

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP
Faculdade de Ciências
Departamento de Química**

MARIA LAURA FERREIRA DELLA COSTA

A Eletro-oxidação de Combustíveis Orgânicos sobre Nanopartículas de PtNi

Bauru/SP
2017

MARIA LAURA FERREIRA DELLA COSTA

A Eletro-oxidação de Combustíveis Orgânicos sobre Nanopartículas de PtNi

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo

“A fé sobe pelas escadas que o amor
construiu, e olha pelas janelas que a
esperança abriu.”

Charles H. Spurgeon

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, que tornou meus sonhos em realidade e me sustentou com sua Graça durante esta caminhada.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo a quem muito admiro e estimo, como ser humano e profissional; que me acolheu, incentivou e sempre com paciência me orientou, ao longo desses anos. Aos meus amados amigos de laboratório Francielle e Nicolas por todos momentos compartilhados, o apoio, companheirismo e auxílio. Ao Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais (GERS), onde pude aprender, me desenvolver e de alguma forma contribuir.

Aos amigos que conquistei nesses anos de graduação, em especial Ana Julia, com quem compartilhei felicidades, tristezas, ansiedades e sonhos. Ao Otávio, Ana Laura, Camila e Talissa. Todos tornaram este momento especial em minha vida.

Aos meus pais, Adalberto e Sonia pelo apoio incondicional, minha irmã Mariana e ao meu cunhado Adolfo pelo amor, cuidado e paciência. Minhas amigas Katherine, Débora e Beatriz, pelo companheirismo nesta etapa. E ao meu grande amor Ramon Victor, por ser meu porto seguro e em todos os momentos acreditar em meu potencial, tornando meus dias repletos de paz.

Ao CNPq e à Fapesp pelo auxílio financeiro.

DELLA COSTA, M. L. F. **A Eletro-oxidação de Combustíveis Orgânicos sobre Nanopartículas de PtNi**. 2017, 44f. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências, UNESP – Bauru, para obtenção do título de Licenciado em Química. Bauru, 2017.

RESUMO

Mediante o crescimento populacional haverá um aumento da demanda global de energia proveniente de fontes renováveis. Para que se possa suprir esse aumento de energia requerida fontes alternativas serão necessárias. Nesse contexto encontram-se as células a combustível. Uma das configurações das células a combustível é a DMFC's, que utiliza metanol como fonte direta de combustível. Porém, durante o processo de oxidação do metanol o CO é formado como intermediário, e este pode causar um envenenamento da superfície do eletrocatalisador anódico. Materiais nanoparticulados baseados em PtNi têm apresentado bom desempenho no processo de eletro-oxidação de álcoois. É bem conhecido que o arranjo geométrico das espécies tem influência sobre a densidade eletrônica dos sítios de adsorção. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi obter informações frente a reação de eletro-oxidação do metanol e ácido fórmico sobre nanopartículas de PtNi, como eletrocatalisador, em configurações core-shell, intermetálico ordenado e liga, e analisar as atividades por meio de avaliação eletroquímica. As atividades eletroquímicas serão avaliadas pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Palavras chave: oxidação, metanol, célula combustível, nanopartículas, monóxido de carbono.

ABSTRACT

Population growth has increased the global demand for energy from renewable sources. In order for you to find a problem with the required energy increase, alternative sources will be needed. In this context logically as fuel cells. One of the fuel cells is a DMFC, which uses methanol as a direct fuel source. However, during the methanol oxidation process the CO is formed as an intermediate, and this may cause a poisoning of the surface of the electrocatalyst. Nanoparticulate materials based on PtNi have a good performance in the electro-oxidation process of alcohols. It is well known for the geometric arrangement of species on the electron density of the adsorption spot. Therefore, the objective of the present work was to obtain information about the electro-oxidation reaction of methanol and formic acid on nanoparticles of PtNi, as an electrocatalyst, in a núcleo-shell, intermetallic order and alloy configuration, and analyze as activities through electrochemical evaluation. As electrochemical activities are evaluated by techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry.

Keywords: oxidation, methanol, fuel cell, nanoparticles, carbon monoxide.

LISTA ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –Estrutura molecular Metanol.....	13
Figura 2 –Célula Eletroquímica	25
Figura 3 –Geometrias das células unitárias para os sistemas cristalinos A) Cúbico e B) Tetragonal.....	28
Figura 4 – Perfil voltamétrico do material A) Ni@Pt core-shell, B) PtNi intermetálico ordenado e C) PtNi liga metálica, D) Perfis comparativos dos três materiais, em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L ⁻¹ . 100º ciclo, T = 25°C, v = 50 mV s ⁻¹	32
Figura 5 – Voltamogramas cíclicos dos materiais A) Ni@Pt core-shell, B) PtNi intermetálico ordenado e C) PtNi liga metálica, D) Perfis comparativos dos três materiais, obtidos na eletro-oxidação do metanol ,5 mol.L ⁻¹ , em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L ⁻¹ . 50º ciclo, T = 25°C, v = 20 mV s ⁻¹	34
Figura 6 – Mecanismo de oxidação do metanol em superfície de catalisadores a base de Níquel em meio alcalino	35
Figura 7 – Perfil voltamétrico (linha continua preta) e cronoamperometria dos materiais (pontilhado) A)Ni@Pt core-shell, B) PtNi intermetálico ordenado e C) PtNi liga metálica,obtidos na eletro-oxidação do metanol 0,5 mol.L ⁻¹ , em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L ⁻¹ , T = 25 °C	36
Figura 8 – Mecanismo oxidação do Metanol via monóxido de carbono	37
Figura 9 –Espectro XAS (região XANES) para materiais PtEtek e PtNi em diferentes configurações, E= 0,45V.....	39

LISTA TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros Cristalográficos 28

Tabela 2 –Parâmetros eletroquímicos obtidos por Voltametria Cíclica e
Cronoamperometria na eletro-oxidação do metanol 38

LISTA ABREVIATURAS

ASEA – Área de superfície eletroquimicamente ativa

CA – Cronoamperometria

DMFC – Célula a combustível de metanol direto

DRX – Difractometria de Raios-X

EDX – Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X

ERH – Eletrodo reversível de Hidrogênio

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

OP – Onset Potential

VC – Voltametria Cíclica

XANES – Estrutura Fina de Adsorção de Raio-X Estendido

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios-X

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVO.....	20
3. EXPERIMENTAL.....	21
3.1. Síntese e Caracterização Física das Nanopartículas PtNi	21
3.2 Preparação do Eletrodo de Trabalho.....	22
3.3 Voltametria Cíclica.....	22
3.4 Cronoamperometria.....	23
3.5 Caracterização Eletroquímica da Superfície das Nanopartículas PtNi em diferentes configurações como material eletródico.....	24
3.6 Avaliação do Desempenho Eletroquímico das Nanopartículas PtNi em diferentes configurações, frente a reação de oxidação do metanol e ácido fórmico em meio alcalino	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 Caracterização Física	27
4.2 Caracterização Eletroquímica da Superfície das Nanopartículas PtNi em diferentes configurações como material eletródico	30
4.3 Avaliação do Desempenho Eletroquímico das Nanopartículas PtNi em diferentes configurações, frente a reação de oxidação do metanol e ácido fórmico em meio alcalino	32
5 CONCLUSÃO	40
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1INTRODUÇÃO

O crescimento populacional influencia fortemente na economia de um país. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), estima-se que até 2050 a população mundial chegue a 9,6 bilhões de pessoas (Nações Unidas, 2013). Como consequência o desenvolvimento econômico, o qual está diretamente ligado a industrialização, continuará a crescer e como reflexo também haverá um aumento da demanda global de energia proveniente de energia renovável, uma vez que é conhecido o findar das fontes classificadas como recursos naturais finitos, onde estão inclusos o petróleo, gás natural ou carvão. Segundo Stamboulie Traversia (STABOULI e TRAVERSIA, 2001) é esperado que o consumo de energia primária em 2050 possa triplicar de valor. Para que se possa suprir toda a demanda de energia requerida, fontes alternativas de se obter energia serão necessárias para que o desenvolvimento se processe de maneira sustentável, de modo a valorizar a qualidade do padrão de vida em sociedade e ao mesmo tempo refletir mediante os efeitos do processo de crescimento econômico.

Em 1987, foi divulgado o Relatório Brundlant, intitulado “Nosso futuro comum”, da Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, onde foi pela primeira vez formalizado o conceito de desenvolvimento sustentável. De acordo com tal relatório, temos que:

[...] o desenvolvimento sustentável é um processo de transformação no qual a exploração dos recursos, a direção dos investimentos, a orientação do desenvolvimento tecnológico e a mudança institucional se harmonizam e reforçam o potencial presente e futuro, a fim de atender as necessidades e aspirações humanas (COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO. “Nosso Futuro Comum”, p. 49, 1991)

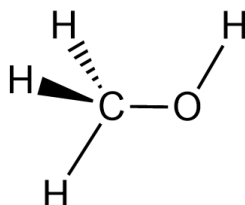
O desenvolvimento sustentável tem como um de seus pilares as fontes de energia renováveis, tais como energia eólica, energia solar, geotérmica e energia obtida de combustíveis derivados da biomassa. Nesse contexto encontram-se as células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos pouco poluentes que realizam a transformação direta de energia química em energia elétrica, operando sob elevada eficiência energética através da reação do combustível (hidrogênio ou combustíveis orgânicos) com o ar (VIELSTICH; LAMM; GASTEIGER, 2003). Dentre as vantagens deste dispositivo eletroquímico temos que os mesmos, são compactos e portáteis, podendo ter alta aplicabilidade em uma série de sistemas como celulares, notebooks, veículos e grandes instalações prediais (hospitais e escolas) (HOOGERS, 2002). Sua vantagem operacional se mantém no momento em que a energia proveniente das células a combustível é de baixa emissão de gases poluentes, e é produzida sem que ocorram as mesmas perdas que são observadas na produção de energia a partir dos combustíveis fósseis, por exemplo, onde em um primeiro instante há conversão da energia química em energia térmica para posteriormente resultar em energia elétrica.

Em escala de combustíveis promissores para serem utilizados nas células a combustível, se encontram os álcoois (combustíveis orgânicos) como metanol, etanol e etilenoglicol, tendo em vista suas altas densidades de energia teórica (SILVA; ÂNGELO; DALL'ANTONIA, 2010). Uma das configurações das células a combustível é a célula a combustível de metanol direto (DMFC), que utiliza metanol em seu abastecimento.

O metanol ou álcool metílico é uma molécula orgânica pertencente à família dos álcoois, que apresenta uma alta densidade de energia teórica ($6,1 \text{ kWh kg}^{-1}$),

cujas estrutura molecular contém apenas um carbono e um grupo hidroxila (OH) sendo a molécula mais simples da classe dos álcoois, como apresentado na figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular Metanol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

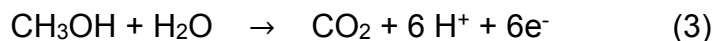
O metanol é um combustível, que pode ser obtido em escala industrial, através de síntese envolvendo processos químicos como a hidrogenação, sendo uma reação a partir de CO (monóxido de carbono) e H₂ (gás hidrogênio) ou CO₂ (dióxido de carbono) e H₂ (KLIER, 1982), como apresentados nas equações 1 e 2, respectivamente.



Também é possível a obtenção do metanol através da oxidação controlada do metano (CH₄), o qual é um gás natural abundante, que pode ser produzido, por exemplo, através do resultado da decomposição de biomassa ou lixo orgânico. (PERIANA; TAUBE; EVITT, 1993).

Este combustível possui alta densidade de energia volumétrica e grande eficiência energética (MATSUKO et.al., 2005; ANTOLINI E GONZALEZ 2010). Se

oxidada de forma completa, uma única molécula de metanol pode fornecer um total de 6 elétrons (IWASITA, 2002; LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2002; GOMES, TREMILIOSI-FILHO, 2011; SIMÕES; BARATON; COUTANCEAU, 2010), como é mostrado na equação abaixo:



Porém, encontra-se uma desvantagem no uso desse combustível nesse tipo de célula. Durante o processo de oxidação do combustível, o CO é formado como intermediário/subproduto da reação, e este pode envenenar a superfície do eletrocatalisador anódico pela forte interação do CO nos sítios de adsorção (CO_{ads}). Tal envenenamento age como inibidor da atividade do material eletródico, impedindo que outras moléculas do combustível possam se adsorver e assim, ocorrer a oxidação.

Este fenômeno pode ocorrer em eletrocatalisadores de Pt, que representam uma importante classe de eletrocatalisadores metálicos, os quais são os mais populares e apresentam alta eficiência durante o processo de oxidação para as células DMFC's. Portanto, é necessário o desenvolvimento e estudo de novos materiais que sejam tolerantes ao envenenamento por CO, e que possibilitem uma melhor estabilidade à estrutura do catalisador de Pt. (PARK et. al.2002; XU et. al., 2012)

Estudos têm revelado a melhor eficiência para materiais eletródicos bimetálicos, em reações catalíticas, quando os mesmos são comparados aos constituídos de apenas um metal. Tais resultados estão diretamente atribuídos a uma mudança sinérgica provocada pela adição do átomo, provocando um efeito

de ordenamento, que pode ser classificado em três efeitos principais, o efeito bifuncional, efeito eletrônico e efeito geométrico (BORTOLOTTI, 2016).

Hsieh e Lin (HSIEH; LIN, 2009) realizaram estudos envolvendo Pt e metais de transição 3d não preciosos como Fe, Co e Ni, que apresentaram um ótimo efeito sinérgico catalítico para a reação de oxidação do metanol, onde os resultados mais satisfatórios são para os materiais bimetálicos, quando comparados a Pt pura. A adição de um segundo metal ao metal nobre (Pt), se apresenta então com o intuito de que os sítios de adsorção da Pt se tornem menos susceptíveis ao envenenamento.

Park et. al. (PARK, 2002) estudaram a eletro-oxidação de metanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) utilizando como catalisadores a Pt pura, PtNi (1:1 e 3:1), PtRuNi (5:4:1 e 6:3,5:0,5) e PtRu (1:1) todos na forma de nanopartículas. As ligas de PtNi e PtRuNi apresentaram excelente atividade catalítica em comparação com a Pt pura e a liga PtRu. Isso foi atribuído principalmente à presença de óxidos de Ni, que serviram como doadores de oxigênio para o processo de oxidação, e ao efeito eletrônico. Através dos resultados obtidos por XPS, os autores interpretaram que a transferência de elétrons do Ni para Pt contribuiu na oxidação do CO de forma mais eficiente. Assim, os materiais contendo Ni apresentaram maior tolerância ao envenenamento por CO.

Jiang et. al. (JIANG et. al., 2010) investigaram a liga metálica PtNi/C na reação de oxidação do metanol em meio alcalino. Em comparação com a Pt/C, a liga mostrou maior atividade por massa no processo de oxidação do metanol, além disso, ocorreu uma diminuição da adsorção de CO em meio alcalino. Estudaram eletrocatalisadores bimetálicos formados por Pt e Ni suportados em carbono com

diferentes proporções atômicas ($\text{Pt}_3\text{Ni}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$) na oxidação do metanol em meio básico (NaOH 1M). Os resultados obtidos pelas avaliações eletroquímicas mostraram que os clusters de $\text{Pt}_m\text{Ni}_n/\text{C}$ em diferentes proporções, têm atividade superior na reação de eletro-oxidação do metanol e menor adsorção de CO quando comparados a Pt/C , bem como alta densidade de potência em relação a uma célula a combustível de metanol direto em um teste realizado com o catalisador de $\text{Pt}_3\text{Ni}_1/\text{C}$ sendo utilizado como ânodo. Através dos Estudos da Teoria Funcional da Densidade, os autores verificaram que a estrutura eletrônica da Pt foi modificada por meio de transferência parcial de carga de Ni. A modificação da estrutura eletrônica da Pt enfraqueceu a interação entre os clusters bimetálicos de Pt_mNi_n e o CO adsorvido. Assim, o envenenamento por CO diminuiu e a atividade de eletro-oxidação do metanol aumentou.

Fu et. al. (FU et. al., 2009) estudaram core-shell $\text{Ni}@\text{Pt}$, em tamanhos variando entre 8,9nm – 12,1nm e em diferentes proporções atômicas, como catalisadores na eletro-oxidação do metanol em meio básico. Todas as amostras de core-shell apresentaram maior atividade por massa específica e maior tolerância ao envenenamento por espécies carbonáceas durante a eletro-oxidação do metanol do que a Pt pura. Porém, o core-shell com menor proporção atômica de Pt apresentou o melhor desempenho eletro-catalítico.

Ding et. al. estudaram a atividade e estabilidade do arranjo formado por core-shell $\text{Ni}@\text{Pt}$ poroso sobre nanotubos na eletro-oxidação do metanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5M), o material estudado apresentou uma melhor atividade eletrocatalítica e alta estabilidade na oxidação de metanol em comparação com os catalisadores comerciais de Pt/C . Segundo os autores, as estruturas do core-shell,

estruturas tubulares ocas, estruturas porosas e efeitos estruturais e eletrônicos sinérgicos dos metais são os principais responsáveis pelas altas performances eletrocatalíticas do core-shell estudado.

Fetohi e colaboradores (FETOHI et. al., 2017) investigaram o efeito do Ni em core-shell Ni@Pt com diferentes proporções atômicas (1: 0,25, 1: 0,5, 1: 1, 1: 2 e 1: 3) e avaliaram a atividade eletroquímica mediante a oxidação do etanol, em meio alcalino. Os resultados obtidos mediante a caracterização da área superficial ativa eletroquimicamente, foram representados por voltamogramas cíclicos. Verificou-se que com o aumento do teor de Ni, os picos anódicos apresentaram-se distintos em relação à capacidade oxidativa das espécies formadas na superfície, estando este fator diretamente ligado a um desempenho importante em relação a tolerância ao CO_{ads}.

Embora se tenha estudos referentes à intermetálicos ordenados, como por exemplo PtSn/C e PdSn/C como ânodos para a eletro-oxidação de álcoois (BORTOLOTTI, 2016), as pesquisas envolvendo intermetálicos ordenados compostos de Pt e Ni, bem como o efeito do seu ordenamento na estrutura cristalina, ainda são desconhecidos na literatura.

Várias abordagens têm sido adotadas para tentar discernir as contribuições geométricas e eletrônicas para uma reação eletroquímica com a adição de um segundo metal; ambos fatores são decisivos para a adsorção da molécula reagente e outras etapas e, como consequência, a determinação da atividade em relação à reação. É bem sabido que o potencial eletroquímico de um sítio superficial de adsorção pode ser descrito por:

$$\mu_e^\alpha = \mu_c^\alpha + z.F.\phi \quad (4)$$

Onde μ_e^α é o potencial eletroquímico da espécie na fase α ; μ_c^α é o potencial químico da mesma espécie na mesma fase; z é a carga; F é a constante de Faraday e ϕ é o potencial no ponto onde a espécie está localizada (que posteriormente será relacionada com o potencial do eletrodo). Considerando a espécie como sendo um sítio ativo superficial, pode-se considerar o potencial eletroquímico deste como a capacidade do sítio ser ativo para um determinado processo eletroquímico. O potencial químico μ_c^α , depende da natureza intrínseca da espécie e do ambiente químico no qual está inserido.

$$\mu_c^\alpha = \mu^o + \chi_{int}^\alpha \quad (5)$$

Onde μ^o representa a capacidade química intrínseca da espécie (natureza química) e χ_{int}^α é a capacidade de interação da espécie com o ambiente no qual está inserido. Assim, uma análise mais profunda das equações (4) e (5) produz a relação entre o potencial químico do sítio e do ambiente onde se encontra e, conseqüentemente, com o seu potencial eletroquímico. Esta característica deve ser de importância crucial na etapa de adsorção do reagente, intermediários e produtos, considerando a possibilidade de influenciar a energia de adsorção das referidas espécies.

Através do exposto, é proposto que os mesmos componentes de um material devam ter atividade eletroquímica distinta para uma dada reação, dependendo do arranjo geométrico dos componentes (estrutura arquitetônica). Propõe-se que a densidade eletrônica dos sítios ativos superficiais seja também influenciada por esse arranjo geométrico dos materiais. Portanto, se o arranjo do mesmo conjunto de átomos difere, também irá produzir diferentes características em relação à adsorção dos reagentes, intermediários e produtos. O resultado de

tais arranjos diferentes ainda é desconhecido, pois poucos trabalhos têm considerado essa abordagem científica em suas obras.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo a avaliação das nanopartículas de PtNi em configurações core-shell, intermetálico ordenado e liga metálica, obtendo informações sobre a influência do arranjo arquitetônico de eletrocatalisadores baseados em PtNi na eletro-oxidação do metanol e ácido fórmico em meio alcalino.

3 EXPERIMENTAL

Neste trabalho, os materiais bimetálicos formados por Pt e Ni, na proporção atômica de 1:1 suportados em carbono Vulcan XC72 (Cabot®), serão estudados nas seguintes configurações: liga metálica, intermetálico ordenado e core-shell, e avaliados eletroquimicamente através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

3.1 Síntese e Caracterização Física das NanopartículasPtNi

Todos os procedimentos e resultados referentes à síntese e caracterização dos nanomateriais PtNi, em configurações liga metálica, intermetálico ordenado e core-shell, utilizados para as avaliações eletroquímicas, foram executados por outro membro do nosso grupo de pesquisa, Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais (GERS).

A síntese no nanomaterial em configuração intermetálico ordenado foi baseada no processo de redução por poliol com modificações, esta técnica consiste na redução dos sais precursores pelo poliócool (tetraetilenoglicol) e também pela ação de um agente redutor auxiliar (borohidreto de sódio) (CABLE; SCHAAK, 2005). A mesma metodologia foi adotada para a síntese do core-shell, com algumas alterações na rota de síntese, como a utilização de uma base (NaOH) e também em tempo e temperaturas diferentes. Já para a síntese da liga metálica, o método utilizado foi o da microemulsão, que consiste em uma fase água e uma fase óleo (n-heptano), estabilizado por um surfactante (Dioctil Sulfocianato de Sódio) (ERIKSSON et. al., 2004).

3.2 Preparação do Eletrodo de Trabalho

Uma suspensão foi preparada misturando-se 10mg do material sintetizado (PtNi – core-shell, intermetálico ordenado e liga metálica), 20 μL de Nafion 117 solution (Sigma-Aldrich), 0,39 ml de álcool isopropílico (Sigma-Aldrich) e 1,6 ml de água deionizada. Em seguida a mistura foi colocada em um banho ultrassônico para homogeneização por aproximadamente 90 minutos. Sobre um eletrodo de carbono vítreo (área geométrica de seção 0,31 cm^2) previamente polido com pasta de diamante (Arotec, 0,25 μm) foram depositados 10 μL desta suspensão. Após a deposição o eletrodo ficou exposto ao ar para secar à temperatura ambiente durante 24 horas.

3.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas para o estudo de espécies eletroativas em solução ou sobre eletrodos, pois fornece dados quantitativos e qualitativos sobre os processos que ocorrem na interface (SPINACÉ et. al., 2004). Esta versatilidade combinada com a facilidade de medida tem como resultado um extensivo uso da voltametria cíclica no campo da eletroquímica. A técnica consiste em submeter o eletrodo de trabalho à um potencial de forma de onda triangular (sinal de excitação). O voltamograma cíclico é um perfil voltamétrico através da medida de corrente no eletrodo de trabalho durante a aplicação de potencial (BARD E FAULKNER 1980; KISSINGER E HEINEMAN, 1983). Em um experimento de voltametria cíclica são utilizados três eletrodos: um eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse será investigada; um eletrodo de referência cuja função é a de monitorar o potencial elétrico fixo e

definido; e por um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que tem como função principal minimizar os erros causados pela resistência da célula no controle do potencial do eletrodo de trabalho. Em um voltamograma, os parâmetros de interesse medidos são os valores do *onset potential* (OP) ou potencial de início, dos potenciais de pico anódico (E_{pa}), e as correntes de pico anódico (i_{pa}). O OP fornece informações quanto à quantidade de energia necessária para que a reação de oxidação ocorra sobre a superfície dos materiais. Sendo assim, quanto mais negativo for o OP, menor energia aplicada está sendo necessária para que o processo de oxidação do álcool inicie. Os valores de potencial de pico nos orienta quanto ao valor de energia necessária para alcançar-se o máximo de conversão eletroquímica possível do reagente. E os valores de correntes de pico nos orienta quanto à magnitude de conversão eletroquímica e, sendo assim, é uma medida da velocidade da reação eletroquímica para um potencial pré-determinado.

3.4 Cronoamperometria

O estudo da variação da resposta da corrente em função do tempo, sob controle potencioestático, chama-se de cronoamperometria (KISSINGER EHEINEMAN, 1983). Na cronoamperometria, usualmente é aplicado um valor de potencial e a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é monitorada em função do tempo, sendo observada uma variação de corrente devido o processo eletródico (BRETT E BRETT, 1996). Esta técnica é usada para estudar as reações eletroquímicas controladas por difusão e mecanismos eletroquímicos complexos sob condições de estado estacionário que, na maioria das vezes, apresenta-se mais apropriada à avaliação de materiais eletródicos a serem utilizados em

reações envolvidas em células a combustível. Através desta técnica será possível obter dados termodinâmicos, como o potencial de máxima corrente de oxidação, e cinéticos como a densidade de corrente máxima atingida, que serão verificados para a avaliação da eficiência do material nas reações estudadas

3.5 Caracterização Eletroquímica da Superfície das NanopartículasPtNi em diferentes configurações, como material eletródico.

Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente ($25 \pm 1,0$ °C), em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH (Merck®,99%). A técnica de voltametria cíclica (VC) foi aplicada pelo Potenciostato AUTOLAB 302N interfaceado a um notebook com o software NOVA 11.1 para caracterização eletroquímica da superfície. As medidas foram realizadas utilizando uma célula de dois compartimentos confeccionada em vidro Pyrex®, apresentado na figura 2.

Figura 2 – Célula eletroquímica

Fonte: A autora.

Em um dos compartimentos foi colocado o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e no outro compartimento o eletrodo de referência. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o contra eletrodo foi um fio de platina e como eletrodo de trabalho um o eletrodo de carbono vítreo com uma camada ultrafina do material nanoestruturado PtNi. As soluções foram

preparadas com água deionizada (Barnstead®, 18,2 MΩcm) e deareadas por borbulhamento com gás N₂ (White Martins®, 5.0), sendo que a passagem do gás foi mantida sobre a solução durante todo o experimento.

3.6 Avaliação de desempenho do material PtNi/C em diferentes configurações como material eletródico para a oxidação do metanol e ácido fórmico em meio alcalino

Os estudos referentes à oxidação do metanol e ácido fórmico foram realizados e avaliados pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA). Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente ($25 \pm 1,0$ °C), em solução 0,5 mol.L⁻¹ de KOH (Merck®, 99%) e soluções de concentração 0,5 mol.L⁻¹ de metanol (Merck®, 99%) e ácido fórmico (Merck®, 98-100%), sendo adotadas as mesmas condições descritas no item anterior, referente a célula eletroquímica e o equipamento utilizado para a realização das técnicas.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados utilizando um tempo suficiente para que houvesse uma estabilização no valor da corrente obtida em resposta ao potencial aplicado. Os transientes de corrente foram obtidos em diferentes intervalos de potenciais, que foram definidos com base na análise dos dados de potencial de início de oxidação e do potencial de pico anódico da oxidação do metanol e ácido fórmico, obtidos a partir da voltametria cíclica para cada material eletródico. Os voltamogramas apresentados neste trabalho são referentes ao último ciclo para a caracterização eletroquímica e para a avaliação dos materiais como ânodos para a oxidação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Física

Todos os resultados referentes à caracterização física das nanopartículas PtNi foram realizadas por um segundo membro do Grupo de Pesquisa. Os resultados das técnicas utilizadas para caracterizações físicas dos nanomateriais PtNi (liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado) como DRX, EDX, HRTEM e XAS (Região de Xanes), são condizentes, indicando que os métodos de síntese aplicados foram eficientes e apresentaram-se satisfatórios para a realização da avaliação eletroquímica dos mesmos como eletrocatalisadores frente a reação de oxidação de álcoois (metanol e ácido fórmico) em meio alcalino.

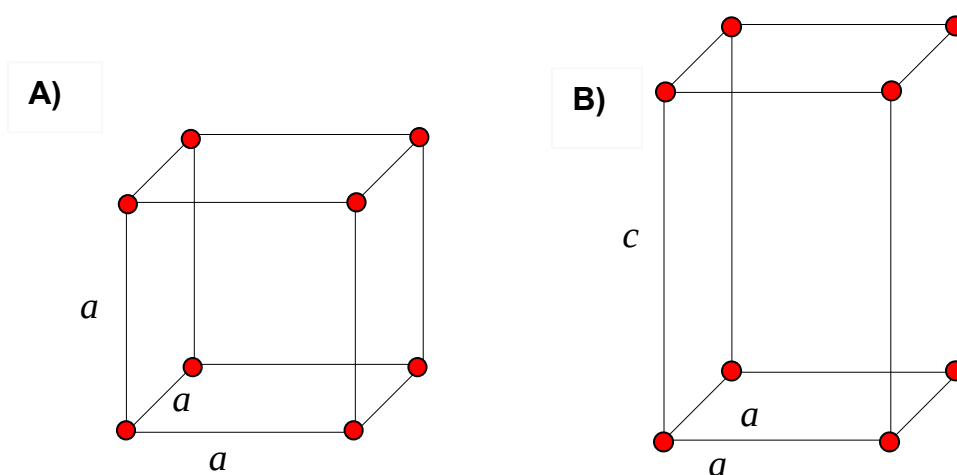
Com a grande variedade de estruturas cristalinas possíveis, pode-se, de acordo com suas configurações em relação as células unitárias e também referente ao arranjo atômico, classificá-las em grupos. Onde nesse contexto, através de um sistema de coordenadas xyz (referentes as relações axiais) e $\alpha\beta\gamma$ (para ângulos entre os eixos), a geometria da célula unitária é completamente definida (CALLISTER, 2012). Tendo em vista tais parâmetros, também denominados parâmetros da rede cristalina, a Tabela 1 nos apresenta dados referentes aos parâmetros da rede cristalina dos materiais PtNi, intermetálico ordenado e liga metálica, respectivamente.

Tabela 1 – Parâmetros cristalográficos

Material	Configuração do Material	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de Rede (Å)		
				A	B	C
PtNi	Intermetálico	Tetragonal	P4/mmm (123)	3,823	3,823	3,589
Pt	Liga Metálica	Cúbico	Fm3m (225)	3,97	3,97	3,97

Fonte: Crysnet

Para o intermetálico ordenado, que possui a geometria de sua célula unitária sendo Tetragonal, denominado também sistema cristalino Tetragonal, temos os parâmetros referentes as relações axiais sendo $a = b \neq c$, que nos remete aos ângulos entre os eixos sendo $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Já para a liga metálica, temos um sistema cristalino cúbico, referente a Pt, onde temos os parâmetros das relações axiais como $a = b = c$, e aos ângulos entre os eixos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, como apresentados na figura 3, a seguir.

Figura 3 – Geometrias das células unitárias para os sistemas cristalinos A) Cúbico e B) Tetragonal.

Fonte: Adaptado CALLISTER, 2012.

Observando as relações dos parâmetros de rede cristalina e de geometria das células unitárias dos sistemas cristalinos estudados, os materiais configurados em Liga Metálica e Intermetálico Ordenado PtNi, apresentaram em suas caracterizações físicas (Difratogramas de Raios-X) e avaliações eletroquímicas, resultados que se assemelham. Tal semelhança se dá devido à influência da configuração estrutural do material, onde nesse caso apenas um único parâmetro, entre ambos, se difere; o qual é observado nas relações axiais.

Estes resultados estão diretamente relacionados com o proposto neste trabalho, buscando discernir as contribuições eletrônicas e geométricas, onde materiais compostos dos mesmos átomos em configurações diferentes devem apresentar atividade eletroquímica distinta para uma dada reação. Ou seja, em arranjos diferentes, tendem a apresentar resultados que se diferem, já para estruturas semelhantes espera-se que os resultados sejam semelhantes; levando em consideração o potencial químico da espécie, o ambiente químico onde está inserido, e a capacidade de interação da espécie com este ambiente. Para core-shell Ni@Pt, no núcleo se nota a presença de Ni e para shell Pt.

Este arranjo geométrico das espécies também influencia, em grande parte, sobre a densidade eletrônica dos sítios de adsorção, o qual pôde ser observado através das análises de XAS (região de Xanes). Estudos de XAS com core-shell, intermetálico ordenado e liga metálica de PtNi realizados por Ishiki (ISHIKI, 2017), demonstraram que em um potencial de 0,45V, é possível observar um efeito eletrônico mais intenso, diretamente ligado a influência do segundo metal adicionado, com a doação de elétrons dos átomos de Ni para a Pt. Assim, a

modificação das estruturas, compostas pelos mesmos átomos (Ni e Pt), promoveram alteração sobre a densidade eletrônica dos sítios de adsorção da Pt.

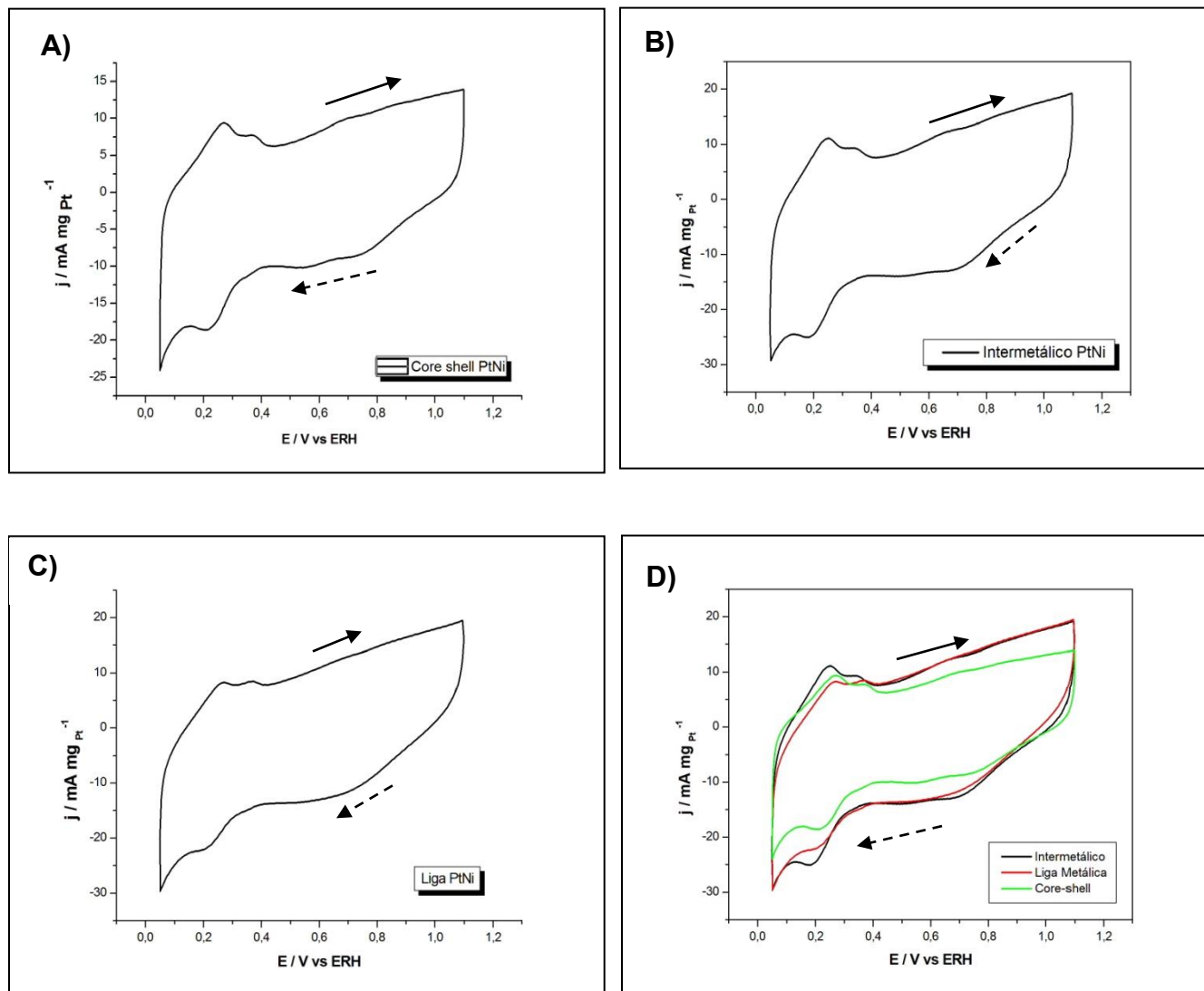
Sendo assim, foi possível estudar e avaliar a influência das estruturas geométricas e os efeitos eletrônicos provocados em eletrocatalisadores de PtNi (liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado) para a oxidação do metanol e ácido fórmico.

4.2 Caracterização Eletroquímica da Superfície das NanopartículasPtNi em diferentes configurações como material eletródico

A caracterização eletroquímica da superfície dos materiais baseados em PtNi, em configurações liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado, foram realizadas por meio da técnica de voltametria cíclica (VC), conduzidos a temperatura ambiente ($25 \pm 1,0$ °C), em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH (Merck®,99%).

Os perfis voltamétricos referentes à caracterização desses materiais como ânodos, são mostrados na Figura 4, sendo que as densidades de corrente obtidas foram normalizadas em relação à massa de platina aplicada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho).

Figura 4- Perfil voltamétrico do material A) Ni@Pt core-shell, B) PtNi intermetálico ordenado e C) PtNi liga metálica, D) Perfis comparativos dos três materiais, em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L⁻¹. 100º ciclo, T = 25°C, v = 50 mV s⁻¹. Varredura anódica (→) e Varredura catódica (---→)



Fonte: Elaborado pela autora.

Os materiais apresentaram estabilidade nas condições as quais foram realizadas as ciclagens, no intervalo de potenciais estabelecidos (0,05 à 1,1V), uma vez que a variação existente entre o primeiro e último ciclo foi praticamente nula, sendo que os perfis apresentados neste trabalho são correspondentes ao 100º ciclo à uma velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹. No intervalo potencial de

0,05 à 0,45V, foi observada a presença de picos, para as três configurações, os quais são correspondentes à região relacionada a adsorção/dessorção de hidrogênio.

Fetohi e co-autores (FETOHI et. al., 2017), estudaram core-shell Ni@Pt em diferentes proporções atômicas com base variável Pt:Ni, sendo que com a configuração Ni@Pt 1:1, para eletro-oxidação do etanol em meio alcalino (NaOH 0,5M), foi possível verificar a presença de picos definidos referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio, picos estes que também foram observados na figura 4 A, de forma mais definida, nos intervalos potenciais de 0,05 a 0,45V.

Caracterizaram também a área de superfície eletroquimicamente ativa (ASEA) do material. Foi descoberto que, em geral, a adição do Ni à Pt, aumentou sua área superficial ativa e que o aumento gradual do teor de Ni influencia diretamente nesta atividade, onde para os valores calculados de área superficial, core-shell Ni@Pt 1:3 apresentou maior ASEA.

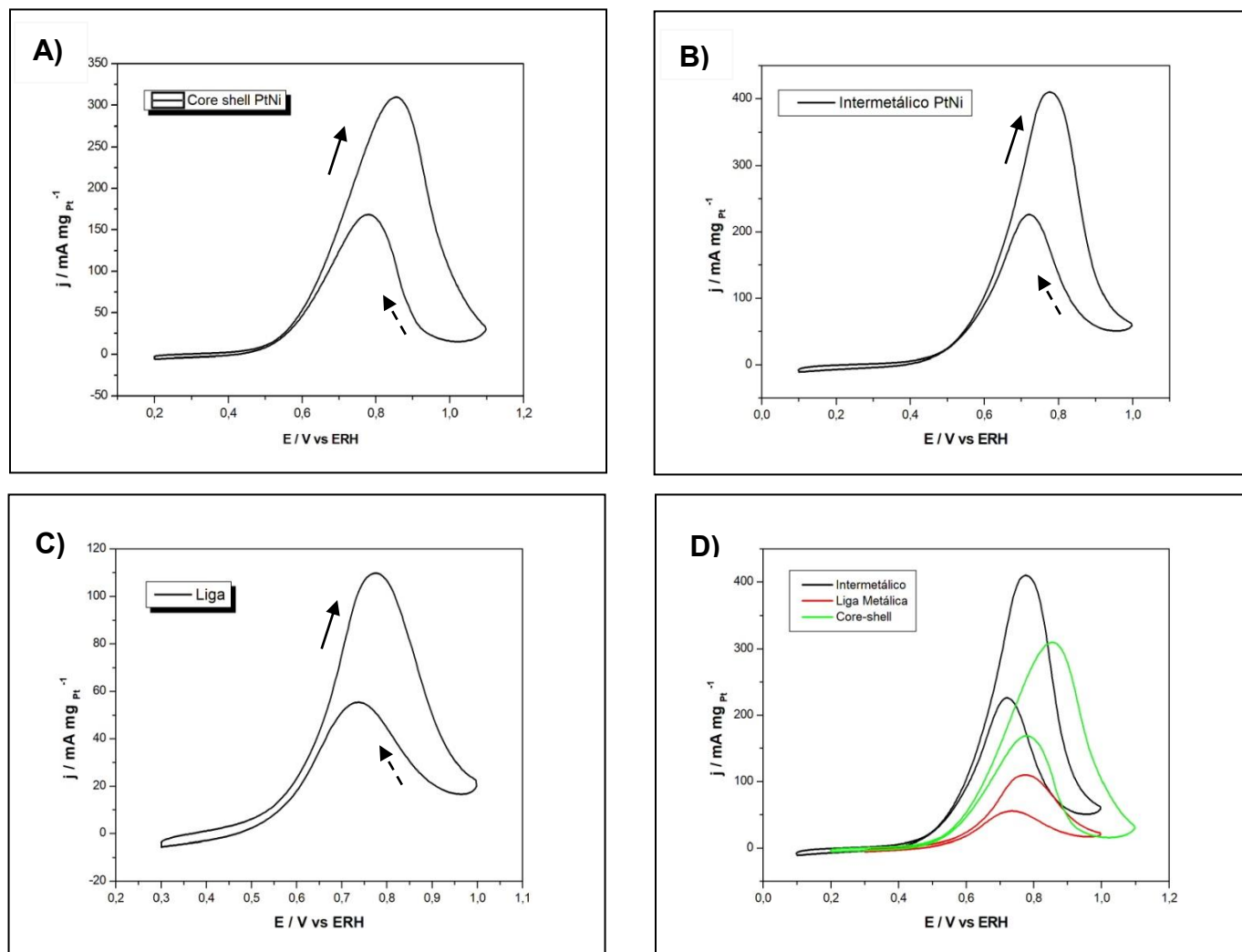
4.3 Avaliação do Desempenho Eletroquímico das Nanopartículas PtNi frente a reação de oxidação do metanol e ácido fórmico em meio alcalino

Iwasita (IWASITA, 2002) relatou aspectos relevantes direcionados a eletro-oxidação do metanol com eletrodos de Pt pura. O mesmo é caracterizado como um dos melhores eletrocatalisadores por demonstrar alta eficiência na quebra de ligações C-H em processos oxidativos. Para o metanol, quando oxidado de forma completa, é possível estudar dois processos que ocorrem, separados por regiões potenciais distintos, i) adsorção do metanol e ii) dissociação

da água, que atua como doador de oxigênio da reação. Com base nisso, estudos revelaram que somente a partir de potenciais acima de 0,4 a 0,45V vs ERH, as espécies passam a interagir fortemente com a superfície do eletrodo de Pt pura, e assim dar início à reação.

Na figura 05, podemos observar os perfis voltamétricos dos três nanomateriais em solução de KOH 0,5M com adição do combustível metanol.

Figura 5- Voltamogramas cíclicos dos materiais A) Ni@Pt core-shell, B) PtNi intermetálico ordenado e C) PtNi liga metálica, D) Perfis comparativos dos três materiais, obtidos na eletrooxidação do metanol ,5 mol.L⁻¹, em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L⁻¹. 50º ciclo, T = 25°C, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura anódica (—→) e Varredura catódica (- - →).



Fonte: Elaborado pela autora.

Os picos de oxidação do metanol, foram observados em intervalos potenciais variando entre 0,56 a 0,59V, como mostrado na figura 5.

Chen e Minteer (CHEN e MINTEER, 2015) estudaram catalisadores a base de Níquel para oxidação do metanol em meio alcalino (NaOH 0,1M), verificaram o aumento do pico inicial, em um potencial de 0,54V. Este valor, é semelhante aos

obtidos neste trabalho, para core-shell, intermetálico ordenado e liga metálica, com valores de 0,56V, 0,56V e 0,59V, respectivamente. Correspondem ao processo de evolução do oxigênio, explicado também pelas ações das espécies NiOOH (Hidróxido Óxido de Níquel) que são formadas em meio alcalino, como representado na figura 6 e sugeridos na equação a seguir.

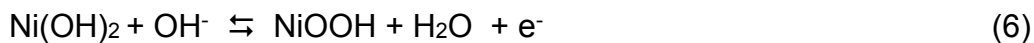
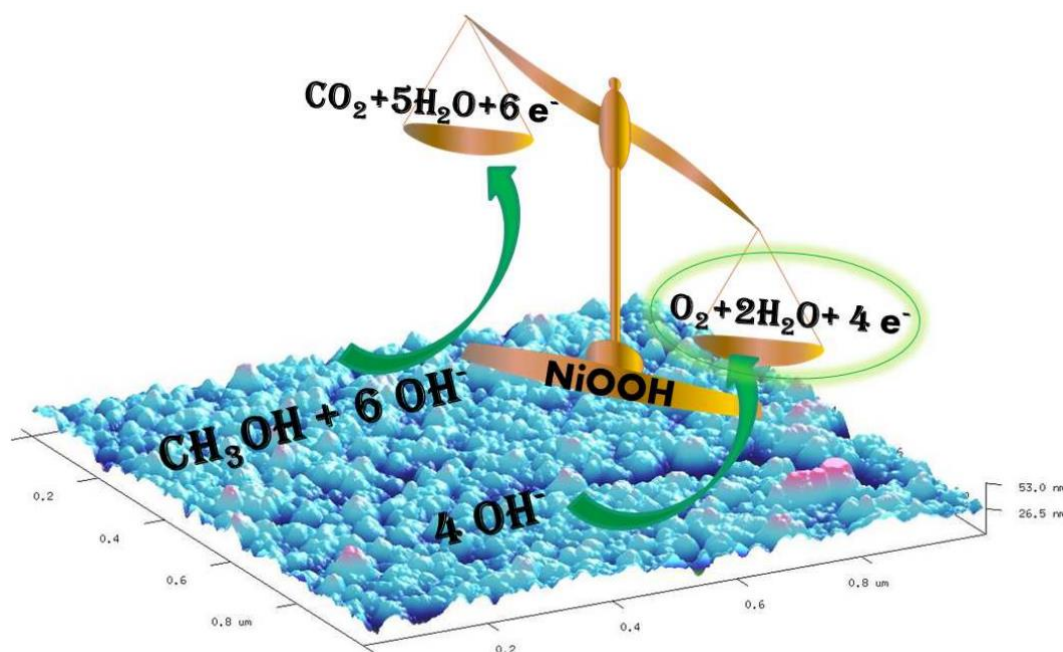


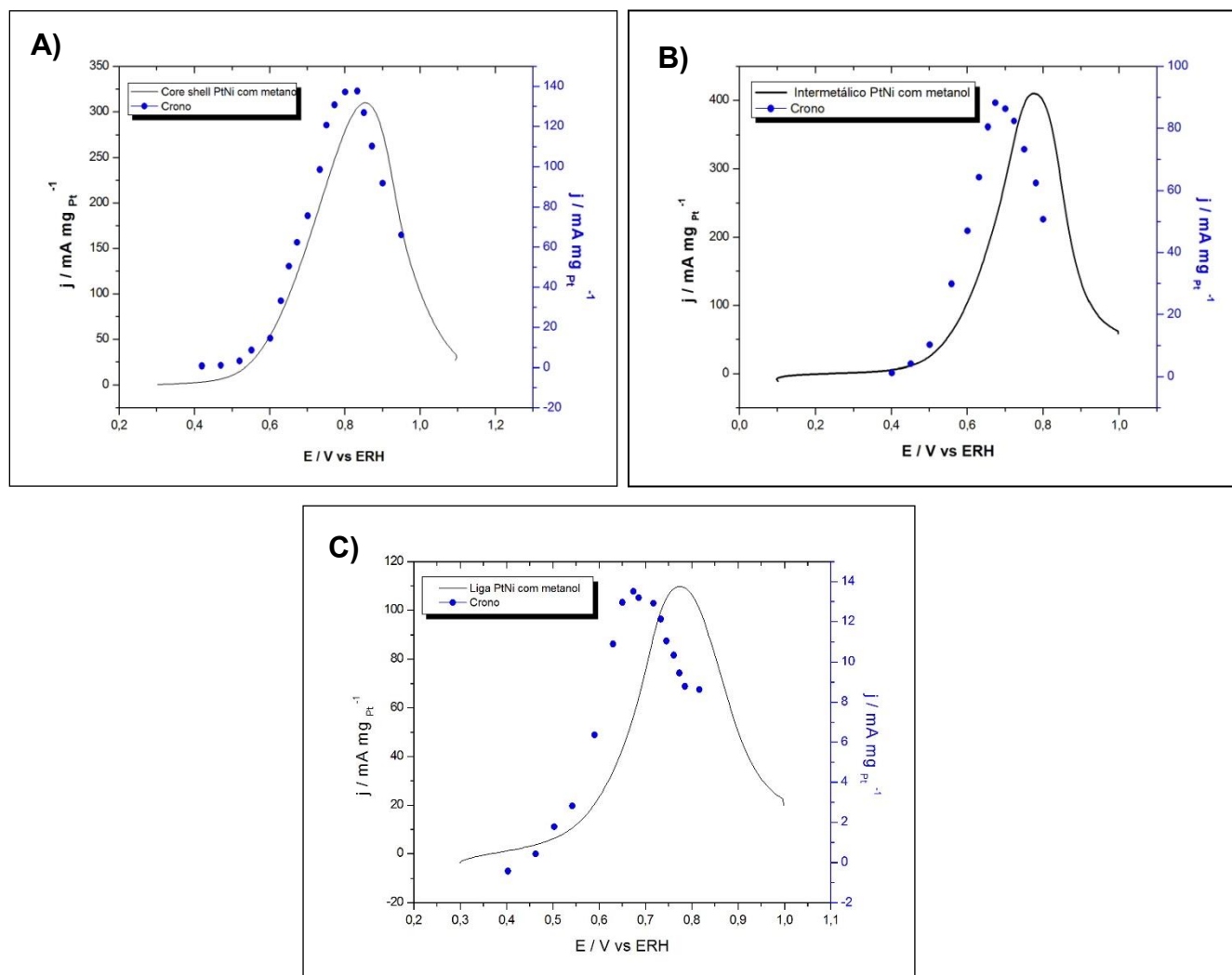
Figura 6 – Mecanismo de oxidação do metanol em superfície de catalisadores a base de Níquel em meio alcalino.



Fonte: CHEN e MINTEER, 2015.

A Figura 7, mostra um comparativo entre as técnicas de voltametria cíclica e cronoampertometria, sendo o perfil voltamétrico (em linha contínua preta) e cronoampertometria (pontilhado), frente à oxidação do combustível orgânico metanol.

Figura 07- Perfil voltamétrico (linha contínua preta) e cronoamperometria dos materiais (pontilhado) A) Ni@Pt core-shell, B) PtNi intermetálico ordenado e C) PtNi liga metálica, obtidos na eletro-oxidação do metanol 0,5 mol.L⁻¹, em solução eletrolítica de KOH 0,5 mol.L⁻¹, T = 25 °C.

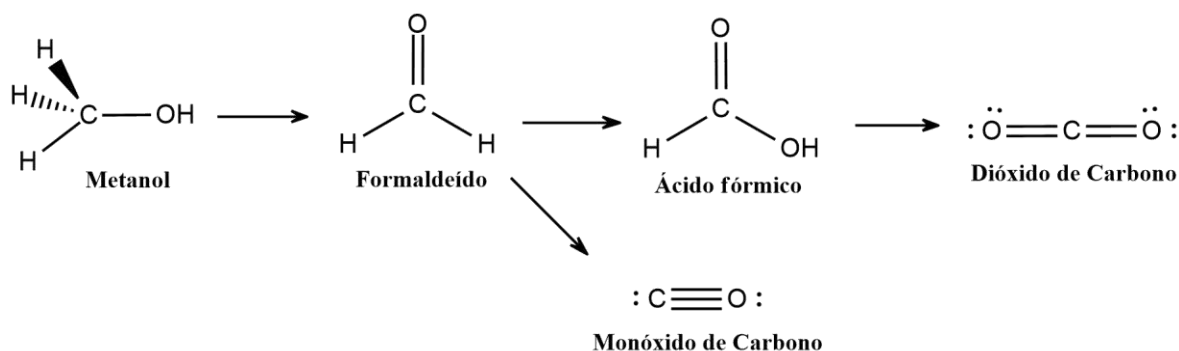


Fonte: Elaborado pela autora.

Através de ambas as técnicas (VC e CA), verificou-se que nenhuma das configurações do material PtNi/C apresentou superfície ativa para oxidação do ácido fórmico. O ácido fórmico seria estudado com intuito de compreender o mecanismo de oxidação do metanol, já que o mesmo é formado como intermediário durante o processo.

Para a oxidação do metanol, tais técnicas forneceram dados demonstrando o desempenho de uma superfície ativa à oxidação, sugerindo que a mesma possa ocorrer via monóxido de carbono, uma vez que o ácido fórmico sendo um intermediário de uma das possíveis vias de oxidação do metanol, ele necessitaria ser oxidado para que a reação ocorresse de maneira completa, até CO_2 . No entanto não se obteve atividade oxidativa em relação ao ácido fórmico. Este mecanismo é exemplificado na figura 08, onde estudos posteriores poderão comprovar tal mecanismo. Como também proposto por Iwasita (IWASITA, 2002), a oxidação completa do metanol consiste em uma sequência de reações paralelas, podendo seguir duas vias após os intermediários adsorvidos, onde i) temos o CO_{ads} sendo oxidado a CO_2 , e a outra ii) teríamos a formação de HCHO (Formaldeído), HCOOH (Ácido Fórmico) e posteriormente oxidados a CO_2 .

Figura 08—Mecanismo oxidação do Metanol via monóxido de carbono.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os parâmetros eletroquímicos para a avaliação dos materiais PtNi, tais como densidade de corrente máxima (j_p), que corresponde a eficiência na conversão eletroquímica de energia, potencial de corrente máxima (E_p) e potencial

de início de oxidação – *onset potential* (OP) que corresponde à energia necessária para o início do processo de oxidação sobre a superfície eletródica, frente à oxidação do metanol, são mostrados na Tabela 2.

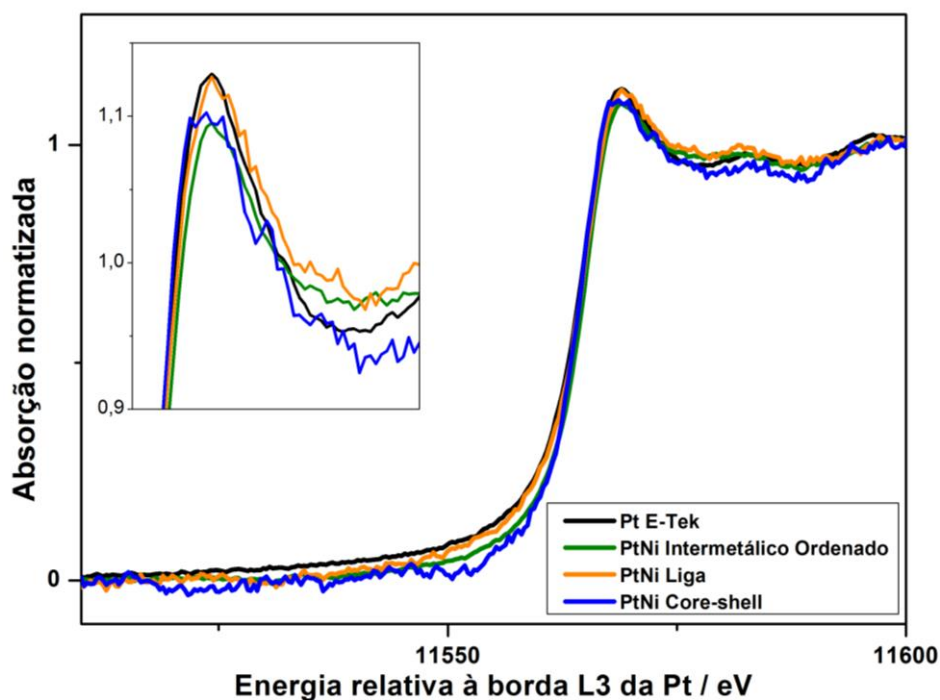
Tabela 2- Parâmetros eletroquímicos obtidos por VC e CA frente a eletro-oxidação do metanol.

Material	Voltametria Cíclica			Cronoamperometria	
	OP (V)	j_p (mA mg _{Pt} ⁻¹)	Ep (V)	j_p (mA mg _{Pt} ⁻¹)	Ep (V)
PtNi/C – Intermetálico	0,56	410	0,77	88	0,67
PtNi/C – Liga Metálica	0,59	109	0,77	13	0,67
Ni@Pt/C – Core Shell	0,56	310	0,85	138	0,83

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando os dados da Tabela 2, verificou-se que o nanomaterial PtNi/C em configuração core-shell e intermetálico ordenado apresentaram OP menos positivo (0,56 V) e uma velocidade de transferência eletrônica (j_p) consideravelmente superior. Tais resultados, são comprovados também através dos resultados das caracterizações físico-químicas das nanopartículas de PtNi, em análises de XAS (região de XANES), apresentados na figura 9, uma vez que observando a intensidade da linha branca, relacionado diretamente ao efeito eletrônico, temos uma menor intensidade desta linha nesses dois materiais, onde se evidencia uma doação de elétrons mais intensa do Ni para a Pt, favorecendo a adsorção da molécula de metanol e sua oxidação, caracterizando core-shell e intermetálico ordenado como os melhores eletrocatalisadores.

Figura 9 – Espectro XAS (região XANES) para materiais PtEtek e PtNi em diferentes configurações, E= 0,45V.



Fonte: ISHIKI, 2017.

Como proposto, a modificação da estrutura cristalina do material eletródico leva a uma alteração do potencial químico do sítio de adsorção e desta forma observa-se um desempenho eletroquímico diferenciado para cada uma das três estruturas estudadas de PtNi.

5 CONCLUSÃO

Mediante os estudos e resultados obtidos, tem-se que, para o combustível ácido fórmico nenhuma das configurações dos materiais PtNi/C (core-shell, intermetálico ordenado e liga metálica) apresentou superfície ativa para sua oxidação, sugerindo que a oxidação do metanol ocorra via monóxido de carbono, onde estudos posteriores poderão comprovar tal mecanismo. Verificou-se que o material nanoestruturado PtNi em configuração core-shell e intermetálico ordenado têm se apresentado como os melhores eletrocatalisadores para a reação em estudo, devido a influência geométrica e eletrônica e sendo que durante as atividades eletroquímicas as quais foram submetidos, apresentaram potencial de início (OP) menos positivo (0,56 V) e uma velocidade de transferência eletrônica (j_p) consideravelmente elevada, favorecendo assim a adsorção da molécula do combustível orgânico metanol para a sua eletro-oxidação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 195, p. 3431-3450, 2010.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1980.

BORTOLOTI, F. O efeito da ordenação e estrutura geométrica dos materiais PtSn/C e PdSn/C na eletrooxidação do glicerol em meio alcalino. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais – UNESP. Bauru, 2016.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C. Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações. **Livraria Almedina, Coimbra**, 1996.

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

CALLISTER JR., W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro, **LTC**, 8ª ed, 2012.

CHEN, D.; MINTEER, S. D. Mechanistic study of nickel based catalysts for oxygen evolution and methanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 27-37, 2015.

CHEN, Y.; YANG, F.; DAI, Y.; WANG, W.; CHEN, S. Ni@Pt Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1645-1649, 2008.

COMUM, Nosso Futuro. Comissão mundial sobre meio ambiente e desenvolvimento. **Rio de Janeiro: FGV**, 1991

DING, L-X.; LI, G-R.; WANG, Z-L.; LIU, Z-Q.; LIU, H.; TONG, Y-X. Porous Ni@Pt CoreShell Nanotube Array Electrocatalyst with High Activity and Stability for Methanol Oxidation. **Chemistry a European Journal**, v. 18, p. 8386–8391, 2012.

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

FETOHI, A. E., AMIN, R. S., HAMEED, R. A., EL-KHATIB, K. M. Effect of nickel loading in Ni@ Pt/C electrocatalysts on their activity for ethanol oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v.242, p.187-201, 2017.

FU, X-Z.; LIANG, Y.; CHEN, S-P.; LIN, J-D.; LIAO, D-W. Pt-rich shell coated Ni nanoparticles as catalysts for methanol electro-oxidation in alkaline media. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1893-1897, 2009.

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

HOOGERS, G. **Fuel cell technology handbook**. CRC press, 2002.

HSIEH, C., LIN, J., Fabrication of bimetallic Pt–M (M= Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 347-352, 2009

ISHIKI, N. D. A., Síntese e caracterizações de intermetálicos PtNi com diferentes estruturas. Trabalho de Conclusão de Curso em Licenciatura Química – UNESP. Bauru, 2017.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.

JIANG, Q.; JIANG, L.; HOU, H.; QI, J.; WANG, S.; SUN, G. Promoting Effect of Ni in PtNi Bimetallic Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction in Alkaline Media: Experimental and Density Functional Theory Studies J. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 19714–19722, 2010.

JIANG, Q.; JIANG, L.; WANG, S.; QI, J.; SUN, G.; A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 67-70, 2010.

KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, n.9, p.702-706, 1983.

KLIER, K. Methanol synthesis. **Advances in Catalysis**, v. 31, p. 243-313, 1982.

LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.

MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUM, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.

ONU. População mundial deve atingir 9,6 bilhões em 2050, diz novo relatório da ONU. **ONU Brasil**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

PARK, K-W; CHOI, J-H; KWON, B-K; LEE, S-A; SUNG, Y-E, HÁ, H-Y; HONG, SA; KIM, H.; WIECKOWSKI, A. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, 2002, 106, 1869-1877.

PERIANA, R. A.; TAUBE, D. J.; EVITT, E. R. Oxidation of Methane to Methanol. **Science**, v. 259, p. 15, 1993.

SILVA, M. R.; ÂNGELO, A. C. D.; DALL'ANTONIA, L. H. Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. **Química nova**, v. 33, n. 10, p. 2027-2031, 2010.

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

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v.27, n.4, p.648-654, 2004.

STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.6, p. 297–306, 2001.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, v.1, **New York: Wiley**, 2003.

XU, C.; HOU, J., PANG, X., LI, X., ZHU, M., TANG, B. Nanoporous PtCo and PtNi alloy ribbons for methanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 14, p. 10489-10498, 2012.