.

Outra técnica utilizada foi a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*), a qual permite acompanhar a formação de produtos em função do potencial. A técnica consiste em coletar primeiramente um espectro de referência (R_0) em 50 mV, potencial no qual não se observa bandas de produtos formados. Em seguida, aplicam-se saltos de potencial, de 100 em 100 mV até 1200 mV coletando um espectro em cada potencial. Os espectros coletados foram normalizados a partir da relação $(R-R_0)/R$, onde R é o espectro coletado em um determinado potencial. Dessa forma, as espécies formadas são representadas por bandas negativas (para baixo) e consumidas representadas por bandas positivas (para cima).

A Figura 5 ilustra um esquema da célula espectro-eletróquímica utilizada para a realização desses experimentos.

Figura 5 – Esquema da célula utilizada nos experimentos de FTIR *in situ*.



2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo um estudo sistemático da reação de oxidação de metanol e etanol sobre nanocatalisadores de Pd, Au e PdAu suportados em carbono.

2.1 Objetivos específicos

Síntese de nanopartículas de Pd, Au e PdAu suportadas em carbono;

- ✓ Caracterização física e eletroquímica dos materiais preparados;
- ✓ Avaliação da atividade catalítica dos materiais preparados frente às reações de eletro-oxidação de metanol e etanol;
- ✓ Análise dos produtos formados pela espectroscopia no infravermelho *in situ*;
- ✓ Análise de efeito eletrônico por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).

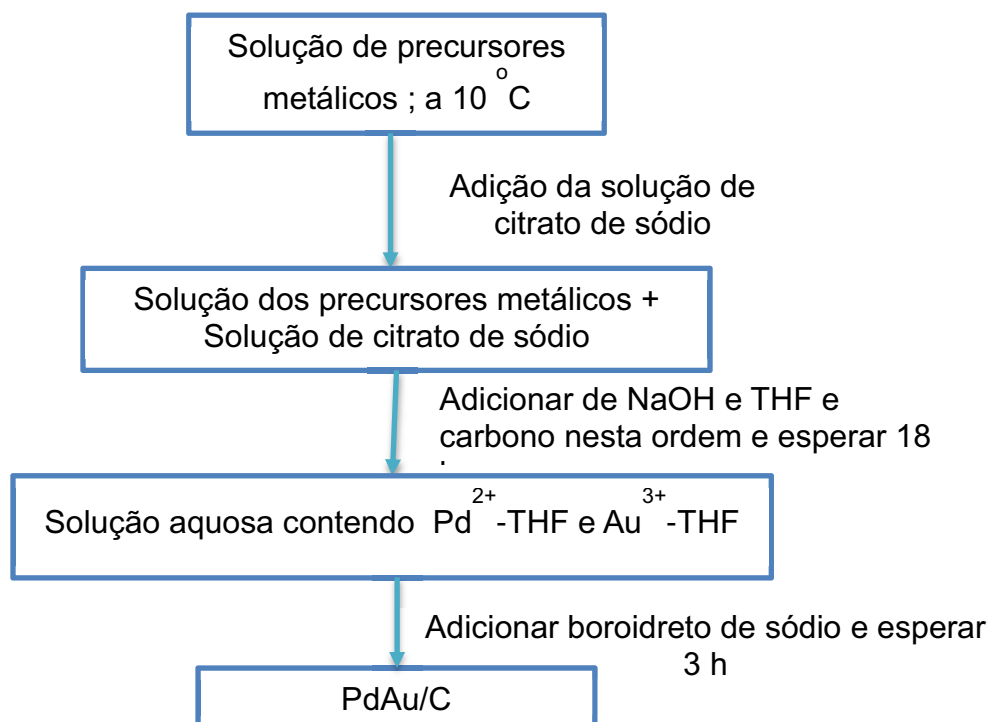
3 Material e métodos

3.1 Síntese de nanocatalisadores

A síntese de nanocatalisadores foi realizada segundo o procedimento descrito por Qin et al³¹, utilizando citrato como agente que controla o crescimento das partículas, borohidreto de sódio (NaBH_4), como agente redutor e tetraidrofurano (THF), com a finalidade de provocar a redução dos íons Pd^{2+} e Au^{3+} na mesma velocidade.

Em um recipiente encamisado (para controle de temperatura), foram adicionados: solução aquosa dos metais em quantidade dependendo da composição, 10 mL de água, solução aquosa de citrato de sódio, solução de NaOH para acertar o pH a 5,5, 10 mL de THF e carbono (Vulcan XC – 72 Cabot), nesta ordem. A mistura foi mantida a 10 °C, pois o reagente THF é volátil, e mantida sob agitação magnética por 18 horas. Após esse tempo, foi adicionada solução aquosa resfriada à 0 °C do redutor NaBH_4 (borohidreto de sódio). O sistema foi mantido sob agitação magnética por mais 3 horas. Na sequência, o material sintetizado foi filtrado e lavado com água Milli-Q, pois os reagentes utilizados na síntese são todos solúveis em água. Depois da lavagem, o catalisador foi seco em estufa a 80 °C por 2 horas. A Figura 6 ilustra o fluxograma da síntese realizada.

Figura 6 - Fluxograma da síntese realizada.



Os materiais foram preparados na proporção 80 % de carbono e 20 % de metal em massa.

3.2 Preparo da suspensão

Na realização das medidas eletroquímicas, utilizou-se o catalisador na forma de camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo (5 mm de diâmetro). Para isso, foi utilizada uma suspensão contendo o catalisador, álcool isopropílico e uma solução de náfon[®] (Aldrich, 5% em massa). A suspensão foi deixada em banho ultrassônico por 20 minutos antes de ser utilizada. Para preparação da camada ultrafina, 10 µL da suspensão foram colocados sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, deixando-se evaporar o solvente. Este procedimento garantiu que 28 µg de metais estivessem presentes por centímetro quadrado de área geométrica do eletrodo e permitiu ainda a dispersão homogênea do material. A Figura 7 ilustra a configuração da camada ultrafina sobre o eletrodo.

Figura 7 - Eletrodo de trabalho com a camada ultrafina de catalisador.



3.3 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato da marca Autolab modelo 128N.

Como eletrodo de referência, utilizou-se o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), preparado com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte e, como contra-eletrodo, um fio de Pt platinizada.

O eletrólito utilizado foi KOH (Aldrich 99,99%) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração dos álcoois utilizados foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os voltamogramas realizados foram obtidos em uma faixa de potencial entre 50 mV e 100 mV.

As curvas cronoamperométricas foram obtidas no potencial de 0,5 V.

3.4 Determinação da área eletroquimicamente ativa de Pd

Para cálculo da área, foi utilizada a técnica de oxidação de uma monocamada de cobre. O procedimento consiste em depositar esta monocamada sobre a superfície do material aplicando um potencial durante 10 minutos e, posteriormente, realizar uma varredura de potencial para oxidá-la. A área é calculada integrando-se a área do pico de oxidação da monocamada. Essa área é dividida pela velocidade de varredura (devem estar na mesma unidade V com V ou mV com mV), onde é obtida a carga envolvida no processo. Na literatura, verifica-se que a carga para

1 cm² equivale a 420 µC e, devido a isso, é possível encontrar a área do material estudado.

Experimentos foram realizados para determinar em qual potencial forma-se uma monocamada, fato este que será desenvolvido na seção de resultados e discussão. O experimento foi realizado utilizando CuSO₄ 5 H₂O na concentração de 0,001 mol L⁻¹, dissolvidos em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Outro método foi utilizado para determinação da área eletroquimicamente ativa de paládio. Este método consiste na integração da carga do pico de redução da monocamada de óxidos de paládio de uma voltametria realizada apenas em eletrólito suporte, neste caso KOH 0,5 mol L⁻¹ ³⁵. O processo para encontrar a área é o mesmo descrito para oxidação da monocamada de cobre, através da divisão pela velocidade de varredura encontrando a carga envolvida no processo.

Para descobrir em que potencial se forma a monocamada de óxidos de paládio no material estudado, foram obtidos vários voltamogramas, partindo-se de 0,4 V e variando-se o potencial final de 0,8 V até 1,85 V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. O potencial utilizado será analisado na seção de resultados e discussão.

3.5 Oxidação de uma monocamada de CO

Esta medida foi realizada com o objetivo de estudar a oxidação da molécula de CO sobre os catalisadores preparados, pois esta molécula é um intermediário da reação de oxidação de metanol, um dos álcoois estudados nesse trabalho, e talvez possa fornecer algumas informações sobre as vias de oxidação do álcool.

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos e eletrólito KOH 0,5 mol L⁻¹.

Foi aplicado inicialmente um potencial de 0,3 V vs ERH e depois borbulhou-se CO na solução por 10 minutos. Após esse tempo, o fluxo de CO foi interrompido e argônio foi borbulhado na solução durante 20 minutos. Em seguida, iniciou-se a varredura de potencial, a 10 mV s⁻¹, entre 0,1 V e 1,1 V, observando-se um pico de oxidação do CO adsorvido anteriormente.

3.6 Medidas espectro-eletroquímicas de FTIR *in situ*

Para os experimentos espectro-eletroquímicos, a mesma suspensão que foi depositada sobre o eletrodo de carbono vítreo para as medidas eletroquímicas foi depositada sobre um eletrodo de ouro polido, porém apenas 4 μL desta suspensão.

O eletrodo de disco de ouro polido foi escolhido por apresentar uma superfície refletora, necessária para a realização do experimento, e ouro na forma *bulk*, não apresenta grande atividade que possa interferir nos resultados das medidas. Além disso, por estar encoberto pela fina camada de catalisador a atividade de ouro é atenuada.

Como eletrodo de referência foi utilizado Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) e, como contra-eletrodo um anel de ouro. O eletrólito suporte utilizado foi KOH (Aldrich 99,99%) 0,5 mol L⁻¹. A concentração do álcool foi de 0,5 mol L⁻¹. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de IR Nicolet 6700, equipado com detector MCT (Telureto de cádmio e mercúrio) resfriado com nitrogênio líquido. Foi utilizada uma janela plana de ZnSe para os experimentos com etanol e uma janela plana de CaF₂ para os experimentos com metanol.

As áreas das bandas obtidas foram calculadas com auxílio do *software OMNIC* (versão 6.0).

3.7 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos com comprimento de onda da radiação de 1,5406 Å (K α do Cu) com velocidade de varredura de 1° min⁻¹.

O tamanho médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde d é o tamanho médio de cristalito (considerando partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico a meia altura e θ_B é o ângulo do pico em radianos. O pico utilizado para este cálculo foi o do plano 220 (localizado entre 60 e 70 2 θ) por apresentar pouca interferência por parte do carbono.

O parâmetro de rede foi calculado usando a Lei de Vegard:

$$a = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\sin \theta_B} \quad (\text{Equação 5})$$

3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um equipamento FEI TECNAI G² F20 HRTEM foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (MET). No mesmo equipamento foram feitas as análises de EDX.

Para a realização dos experimentos, preparou-se, primeiramente, uma suspensão do catalisador em etanol homogeneizada em banho ultrassônico por 3 minutos. Para depositar a amostra sobre a grade de microscopia, esta foi mergulhada na suspensão e deixada secar em temperatura ambiente.

Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram construídos com o auxílio do *software image tool* e o tamanho médio de partícula foi estimado pelo máximo de uma curva gaussiana ajustada ao histograma de distribuição de tamanho.

3.9 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Os experimentos de XAS foram realizados na linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram realizadas com energias em torno da borda L3 do Pd (3171 eV). Com esses experimentos pretendeu-se investigar a estrutura eletrônica do paládio.

Os espectros foram normalizados com auxílio do *software Athena* (0.9.20), porém não foi possível realizar a integração pelo método de Shukla³⁶, que consiste em integrar a curva Lorentziana sobreposta uma curva arco tangente, pois o salto da borda M3 do ouro interfere no salto da borda L3 do paládio. Será feita, dessa forma, uma análise quali-quantitativa, na qual se considera a altura do salto. O material com a altura do salto maior indica um esvaziamento da banda 4d do paládio.

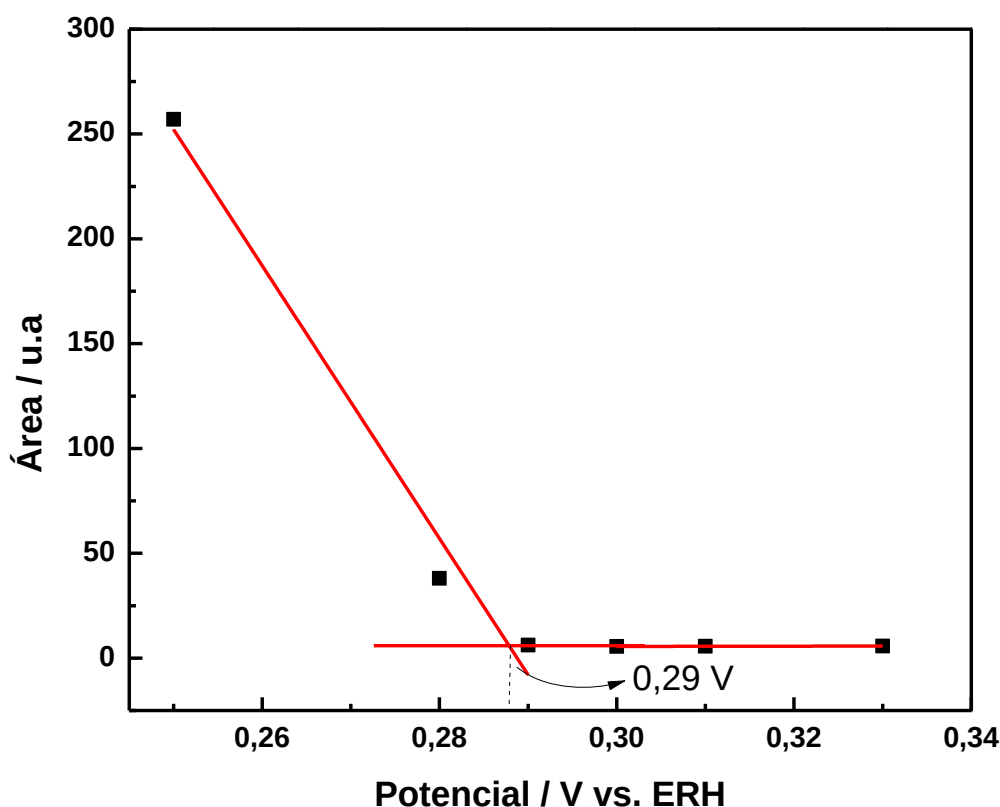
4 Resultados e Discussões

4.1 Determinação da área eletroquimicamente ativa de paládio por oxidação de uma monocamada de cobre

Em potenciais mais baixos, há a formação de multicamadas de cobre e, por isso, observa-se uma grande área, a qual tende a diminuir com o aumento do potencial. Em um determinado potencial, essa área não diminui mais, e a partir disso, encontra-se o potencial de formação de monocamada (Figura 8).

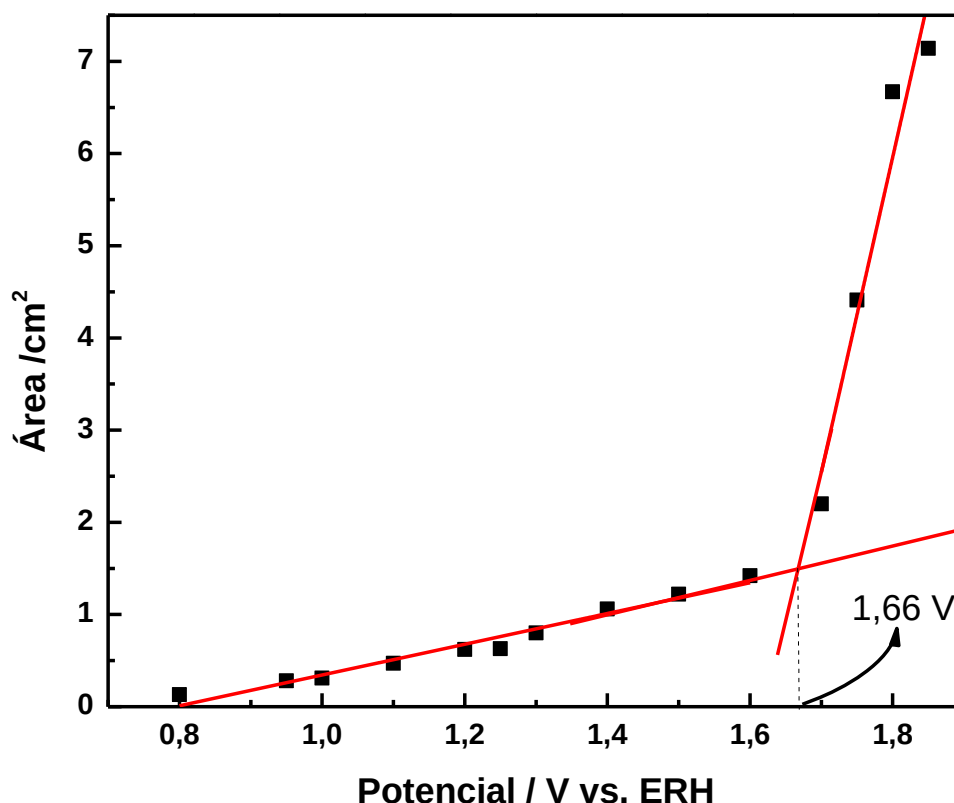
Encontrou-se um valor de potencial de 0,29 V, que foi mantido fixo por 10 minutos. Considerou-se uma carga de 420 μC por centímetro quadrado na integração do pico originado pela oxidação dessa monocamada³⁵.

Figura 8 - Gráfico para determinação do potencial de formação da monocamada de cobre.



Segundo a Fang et al³⁵, o potencial em que se tem um recobrimento máximo de PdO ocorre quando há mudança na inclinação na reta, como indicado na Figura 9, com a formação de outros tipos de óxidos.

Figura 9 - Gráfico para determinação do potencial de formação da monocamada de óxido de paládio.

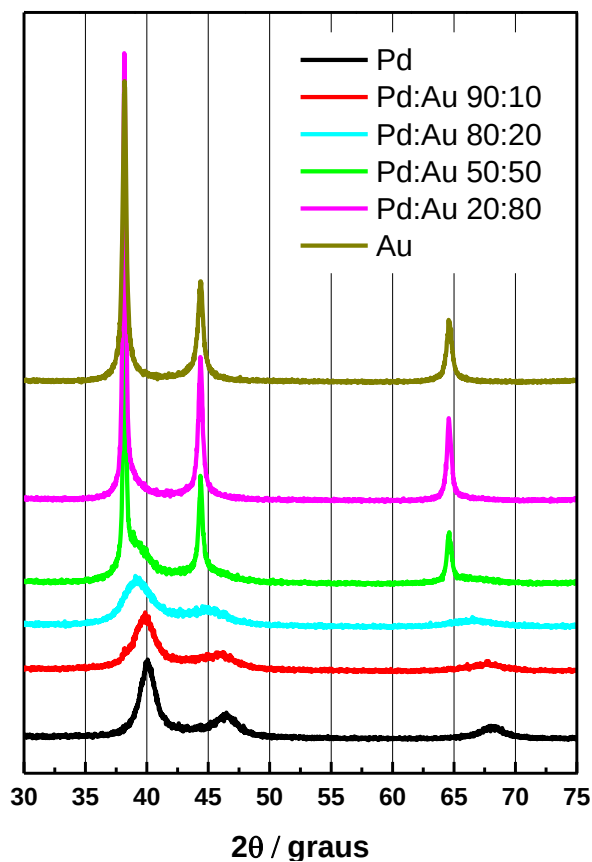


Para o material Pd/C obteve-se uma área de $1,82 \text{ cm}^2$ pelo método utilizando cobre e $1,86 \text{ cm}^2$ pelo método utilizando PdO. Optou-se por seguir com método utilizando cobre para os outros materiais.

4.2 Caracterização física

A Figura 10 mostra os Difratogramas de Raios X obtidos para os materiais de Pd, PdAu e Au suportados em carbono. Os resultados indicam que os materiais preparados possuem estrutura cúbica de face centrada (fcc) característica de paládio metálico (JCPDS – 4-0784) e ouro metálico (JCPDS 4-784). Os picos exibidos são característicos da estrutura e estão relacionados aos planos (111), (200) e (220) respectivamente nos valores de 2θ de $40,2^\circ$, $46,5^\circ$ e $68,2^\circ$.

Figura 10 - Difratomogramas de Raios X dos materiais preparados.



A Figura 11 ilustra em detalhe o pico de difração do plano 220 dos materiais de Pd/C , Pd:Au/C 90:10 e Pd:Au/C 80:20 para uma análise mais detalhada. É possível observar um deslocamento para menores valores de 2θ com o aumento da quantidade de ouro na composição. Isso indica uma incorporação de ouro na liga, e como consequência uma expansão na rede cristalina³⁷. Outra característica que indica formação de liga são os picos de formato único, sem apresentar características de sobreposição de picos, como acontece nos materiais Pd:Au/C 50:50 e PdAu/C 20:80, ilustrado na figura 12.

Figura 11 - Detalhe do pico do plano 220 dos materiais de Pd:Au com composições 90:10 e 80:20 e também Pd.

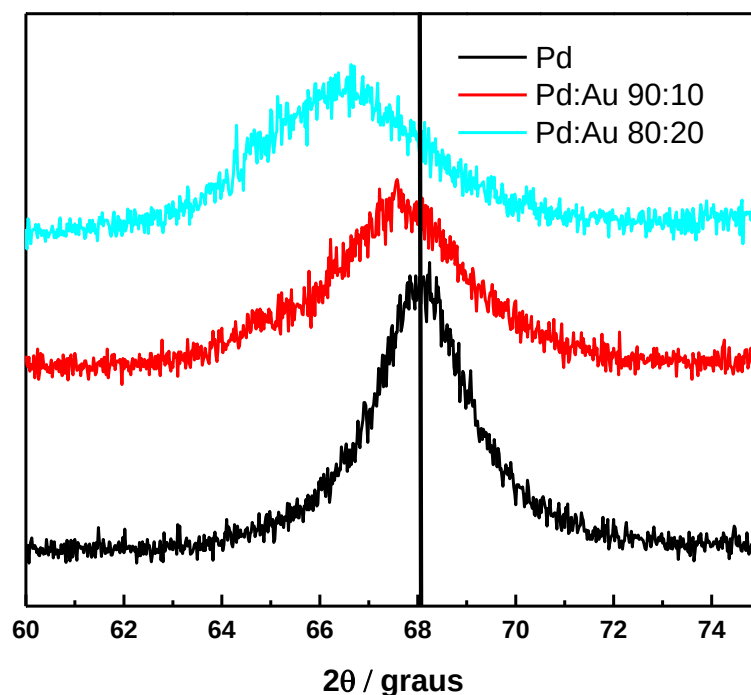
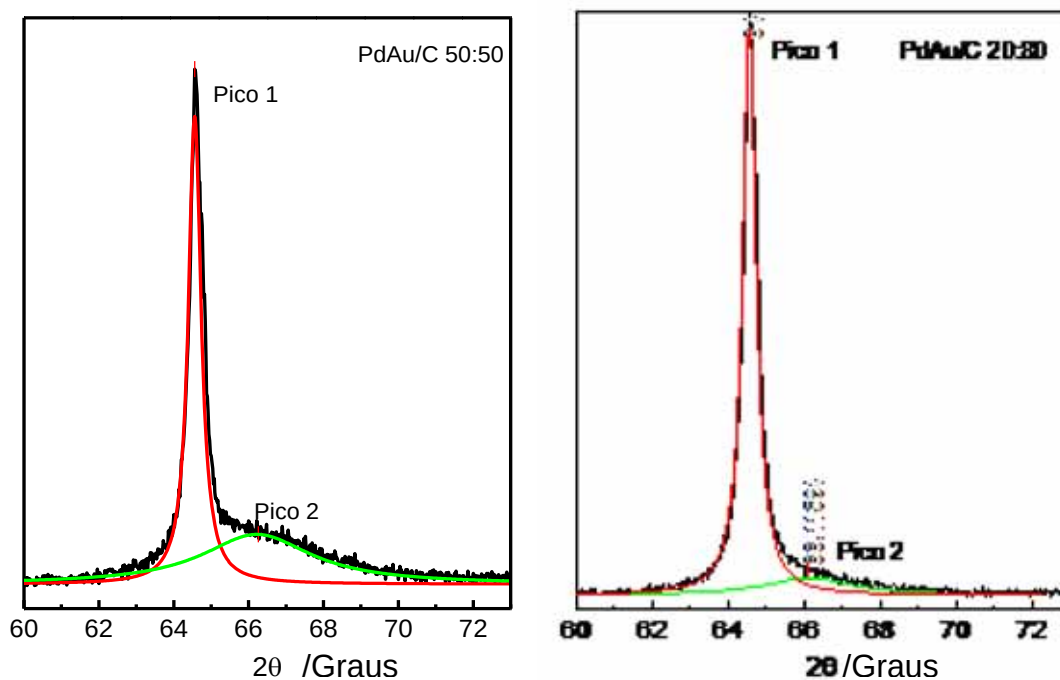


Figura 12 - Detalhe do pico do plano 220 dos materiais de Pd:Au com composições 50:50 e 20:80. Picos deconvoluídos.



Um tratamento matemático foi realizado no pico do plano 220 dos materiais Pd:Au/C 50:50 e Pd:Au/C 20:80 chamado de deconvolução dos picos, ou seja, a separação de dois picos que estão sobrepostos. Os resultados são ilustrados na

Figura 12 e, como é possível perceber, destacam-se em cada material dois picos, o pico 1 em vermelho e o pico 2 em verde. Cálculos realizados utilizando a equação de Scherrer, utilizando os parâmetros obtidos do pico 1 indicaram para ambos os materiais um tamanho médio de cristalito da ordem de 20 nm e utilizando a Lei de Vegard obteve-se um parâmetro de rede de 4,08 Å, que é o parâmetro de rede de ouro metálico puro. Os cálculos feitos com o pico 2 apresentaram tamanho médio de cristalito menor e parâmetro de rede diferente de paládio e de ouro, ou seja, indica uma fase liga. Esses resultados do pico 2, assim como cálculos feitos para todos os materiais estão apresentados na Tabela 2, que também apresenta as composições obtidas por EDX.

Tabela 2 – Parâmetros calculados a partir dos Difratogramas e composições medidas por EDX.

Catalisador	Composição EDX	Tamanho médio de cristalito / nm	Parâmetro de rede / Å
Pd/C	-	4,06	3,89
PdAu/C 90:10	94,29:5,70	2,62	3,91
PdAu/C 80:20	68,54:31,45	2,36	3,97
PdAu/C 50:50	61,79: 38,20	2,50	3,98
PdAu/C 20:80	24,21:75,58	2,32	4,03
Au/C	-	17,94	4,08

Com os dados de difratometria de raios X é possível observar que a presença do reagente THF proporcionou uma maior incorporação de ouro na rede de paládio até a composição contendo 20 % de ouro, a partir da composição com 50 % de ouro é possível observar claramente a presença de fase segregada de ouro (Figura 12).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais são apresentadas na Figura 13. Os pontos pretos são as nanopartículas obtidas e os círculos mais claros são o suporte de carbono.

De modo geral, os materiais apresentaram partículas bem dispersas no suporte de carbono, com exceção de do Pd/C, que se apresentou bastante aglomerado, impossibilitando a identificação de partículas dispersas e impossibilitando também a contagem de partículas para a construção dos histogramas.

Os histogramas de distribuição de tamanhos dessas partículas juntamente com tamanho médio e desvio padrão estão ilustrados na Figura 14.

Observa-se um aumento do tamanho médio das partículas e um alargamento na distribuição de tamanhos à medida que se aumenta o conteúdo de ouro na liga com o paládio. As imagens de Au/C não foram realizadas, porém acredita-se que seguindo a tendência dos materiais com maior quantidade de ouro, as partículas devem apresentar tamanho médio maior em relação a Pd:Au.

Figura 13 - Imagens de MET dos materiais preparados.

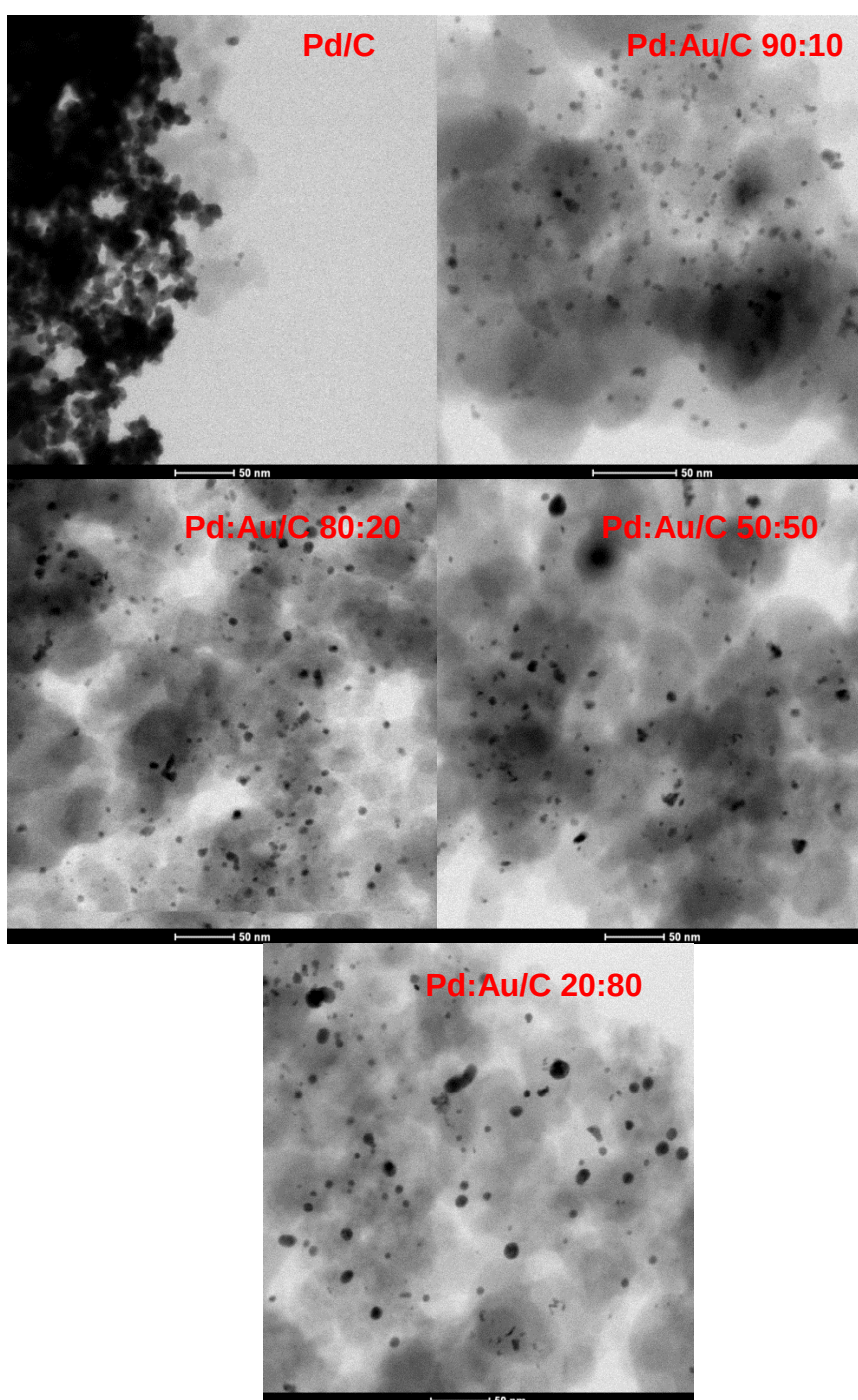
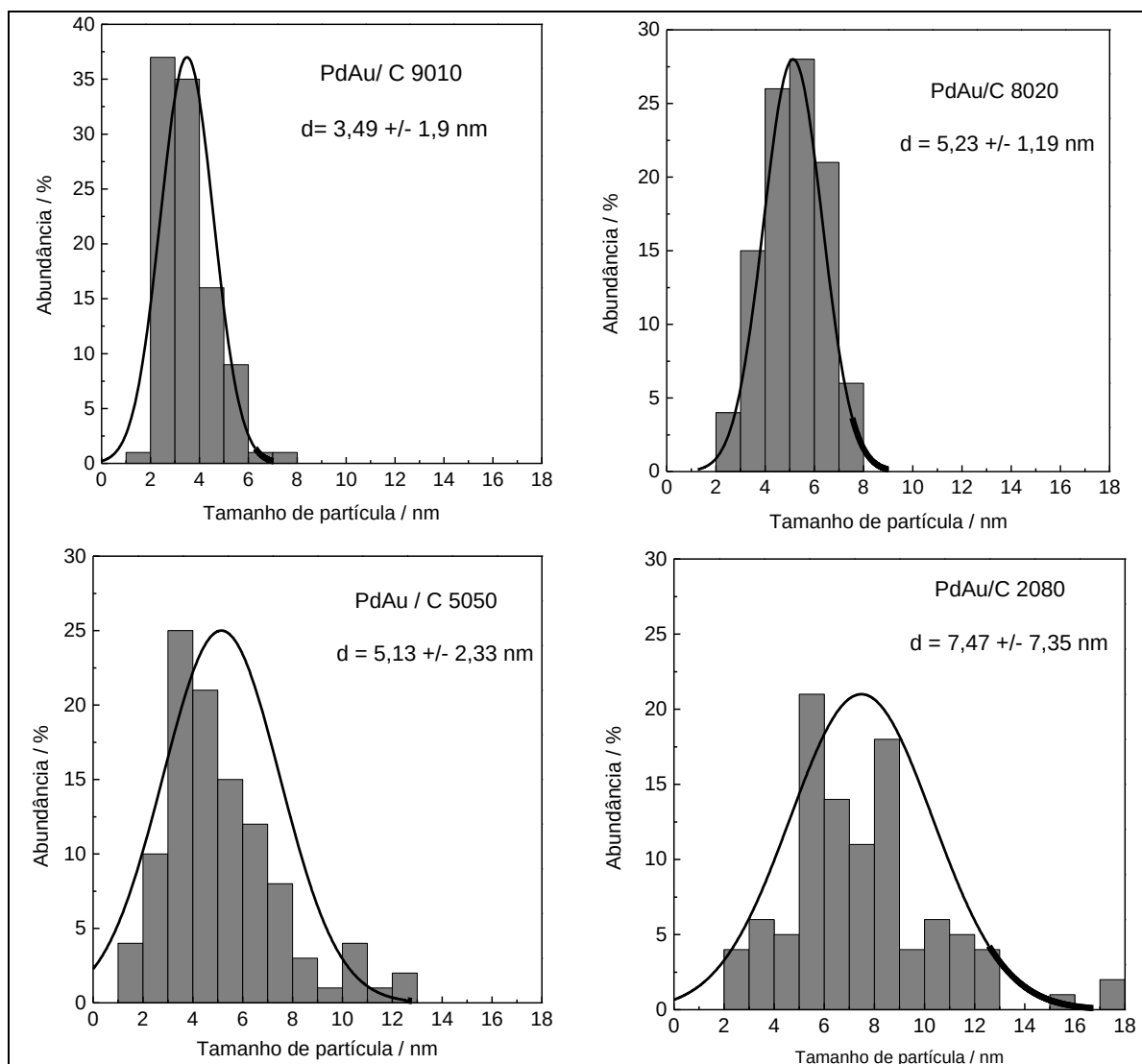


Figura 14 - Histogramas de distribuição de tamanhos das partículas. Dados obtidos a partir das imagens apresentadas na Figura 13.



A Figura 15 mostra os espectros de absorção de raios X coletados para os materiais Pd/C, Pd:Au/C 90:10, Pd:Au/C 80:20 e Pd:Au/C 50:50. A Figura 16 mostra a altura do salto de absorção de raios x dos materiais.

De maneira geral, foi possível obter catalisadores com diferentes condições de preenchimento da banda 4d do Pd. O Material Pd:Au/C 90:10 apresentou a maior altura da linha do salto, por isso, acredita-se que esse material apresenta maior vacância de elétrons na banda 4d do paládio.

Figura 15 - Comparação dos espectros de absorção de raios X normalizados obtidos para os catalisadores estudados. Borda L3 do Pd.

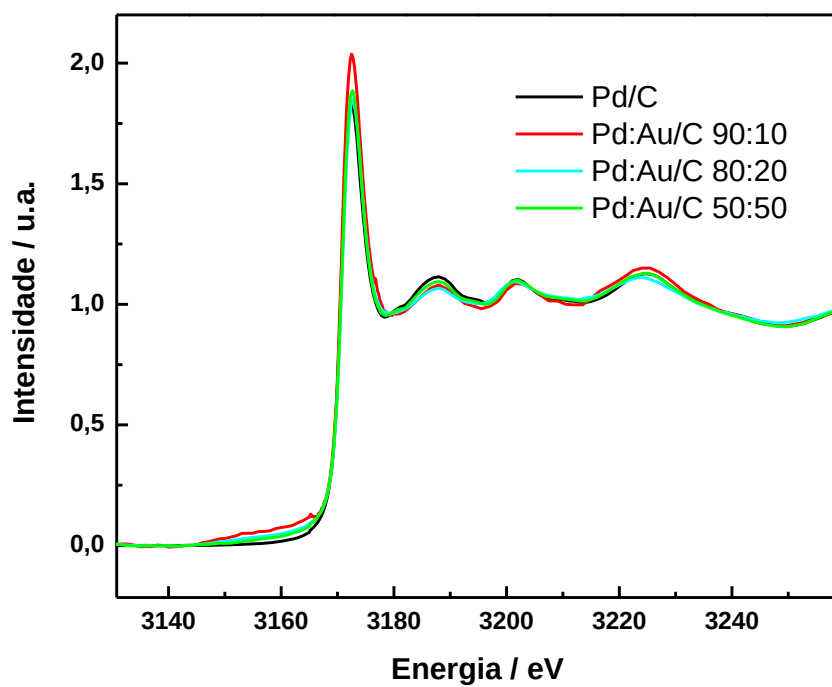
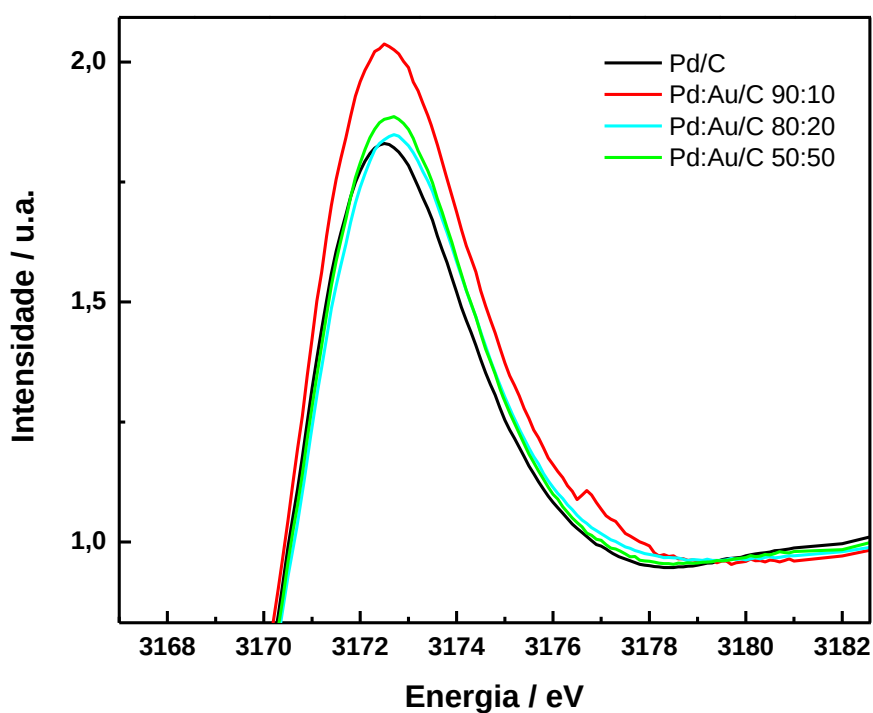


Figura 16 – Detalhe da linha absorção do salto.



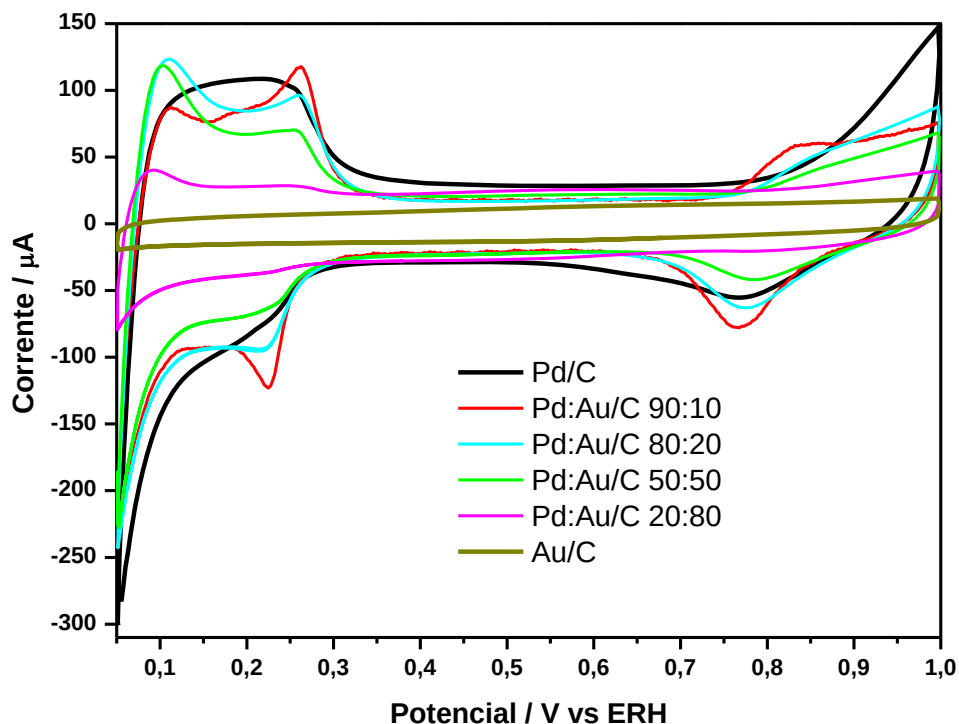
4.3 Voltametria cíclica em eletrólito suporte

Na Figura 17, são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Observa-se o perfil característico de materiais que contém paládio nanoparticulado suportado em carbono³⁸. Porém, este perfil não é observado para o material Pd/C, pois acredita-se que seja devido ao fato das partículas apresentarem uma certa aglomeração, observado nas imagens de MET, o que impossibilita a definição dos picos característicos, como verificado nos materiais mais dispersos.

A região de início de varredura até o potencial de 0,3 V compreende a região de dessorção e adsorção de hidrogênio. Porém, em paládio pode ocorrer também absorção de hidrogênio, levando à formação de hidretos e modificação da estrutura da rede cristalina de paládio³⁹. A região entre 0,3 V e 0,7 V é denominada de região de dupla camada elétrica, onde não ocorrem processos faradáicos⁴⁰.

O material Au/C não apresenta região de adsorção ou absorção de hidrogênio e apresenta região de formação de óxidos apenas em potenciais acima de 1,4 V.

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

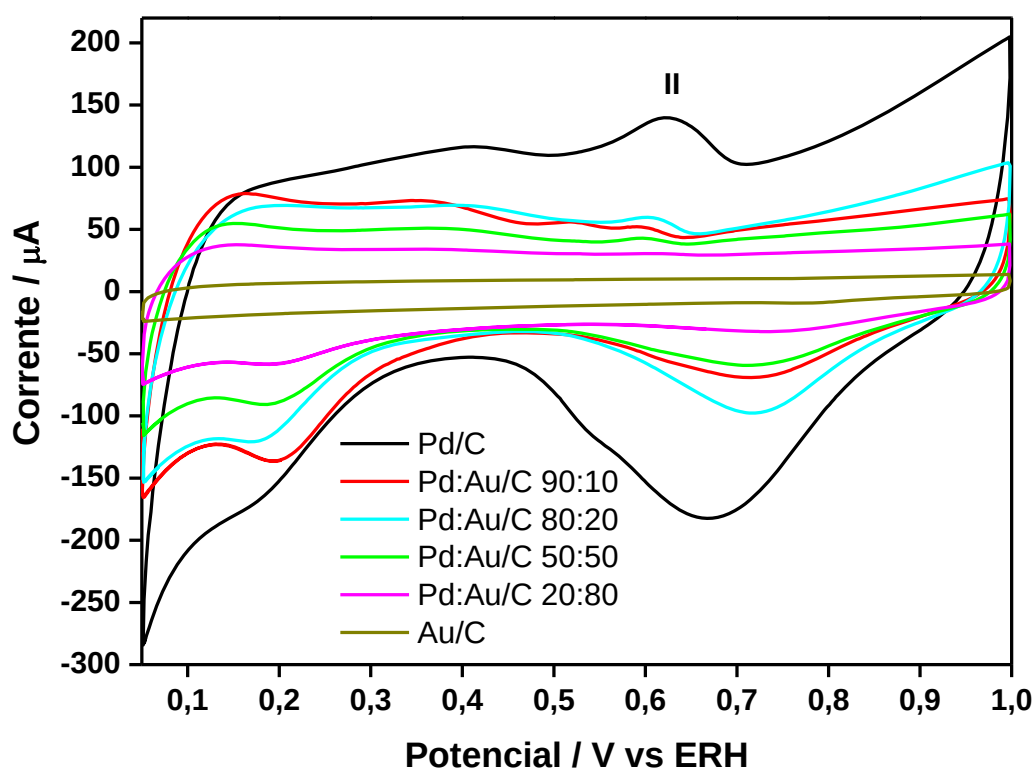


A Figura 18 mostra os voltamogramas cíclicos dos catalisadores em meio de KOH 0,5 mol L^{-1} . A região entre 0,05 V e 0,4 V está relacionada com a oxidação do

hidrogênio adsorvido e absorvido, porém mostra-se menos intensa com relação ao que é encontrado na literatura⁴². O pico indicado na Figura 18 como II, é observado na literatura⁴², que pode ser atribuído à adsorção das espécies OH^- apenas sobre os sítios de paládio, pois observa-se que nos materiais contendo ouro esse pico diminui de intensidade.

Em potenciais acima de 0,6 V ocorre a formação de uma camada de óxidos de Pd^{2+} , os quais são reduzidos na varredura no sentido negativo de potencial.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em meio KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



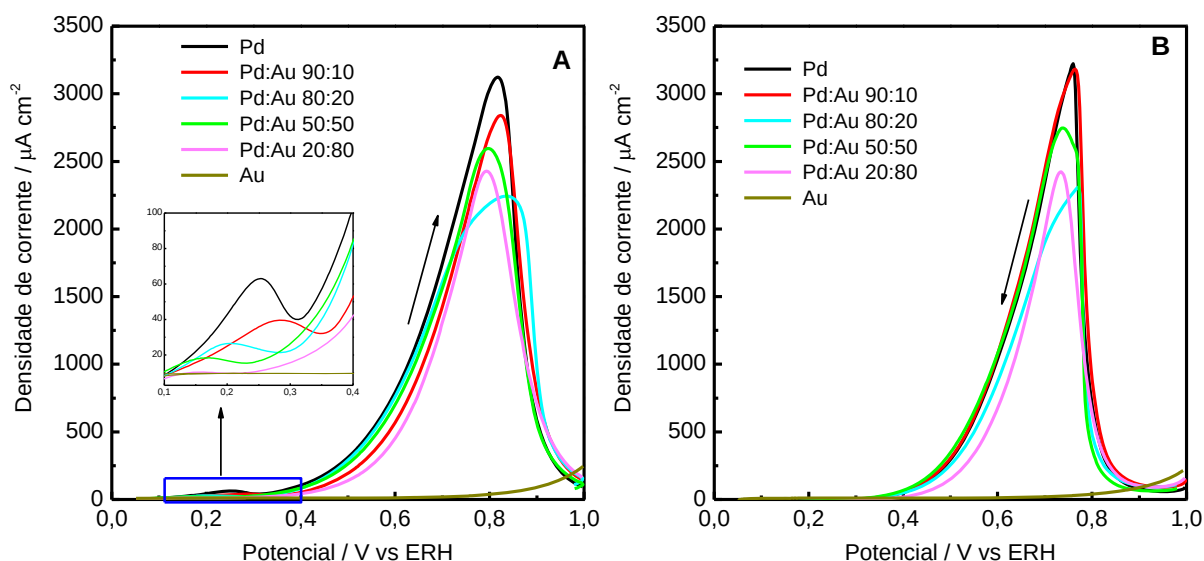
4.4 Resultados para eletro-oxidação de etanol

A Figura 19 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com os materiais em presença de etanol. Para uma melhor visualização, as varreduras no sentido positivo e negativo foram separadas em Figura 19A e 19B, respectivamente. A região em destaque na Figura 19A mostra o pico de adsorção oxidativa da molécula de etanol, o qual se apresenta mais intenso em Pd/C e, na medida em que vai diminuindo a quantidade de paládio, diminui também a intensidade do referido pico, levando a concluir que esse processo ocorre apenas sobre paládio.

Um parâmetro bastante utilizado na análise de voltamogramas é o potencial em que se inicia a oxidação. Pode-se observar que a maioria dos materiais possui esse potencial muito próximo, com exceção da composição Pd:Au/C 90:10 e Pd:Au/C 20:80 que apresentam esse potencial deslocado para valores minimamente maiores. Este comportamento também é observado no trabalho de Qin et al⁴³, no qual os potenciais de início da oxidação de etanol com materiais de Pd e de PdAu se apresentaram muito próximos. Qin et al propuseram que a etapa determinante da reação de oxidação de etanol sobre superfície de paládio é a oxidação da espécie acetal a acetato e, que esta etapa ocorre com o auxílio de espécies OH⁻ adsorvidas nos sítios de paládio. Entretanto, ressaltam que o excesso dessas espécies pode competir com as moléculas de etanol e prejudicar no andamento da reação.

Analisando ainda os voltamogramas obtidos, observa-se que, na faixa de potencial estudada, o Au/C não apresentou atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol. Isso pode ser devido à dificuldade da adsorção da molécula de etanol sobre a superfície de ouro puro⁴⁴.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos, a 20 mV s^{-1} , da oxidação de etanol sobre os catalisadores preparados. (A) varredura no sentido positivo de potencial; detalhe: região do pico de adsorção oxidativa da molécula orgânica. (B) varredura no sentido negativo de potencial. Solução: etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Na Figura 20 é apresentada em destaque a região dos VCs até 0,7 V (início da oxidação de etanol) para os catalisadores Pd/C, Pd:Au/C 90:10, Pd:Au/C 80:20. Observa-se que durante a primeira varredura de potencial, o catalisador Pd:Au/C 90:10 apresenta menores densidades de corrente em comparação com os outros dois materiais. Entretanto, o mesmo não é observado durante a segunda varredura, sugerindo que o envenenamento da superfície do catalisador Pd:Au/C 90:10 é menor. Pode ser, então, uma indicação de que uma pequena quantidade de ouro adicionado ao paládio proporcione mudanças tais que tornem a superfície mais resistente ao envenenamento catalítico ocasionado pela presença de espécies fortemente adsorvidas.

Para melhor avaliação da atividade catalítica, são apresentadas na Figura 21 as curvas cronoamperométricas obtidas para a oxidação de etanol em 0,5 V. Na Figura 21A são apresentadas as curvas completas, ou seja, para todo o tempo medido (1 hora), e na Figura 21B, está em destaque o início da oxidação (até 100 s após a aplicação do potencial). As curvas cronoamperométricas realizadas com o material Au/C não estão apresentadas na Figura, pois obteve-se corrente de oxidação muito baixa, próximas a zero.

Figura 20 – Destaque da região de baixos potenciais do primeiro e segundo ciclos voltamétricos obtidos para os materiais Pd, PdAu 90:10 e PdAu 80:20, como indicado.

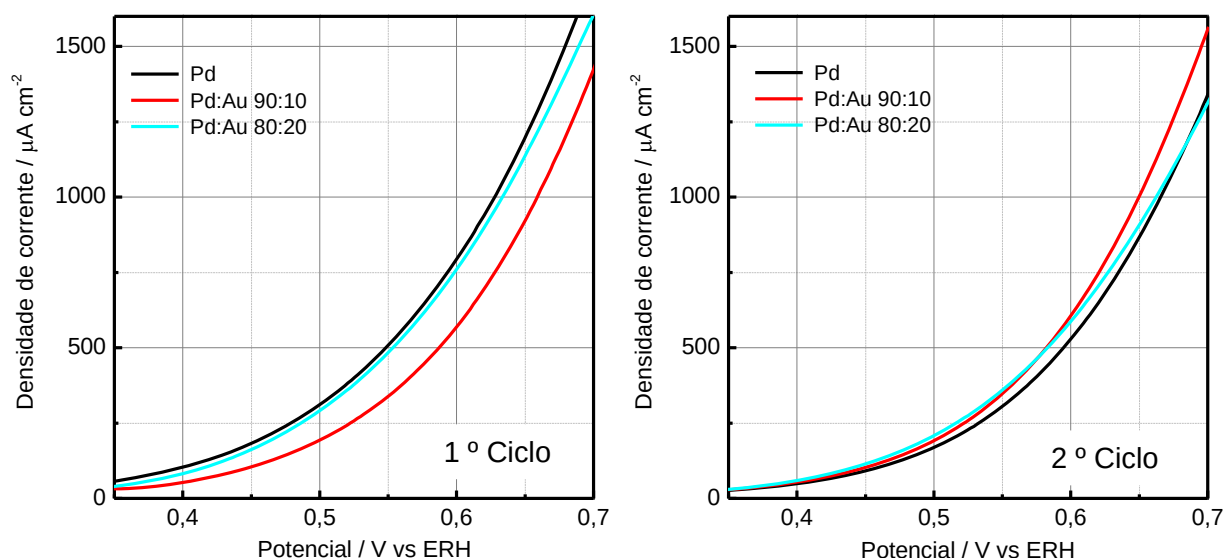
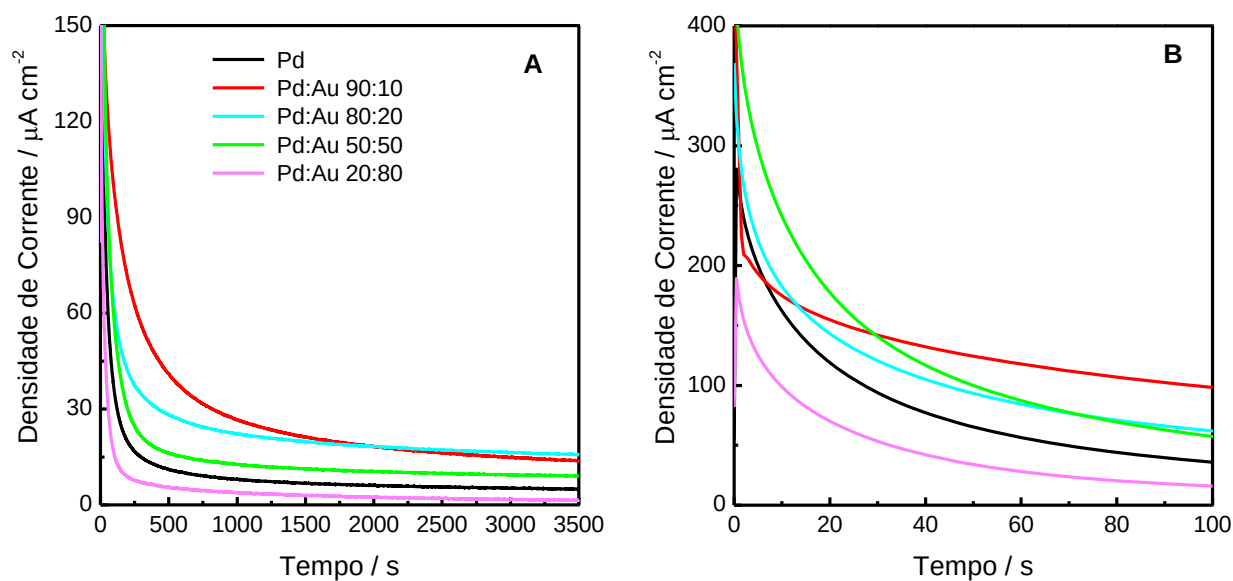
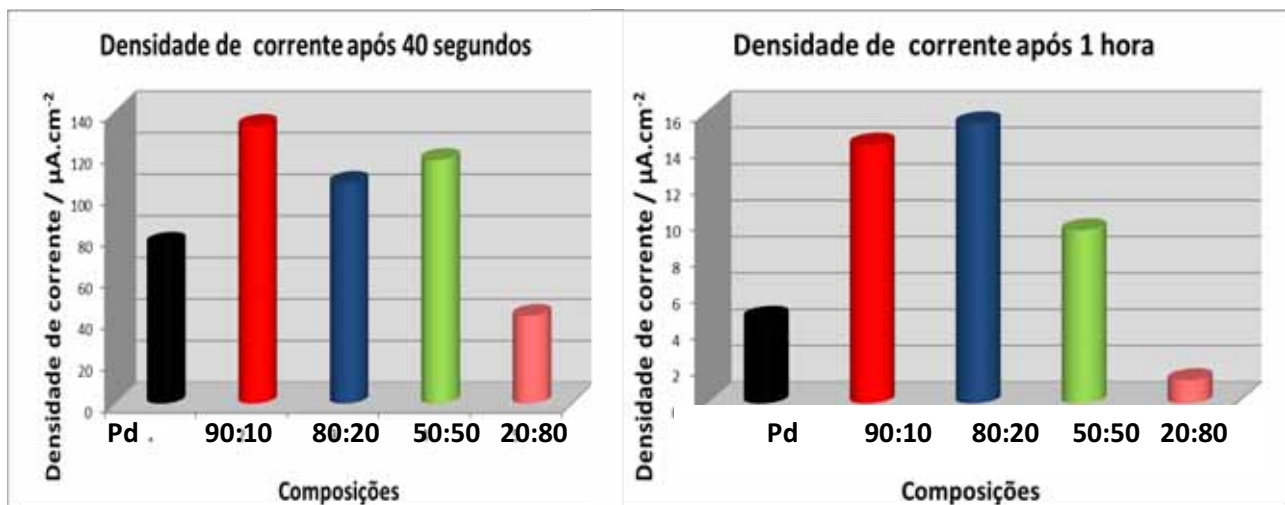


Figura 21 - Curvas cronoamperométricas em meio de KOH 0,5 mol L⁻¹ na presença de etanol em concentração 0,5 mol L⁻¹. (A) 1 hora de experimento. (B) 1,5 minutos de experimento.



Para uma melhor visualização dos resultados obtidos nas curvas cronoamperométricas na Figura 22 estão apresentadas as densidades de corrente medidas com os materiais após 40 s e após 1 h de reação em um gráfico de barras, mostrando a tendência obtida, onde os materiais Pd:Au/C 90:10 e Pd:Au/C 80:20 apresentaram maior densidade de corrente.

Figura 22 – Densidades de corrente após 40 segundos e após 1 hora, medidas nas curvas apresentadas na figura 19.



Observa-se que os materiais contendo uma pequena quantidade de ouro juntamente com o paládio apresentam maior resistência ao envenenamento catalítico. A queda na densidade de corrente da oxidação com os materiais de Pd:Au/C 90:10 e 80:20 é mais lenta em relação ao Pd puro ou aos materiais que apresentam maiores quantidades de ouro.

Os resultados de voltametria cíclica apresentados anteriormente levaram à mesma conclusão, pois a queda na densidade de corrente durante a segunda varredura de potencial foi menor com o material de Pd:Au 90:10 do que com os outros materiais. Isso mostra que a presença de Au em pequenas quantidades junto com o Pd, confere ao catalisador maior resistência ao envenenamento por espécies adsorvidas.

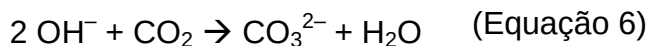
A composição de Pd:Au 20:80 apresentou as menores densidades de corrente em todo intervalo medido. Isso se deve à pequena quantidade de sítios disponíveis para a adsorção dissociativa da molécula de álcool, a qual, provavelmente, ocorre apenas sobre Pd.

Os dados eletroquímicos, portanto, demonstram um efeito sinérgico entre os dois metais, no sentido de aumentar os valores de densidade de corrente para oxidação do etanol. Entretanto, esses dados não fornecem informações acerca de que produtos estão sendo formados durante a reação. Para isso, foram realizados também experimentos de espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção *in situ*, técnica essa que permite observar os produtos formados em função do

potencial aplicado. Optou-se realizar as medidas espectro-eletroquímicas com Pd/C e com os materiais que apresentaram maior densidade de corrente e menor densidade de corrente.

A Figura 23 apresenta os espectros coletados em diferentes potenciais durante a oxidação do etanol sobre os materiais estudados. As principais bandas observadas foram de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) estiramento C=O. Essas duas bandas principais foram observadas também em outros trabalhos que investigaram a oxidação de etanol sobre paládio^{25, 26}. As duas bandas positivas (para cima) em 1085 e 1045 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O da molécula de etanol e indicam o consumo do álcool durante a reação²⁶. As bandas em 1348 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} , com menor intensidade, também são atribuídas a acetato²⁶.

Não foi observada banda relacionada ao estiramento C-O da molécula CO (em torno de 2030 cm^{-1}) em nenhum dos espectros coletados. Também não foi observada banda de CO_2 em 2342 cm^{-1} , que indicaria a oxidação completa da molécula de etanol. Em meio alcalino, o CO_2 pode estar na forma de carbonato, devido à reação¹⁹:



A banda relativa ao estiramento simétrico do carbonato está localizada em torno de 1410 cm^{-1} e, portanto, caso estivesse presente, estaria sobreposta com as bandas de acetato. Para verificar isso, foi realizada a integração dessas bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) nos potenciais de 600 mV a 1000 mV e obtido um valor de área. Foi calculada a razão entre a área dessas duas bandas, que para todas as composições apresentou-se constante com o avanço do potenciais, com um pequeno desvio entre elas. Se a banda de carbonato estivesse presente esse desvio não seria pequeno e a razão não seria constante. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6:

Tabela 3 – Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd/C.

Pd/C			
Potencial / mV	Banda em 1417 cm^{-1}	Banda em 1550 cm^{-1}	Razão
600	1,7	1,9	0,9
700	7,5	7,7	0,9
800	19,7	21,2	0,9
900	43,6	50,1	0,9
1000	82,9	99,5	0,8
Desvio padrão da razão entre as áreas das bandas:			0,04

Tabela 4 – Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd:Au/C 90:10.

Pd:Au/C 90:10			
Potencial / mV	Banda em 1417 cm^{-1}	Banda em 1550 cm^{-1}	Razão
600	9,8	21,1	0,5
700	34,6	67,2	0,5
800	77,2	153,4	0,5
900	113,5	225,1	0,5
1000	120,9	245,6	0,5
Desvio padrão da razão entre as áreas das bandas:			0

Tabela 5 – Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd:Au/C 80:20.

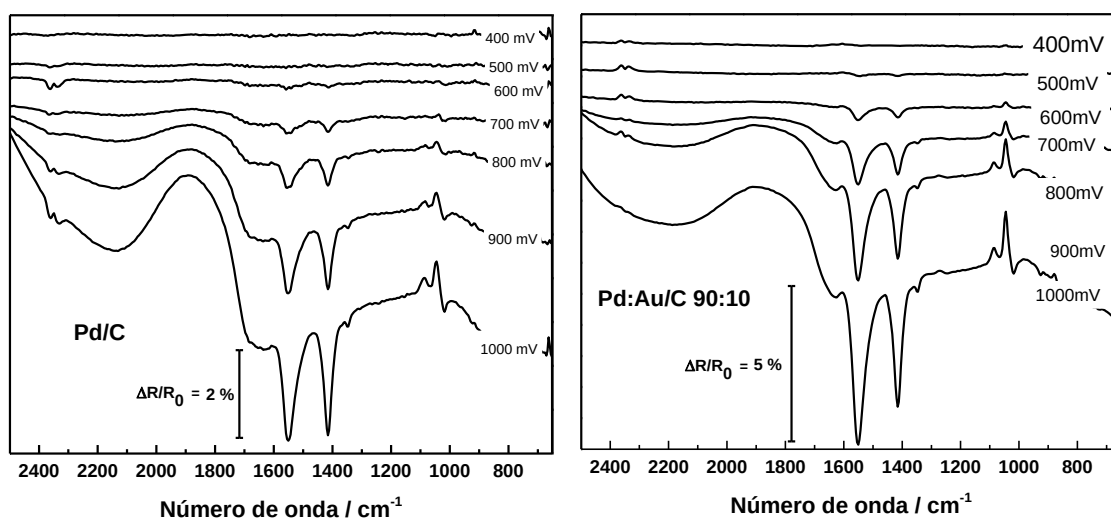
Pd:Au/C 80:20			
Potencial / mV	Banda em 1417 cm^{-1}	Banda em 1550 cm^{-1}	Razão
600	5,2	11,9	0,4
700	22,1	49,9	0,4
800	59,7	120,3	0,5
900	102,4	200,9	0,5
1000	134,7	262,9	0,4
Desvio padrão da razão entre as áreas das bandas:			0,05

Tabela 6 – Razão entre as áreas das bandas de acetato (1417 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}) para a composição Pd:Au/C 20:80.

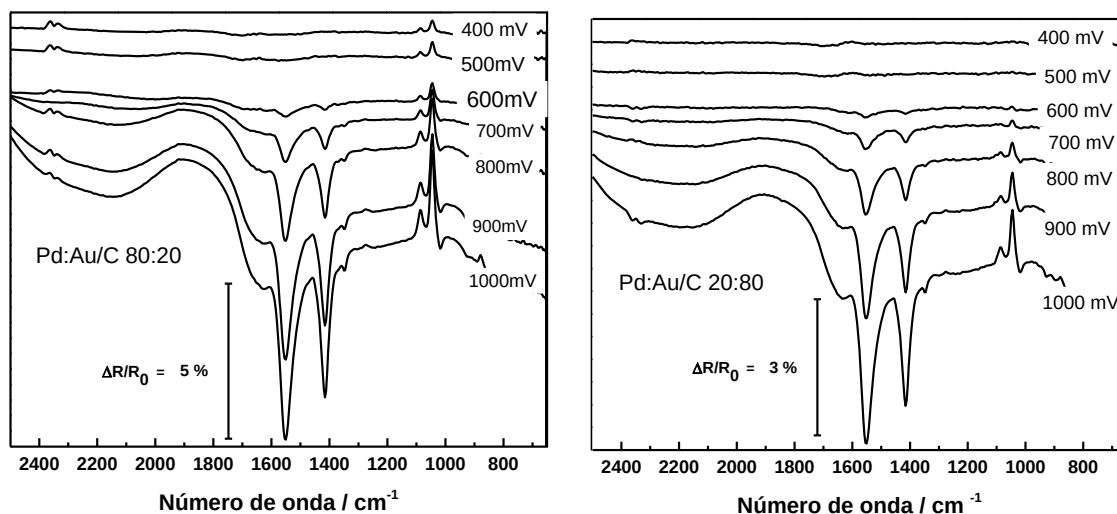
Pd:Au/C 20:80			
Potencial / mV	Banda em 1417 cm^{-1}	Banda em 1550 cm^{-1}	Razão
600	2,5	4,2	0,6
700	8,7	18,8	0,5
800	24,6	52,1	0,5
900	49,6	102,7	0,5
1000	83,4	167,5	0,5
Desvio padrão da razão entre as áreas das bandas:			0,04

Portanto, pode-se dizer que o único produto detectado com a técnica de FTIR *in situ* foi o acetato. As bandas duplas observadas na região de bandas de CO_2 são atribuídas a interferência de CO_2 atmosférico.

Figura 23 – Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais durante a oxidação de etanol sobre os catalisadores estudados. Condições: Solução KOH $0,5\text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$; espectro de referência em $0,05\text{ V}$; número de interferogramas coletados: 100.



(Continuação Figura 23)



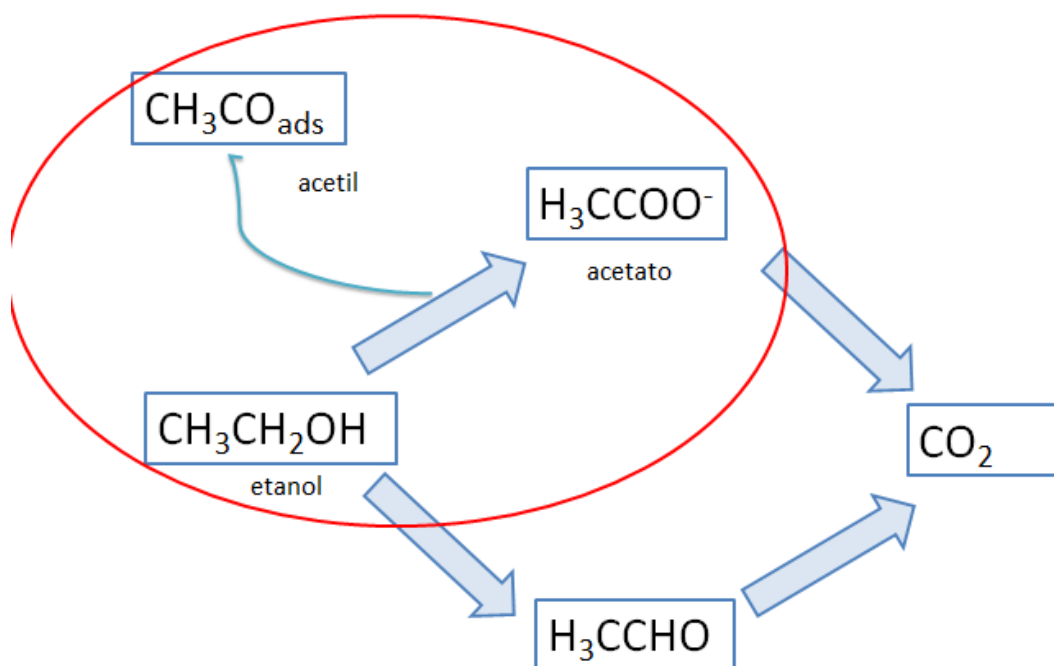
O efeito de melhora eletrocatalítica ocasionado pela adição do ouro ao paládio é atribuído por alguns autores a uma modificação nas propriedades eletrônicas do Pd ^{45,46}.

Em trabalho realizado por Godoi et al ⁴⁷ com catalisadores base de platina é discutido que de maneira geral o esvaziamento da banda 5d da platina atua de forma a favorecer o enfraquecimento da ligação entre espécies adsorvidas e sítios do metal. Porém, é necessário ressaltar que não é apenas um efeito o responsável pela melhora da atividade catalítica, como por exemplo, em materiais contendo platina e rutênio observa-se também a importância da presença de um sítio de Ru perto de um sítio de Pt para que este sítio de Ru forneça espécies oxigenadas em baixos potenciais facilitando a oxidação de espécies adsorvidas nos sítios de platina.

No presente trabalho os resultados de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), apresentados anteriormente, apontaram que o material Pd:Au/C 90:10 apresentou uma maior vacância de elétrons na banda 4d do paládio. Este material também apresentou os melhores resultados em termos de densidade de corrente, medidas por cronoamperometria. Como o ouro tem pouca capacidade de formar espécies oxigenadas em baixos potenciais, acredita-se então que o efeito eletrônico tem uma grande influência nos catalisadores de PdAu. Em outros trabalhos de materiais de PdAu ^{45,46}, afirma-se que esse efeito provoca um aumento da adsorção de OH^- nos sítios de paládio, o que aumentaria a capacidade de oxidação de moléculas fortemente adsorvidas. Como já dito anteriormente, em etanol o

intermediário fortemente adsorvido é o acetil, portanto, pode se dizer que a adição de ouro atua na etapa determinante de remoção dessa espécie acetil, formando acetato, como destacado na Figura 24.

Figura 24 - Ponto da via de oxidação de etanol afetada com a adição de ouro.



4.5 Resultados para eletro-oxidação de metanol

Na Figura 25 estão ilustradas as varreduras no sentido positivo de potencial dos voltamogramas cíclicos (primeiro e segundo ciclos) obtidos para a oxidação de metanol sobre os catalisadores preparados. Os voltamogramas apresentam característica que estão de acordo com observações da literatura ⁴⁸.

O início da oxidação do metanol sobre o material Pd/C ocorre em potencial menor em relação aos materiais de PdAu. Alguns trabalhos na literatura ⁴⁸⁻⁴⁹ relatam que o material contendo ouro tem potencial de início de oxidação menor que paládio puro e densidade de corrente do pico de oxidação maior. Entretanto, nesses trabalhos a concentração de eletrólito (1 mol L⁻¹) utilizada é maior que a de metanol (0,5 mol L⁻¹) e segundo Wang et al ⁴⁹ o potencial de início de oxidação depende da quantidade de de OH⁻ adsorvido na superfície do catalisador. Por isso uma grande

quantidade de OH^- auxiliaria na remoção de espécies adsorvidas, mas, por outro lado, também pode ocorrer competição com o álcool pelos sítios de paládio⁴³.

Durante a primeira varredura observa-se a presença do pico de adsorção oxidativa do metanol. Além disso observa-se um pré pico de oxidação em torno de 0,45 V, detalhe na Figura 23. Provavelmente, esse processo está relacionado com uma via diferente de oxidação. Entretanto, com os experimentos realizados não foi possível identificar os produtos ou intermediários formados de maneira a distinguir os dois processos. O pico presente em potenciais mais baixos aparece apenas durante a primeira varredura, como pode ser observado na figura, indicando tratar-se de uma via que se torna bloqueada quando há a presença de determinados adsorbatos na superfície.

Para melhor analisar o desempenho frente à oxidação do metanol, analisaremos a seguir os experimentos realizados em condições potencioestáticas, cujos resultados são apresentados na Figura 26.

Figura 25 - Varredura positiva dos voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em meio de $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de metanol em concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

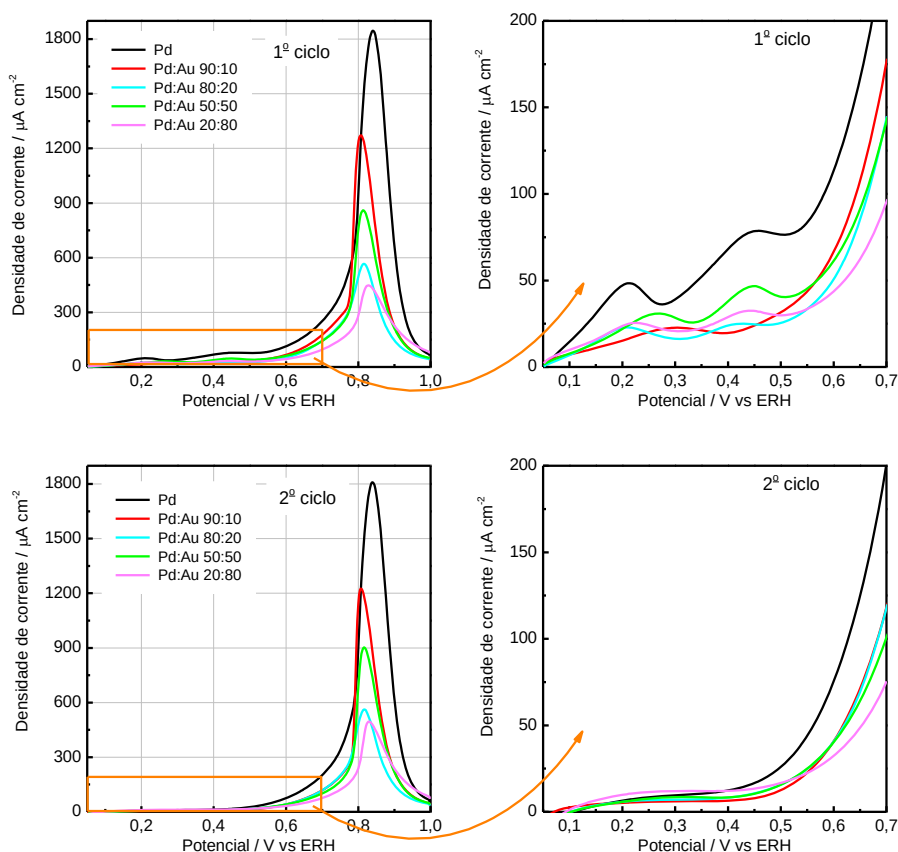
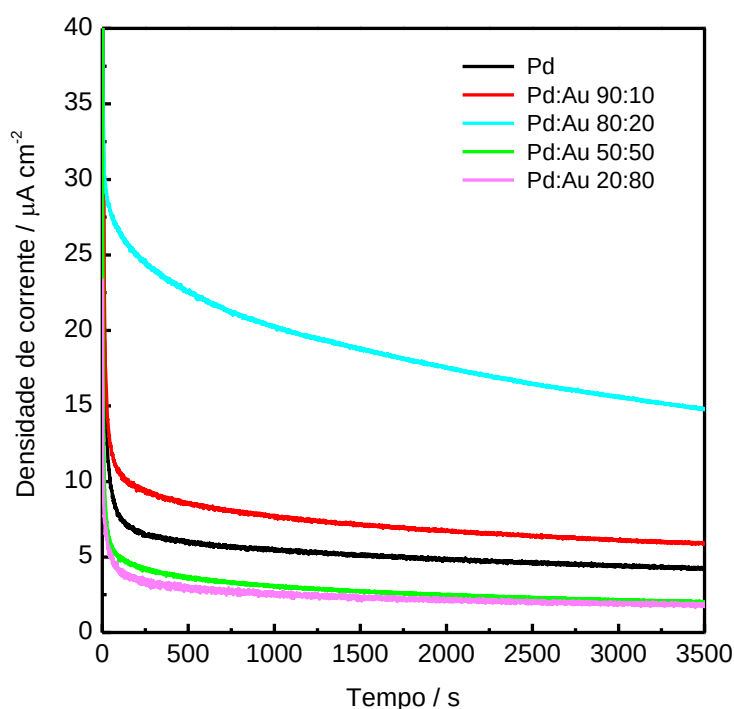


Figura 26 - Curvas cronoamperométricas coletadas em 0,5 V, em meio de KOH 0,5 mol L⁻¹ na presença de metanol em concentração 0,5 mol L⁻¹.

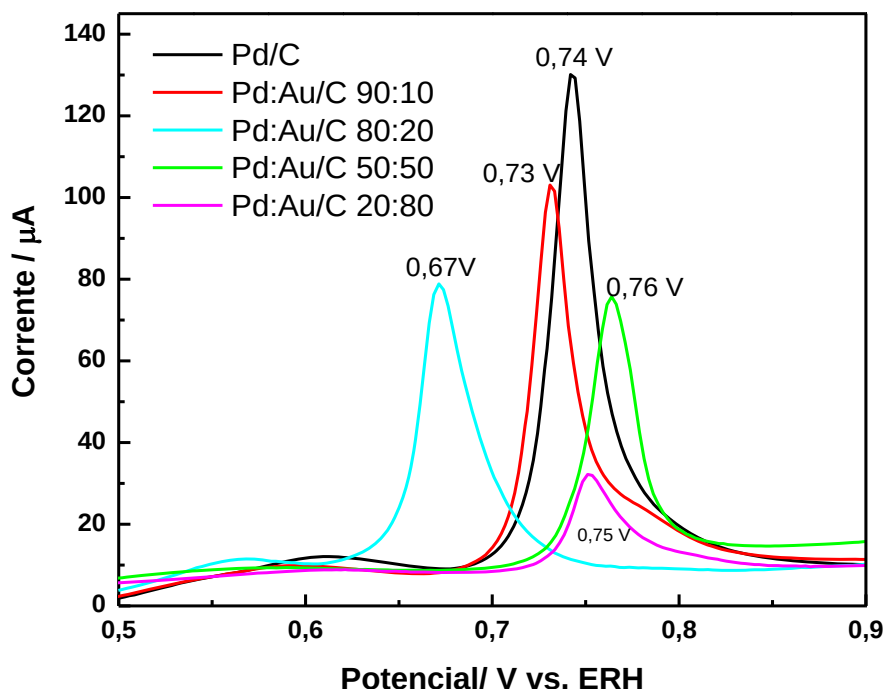


A composição de Pd:Au 80:20 se destaca das demais por apresentar densidade de corrente para a oxidação de metanol superior em todo o tempo em que a reação foi monitorada no potencial de 0,5 V.

A Figura 27 ilustra os voltamogramas obtidos durante a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido realizado com os materiais estudados. Procurou-se com essas medidas avaliar a atividade dos catalisadores preparados para a oxidação de CO_{ads}, já que o mesmo se apresenta como um intermediário da reação de eletro-oxidação do metanol.

O parâmetro utilizado para avaliar o melhor desempenho frente à oxidação de CO é o potencial do pico de oxidação, quanto menor, mais eficiente a remoção do CO. Nota-se que o Pd:Au/C 80:20 e Pd:Au/C 90:10 apresentaram potencial de pico deslocado para valores menores em relação ao paládio puro, assim como apresentam maiores densidades de corrente nas curvas cronoamperométricas. Portanto observa-se uma tendência em que o melhor material para oxidar metanol também é o melhor material para oxidar CO.

Figura 27 – Oxidação de uma monocamada de CO dos materiais estudados. Solução KOH 0,5 mol L⁻¹. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

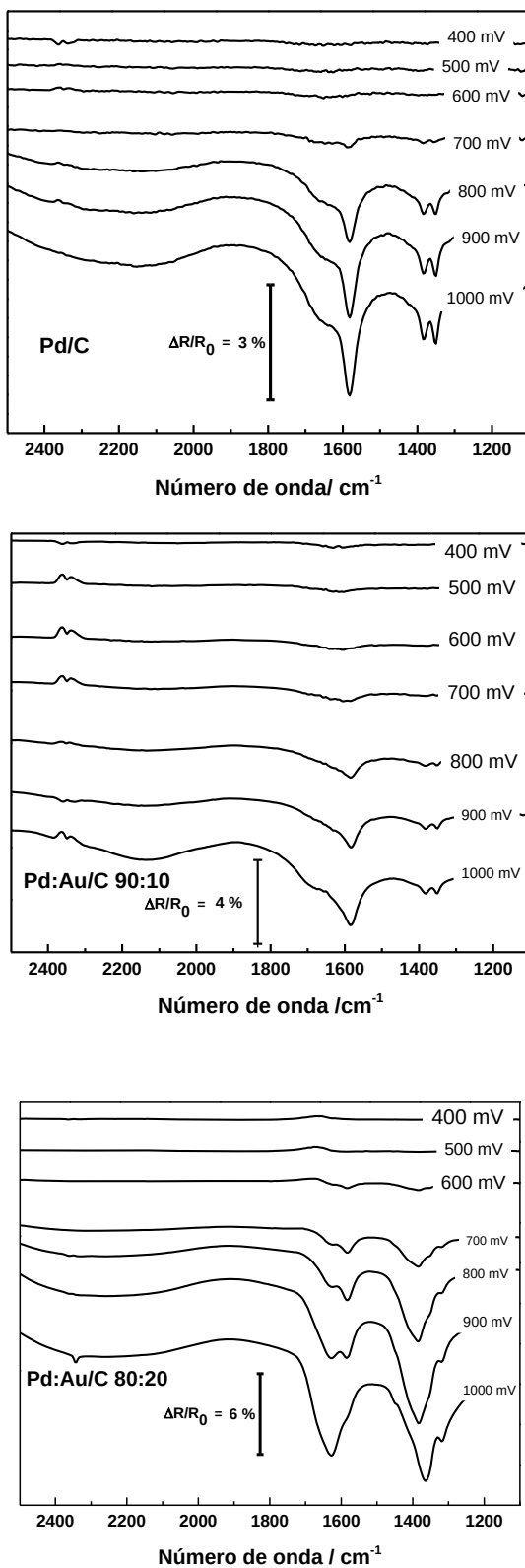


A Figura 28 mostra os espectros no infravermelho para as três composições que apresentaram os melhores resultados, Pd:Au/C 90:10, PdAu/C 80:20 e Pd/C. As bandas em 1316, 1366 e 1633 cm⁻¹⁵⁰ são atribuídas a formiato em solução e estas bandas correspondem, respectivamente, ao estiramento C=O, à vibração assimétrica O-C-O e à vibração simétrica O-C-O⁵¹. A banda em 2342 cm⁻¹ atribuída a CO₂.

Segundo Rousseau et al⁵², a reação procede com a formação de intermediário metóxi, que necessita de espécies oxigenadas para ser removido e formar formiato. Para os materiais analisados o principal produto foi o formiato e, apenas com a composição Pd:Au/C 80:20 foi observada uma pequena banda de CO₂, porém, em altos potenciais.

Observa-se nos materiais de Pd/C e PdAu/C 90:10 que as bandas de formiato em solução estão mais definidas, o que não acontece no material Pd:Au/C 80:20, onde as bandas apresentadas não estão bem definidas, levando a um forte indício da interferência das bandas de carbonato.

Figura 28 – Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para os catalisadores estudados. Condições: Solução KOH 0,5 mol L⁻¹ + metanol 0,5 mol L⁻¹; espectro de referência em 0,05 V; número de interferogramas coletados: 100.



O principal produto formado foi o formiato, porém para o material PdAu/C 80:20 há um forte indício da formação de carbonato em baixos potenciais e esse material apresentou ainda uma grande densidade de corrente em relação aos outros materiais. Esse carbonato é proveniente da reação de um possível CO_2 formado, que reagiu com as espécies OH^- do meio alcalino. Com o aumento do potencial e a desidrogenação das moléculas de metanol, o pH da camada ultrafina entre o eletrodo e a janela de furo de cálcio diminuiu, possibilitando detectar CO_2 apenas em altos potenciais. Este comportamento foi observado para essa composição de PdAu/C 80:20, levando a concluir que a reação de oxidação de metanol ocorreu até a formação de CO_2 . Acredita-se também que tenha ocorrido um efeito eletrônico que auxiliou na diminuição da energia de adsorção dos intermediários e auxiliou, ainda, na adsorção das espécies OH^- sobre paládio.

5 Conclusões

O método de síntese utilizado permitiu a obtenção de nanopartículas de PdAu com boa dispersão sobre o suporte de carbono, entretanto, para o caso de Pd puro, a síntese levou à formação de nanopartículas aglomeradas. O tamanho médio das partículas obtidas variou entre aproximadamente 3,5 e 7,5 nm. A formação de liga entre o Au e o Pd foi comprovada pelas medidas de DRX.

Com relação à atividade catalítica dos materiais para as reações de eletro-oxidação de metanol e etanol em meio alcalino, os materiais contendo as ligas de ouro e paládio apresentaram melhores resultados do que o Pd puro. As nanopartículas de Au puro depositadas sobre carbono não apresentaram atividade catalítica em baixos potenciais para a oxidação dos alcoóis. Para o caso da oxidação do etanol, aparentemente, uma pequena quantidade de Au adicionado ao Pd proporciona uma maior tolerância do catalisador ao envenenamento por espécies adsorvidas. Para a eletro-oxidação de metanol, a composição de Pd:Au 80:20 aparenta ser a melhor para a catálise da reação. Os experimentos de infravermelho *in situ* mostraram que, apesar de mostrar bons resultados em termos de corrente de oxidação para a eletro-oxidação de etanol, os catalisadores de PdAu preparados não são eficientes para a completa oxidação da molécula. Para a oxidação do etanol, o principal produto de reação observado foi o acetato.

Para a oxidação do metanol, foi observada principalmente a formação de formiato e na composição de Pd:Au/C 80:20 que apresentou maior densidade de corrente na cronoamperometria, foi detectado a presença de CO₂ e carbonato, indicando a reação ocorrida de forma completa sobre esse material.

No caso do etanol adição de ouro provocou uma mudança na quantidade de acetato formado, esta mudança pode estar relacionada ao esvaziamento da banda 4d do paládio, enfraquecendo a ligação entre paládio e espécies adsorvidas, facilitando a remoção das mesmas.

Referências

- 1 GRUPO VIRTOUS. Revolução Industrial. **Só História**, 2009-2014. Disponível em: <www.sohistoria.com.br/resumos/revolucaoindustrial.php>. Acesso em: 15 out. 2014.
- 2 GRUPO VIRTOUS. Usina termoeletrica ou usina termelétrica. **Só Biologia**, 2008-2014. Disponível em: <www.sobiologia.com.br/conteudos/Ar/termelétrica.php>. Acesso em: 15 out. 2014.
- 3 COMO funciona uma usina hidrelétrica? **Mundo estranho**, 2012. Disponível em: <<http://mundoestranho.abril.com.br/materia/como-funciona-uma-usina-hidreletrica>>. Acesso em: 15 out. 2014.
- 4 PORTAL ENERGIA. **Vantagens e desvantagens da energia eólica**. 2008-2014. Disponível em: <<http://www.portal-energia.com/vantagens-desvantagens-da-energia-eolica/>>. Acesso em: 15 out. 2014.
- 5 DISCOVERY COMMUNICATIONS, INC. Usina Nuclear. **Discovery Brasil**, 2014. Disponível em: <<http://discoverybrasil.uol.com.br/web/crisenojapao/usinanuclear>>. Acesso em: 16 out. 2014.
- 6 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
- 7 BAGOSTSKY, V. S. The long history of fuel cells. In: _____. **Fuel cells problems and solutions**. New Jersey: Wiley, 2009. Chap. 2, p. 28-29.
- 8 MY COLL ELETRIC CAR. **Hydrogen fuel cells are not new!** 2006-2013. Disponível em: <<http://www.mycoolelectriccar.com/hydrogen-fuel-cells.html>>. Acesso em 17 out. 2014.

- 9 GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Conversão eletroquímica de energia. In: _____. **Eletroquímica princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: EdUSP, 2005. Cap. 4, p. 171-175.
- 10 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- 11 GULZOW, E. Alkaline fuel cells: a critical view. **Journal of Power Sources**, v. 6, p. 99-104, 1996.
- 12 ADAMS, L. A. et al. A carbon dioxide tolerant aqueous-electrolyte-free anion-exchange membrane alkaline fuel cell. **ChemSusChem**, v. 1, p. 79-81, 2008.
- 13 WU, L.; XU, T. W. Improving anion exchange membranes for DMAFCs by inter-crosslinking CPPO/BPPO blends. **Journal of Membrane Science**, v. 322, p. 286-292, 2008.
- 14 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Química Nova**, v. 28, p. 664-669, 2005.
- 15 GONZÁLEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 16 TRIPKOVIC, A. V. et al. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3707- 3714, 2002.
- 17 BATISTA, E. A. et al. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
- 18 IWASITA, T. Eletrocatalysis of methanol oxidation. **Eletrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- 19 YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, p. 1499-1528, 2010.
- 20 SANTOS, N. A. **Novas estratégias no estudo da eletro-oxidação de etanol: nanocatalisadores multimetálicos e análises dos produtos de reação**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- 21 SILVA, P. P.; GUERRA, W. Paládio. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 1, p. 65-66, 2011.
- 22 KUHAD, R. C.; GUPTA, R.; SINGH, A. Microbial cellulases and their industrial applications. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1-10, 2011.

- 23 MAHAPATRA, S. S.; DUTTA, A.; DATTA, J. Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol oxidation on Pd modifiedPt electrodes and the estimation of intermediates formed in alkali medium. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 9097-9104, 2010.
- 24 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.
- 25 FANG, X.; SHEN, P. K. Mechanism of ethanol electrooxidation on Pd electrode. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 9, n. 25, p. 1933-1938, 2009.
- 26 FANG, X. et al. An *in situ* Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1375-1378, 2010.
- 27 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, 2010.
- 28 HARUTA, M. et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon-monoxide at a temperature far below 0 °C. **Chemistry Letters**, v. 4, p. 405-408, 1987.
- 29 HUTCHINGS, G. J. New directions in gold catalysis. **Gold Bulletin**, v. 37, p. 3-11, 2004.
- 30 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. 55, p. 55-75, 1951.
- 31 QIN, Y. H. et al. Carbon nanofiber supported bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 130-134, 2012.
- 32 KUMAR, S.; GANDHI, K. S.; KUMAR, R. Modeling of formation of gold nanoparticles by citrate method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 3128-3116, 2007.
- 33 ZHANG, G. et al. Preparation of Pd–Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 614-619, 2011.
- 34 UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ. Campus de Foz do Iguaçu. Laboratório de Materiais. Algumas técnicas de caracterização de materiais. In: _____. **Apostila de materiais elétricos**. Foz do Iguaçu: LaMat. Cap. 5. p. 92-194. Disponível em : <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2014.
- 35 FANG, L. I. et al. Determination of the real surface area of palladium electrode. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 5, p. 543-548, 2010.

36 SHUKLA, A. K et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 2, v. 563, p. 181-190, 2004.

37 CHOI, J. H. et al. A PtAu nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. A1812-A1817, 2006.

38 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, p. 17052-17059, 2012.

39 LEWIS, F. A. The palladium-hydrogen system. **Platinum Metals Review**, v. 26, n. 1, p. 20-27, 1982.

40 GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Catálise e inibição de reações eletroquímicas. In: _____. **Eletroquímica princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: EdUSP, 2005. Cap. 4, p. 133-134.

41 WANG, L. et al. Electrocatalysis of carbon black- or poly(diallyldimethylammonium chloride)-functionalized activated carbon nanotubes-supported Pd-Tb towards methanol oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 257, p. 138-146, 2014.

42 LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2203-2208, 2009.

43 QIN, Y. H. et al. Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 50-55, 2014.

44 KSAR, F. et al. Bimetallic palladium-gold nanostructures: application in ethanol oxidation. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 3677-3683, 2013.

45 CHEN, L. Y. et al. Geometrically controlled nanoporous PdAu bimetallic catalysts with tunable Pd/Au ratio for direct ethanol fuel cells. **Catalysis**, v. 3, p. 1120-1230, 2013.

46 HONG, W.; WANG, J.; WANG, E. Facile synthesis of highly active PdAu nanowire networks as self-supported electrocatalyst for ethanol electrooxidation. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 9481-9487, 2014.

47 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.

48 WANG, X. et al. High activity of novel nanoporous Pd-Au catalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 564, p. 120-126, 2013.

49 YIN, Z. et. al. Supported bimetallic PdAu nanoparticles with superior electrocatalytic activity towards methanol oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 32, n. 1, p. 9157-9163, 2013.

50 CHRISTENSEN, P. A.; LINARES-MOYA, D. The role of adsorbed formate and oxygen in the oxidation of methanol at a polycrystalline Pt electrode in 0.1 M KOH: an *in situ* Fourier transform infrared study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p.1094-1101, 2010.

51 ROUSSEAU, S. et al. Investigation of methanol oxidation over Au/C catalysts using operando IR spectroscopy: determination of the active sites, intermediate/spectator species, and reaction mechanism. **Journal American Chemical Society**, v. 132 n. 31, p. 10832-10841, 2010.

52 YANG, Y. et al. Infrared spectroelectrochemical study of dissociation and oxidation of methanol at a palladium electrode in alkaline solution. **Langmuir**, v. 29, p. 1709-1716, 2013.