

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 15/08/2020.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

INSTITUTO DE QUÍMICA

DOUGLAS PHILIP MARTINEZ SARAIVA

**Estudos da reação de oxidação de etanol em meio alcalino sobre
nanopartículas bimetálicas PdM (M=Cu, Ag e Au) suportadas em carbono**

**Araraquara
2018**

DOUGLAS PHILIP MARTINEZ SARAIVA

Estudos da reação de oxidação de etanol em meio alcalino sobre nanopartículas bimetálicas PdM (M=Cu, Ag e Au) suportadas em carbono

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Hebe de las Mercedes Villullas

**Araraquara
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

S243e Saraiva, Douglas Philip Martinez
Estudos da reação de oxidação de etanol em meio
alcalino sobre nanopartículas bimetálicas PdM (M = Cu, Ag e
Au) suportadas em carbono / Douglas Philip Martinez
Saraiva. – Araraquara : [s.n.], 2018
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Catalisadores de paládio. 2. Células à combustível.
3. Etanol. 4. Eletrocatalise. 5. Catálise. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudos da reação de oxidação de etanol em meio alcalino sobre nanopartículas bimetálicas PdM (M=Cu, Ag e Au) suportadas em carbono"

AUTOR: DOUGLAS PHILIP MARTINEZ SARAIVA

ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



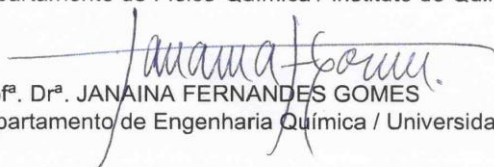
Profª. Drª. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. CECILIO SADAU FUGIVARA

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profª. Drª. JANAINA FERNANDES GOMES

Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 15 de agosto de 2018

“For my kind the true question is:
What is worth fighting for?”
Chen Stormstout

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha orientadora, Hebe de las Mercedes Villullas que me apoiou, orientou e me corrigiu durante esta longa jornada.

Gostaria de agradecer a meus companheiros de laboratório Irã Borges Coutinho Gallo, Felipe Berto Ometto, Rosendo Millian Parra e ao Gabriel Martins de Alvarenga pelos extensos debates de ideias científicas e do cotidiano que amenizaram o árduo trabalho de pesquisa.

A CNPq pela bolsa de mestrado concedida pelo processo 131234/2016-1

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo acesso à infraestrutura que possibilitou a realização de medidas de absorção de raios-X e à equipe da Linha de Luz SXS pela assistência durante os experimentos.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – DEMA/UFSCar, pelo uso da infraestrutura para a realização dos estudos por microscopia eletrônica de transmissão.

Dedico este trabalho a minha mãe Cassia por ter me criado, me amado e me ajudado sempre que eu mais precisei. Ao meu irmão Gabriel que sempre me serviu de inspiração e sempre me incentivou, a minha irmã Thais que sempre me apoiou e a minha pequena irmã Anne que sempre me traz alegria.

Dedico a minha amada, Li Yang, que tem me apoiado e me impulsionado durante todos esses anos, me trazendo alegria e suporte nos momentos mais difíceis sempre me dando um luz e forças para continuar.

Dedico ao meu pai, que me criou durante a infância, me ajudou a me desenvolver como pessoa e me fez amar a ciência como um todo.

Dedico este trabalho a meus sobrinhos, Ingrid e João Pedro, duas pestes que eu amo e espero que um dia façam suas próprias dedicatórias.

Dedico ao meu padrasto e minha madrasta, que têm servido como pai e mãe durante todos esses anos, cuidando e apoiando todo meu trajeto.

Dedico a todos meus amigos que me apoiaram e estiveram ao meu lado em diversos momentos durante toda essa jornada, em especial para o Rodrigo Cesar Costa, Irã Borges Coutinho Gallo e Gabriel Martins de Alvarenga que muitas vezes me acompanharam durante o árduo trabalho no laboratório.

RESUMO

Catalisadores bimetálicos PdM/C (M= Cu, Ag e Au) foram preparados utilizando o mesmo método de síntese e com a mesma composição nominal e caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. As propriedades eletrônicas do Pd foram estudadas por espectroscopia de absorção de raios-X. As diferenças em tamanho e morfologia das nanopartículas PdM evidenciou que o segundo metal afeta os processos de formação das nanopartículas. A adição do segundo metal também provoca uma diminuição da vacância eletrônica da banda 4d do Pd. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica e oxidação de CO adsorvido. A atividade catalítica para a oxidação de etanol foi avaliada por voltametria cíclica e por cronoamperometria. Medidas in situ por espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas para determinar os intermediários e produtos de reação. Os catalisadores PdAu/C e PdCu/C favorecem a quebra da ligação C-C em pequena extensão. A comparação das respostas dos materiais como preparados mostrou que a atividade catalítica para a oxidação de etanol do catalisador PdAu/C é muito superior à atividade de Pd/C, enquanto PdCu/C apresentou atividade similar ao Pd/C. O catalisador PdAg/C mostrou uma atividade baixa que resulta do fato de que a sua superfície é rica em Ag. Após dissolução da camada rica em Ag através da aplicação de ciclos de potencial em meio alcalino expondo os sítios de Pd, a atividade deste catalisador aumentou consideravelmente, tornando-se superior ao Pd/C. Foi verificado que também para PdAu/C e PdCu/C a aplicação de tratamentos eletroquímicos de varredura de potencial em meio alcalino promove mudanças na superfície dos catalisadores que resultam em aumentos expressivos das densidades de corrente de oxidação de etanol. Em todos os casos, estas modificações da superfície alteram também a forma como o CO se adsorve. De modo geral, foi verificado que a adição do segundo metal (Cu, Ag e Au) é benéfica à eletrocatalise da oxidação de etanol, embora cada metal adicionado parece produzir um efeito diferente.

Palavras-chave: Oxidação de etanol. Catalisadores bimetálicos. Catalisadores de Pd.

ABSTRACT

Bimetallic PdM/C (M= Cu, Ag and Au) catalysts were prepared using the same synthesis method and with the same nominal composition and characterized by X-ray diffraction and transmission electronic microscopy. The electronic properties were studied by X-ray absorption spectroscopy. The observed differences in size and morphology of the PdM nanoparticles evidenced that the second metal affects the nanoparticle formation processes. The addition of the second metal also promotes a decrease in the electronic vacancy of the Pd 4d band. The electrochemical characterization was carried out by cyclic voltammetry and oxidation of adsorbed CO. The catalytic activity for ethanol oxidation was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. In situ measurements by infrared spectroscopy (FTIR) were performed to determine the intermediate and reaction products. PdAu/C e PdCu/C catalysts favor to a small extent the C-C bond breaking. The comparison of the responses of as-prepared materials showed that the catalytic activity for ethanol oxidation of the PdAu/C catalyst is greater than the activity of Pd/C, while PdCu/C showed activity similar to that of Pd/C. The PdAg/C catalyst showed low activity that result from the fact that its surface is rich in Ag. After dissolution of the layer rich in Ag by applying a potential cycling procedure in alkaline medium and, thus, exposing the Pd sites, the activity of this catalyst increases considerably and became superior to Pd/C. It was also verified that applying electrochemical treatments of potential cycling in alkaline medium to PdAu/C and PdCu/C promotes changes on the surface of the catalysts that result in significant increases of the current densities of ethanol oxidation. In all cases, these modifications of the surface alter also the way in which CO adsorbed. In general, it was verified that the addition of the second metal (Cu, Ag and Au) is beneficial to the electrocatalysis of ethanol oxidation although each metal seems to produce a different effect.

Keywords: Ethanol oxidation. Bimetallic catalysts. Pd catalysts.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Vias de reação para oxidação de etanol sobre Pt em meio ácido (linhas contínuas) e básico (linhas tracejadas) propostas por Lai et al.⁹⁸. (Figura reproduzida com permissão. Copyright 2010, Elsevier B.V.) 26
- Figura 2 – Intermediários adsorvidos nas diferentes vias da reação de oxidação de etanol sobre Pd em meio alcalino propostos por Yang et al.¹⁰⁰. Círculos cinza representam os sítios ativos (**Fonte:** Autor, 2018.) 27
- Figura 3 – Esquema do procedimento de síntese empregado para obtenção dos catalisadores. (**Fonte:** Autor, 2018.) 30
- Figura 4 – Difrátogramas de raios-X dos catalisadores PdM/C e Pd/C. Posições dos picos de difração dos metais estão indicadas na Figura (Pd em azul, Cu em verde e Ag e Au em vermelho). (**Fonte:** Autor, 2018.) 34
- Figura 5 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador Pd/C. (**Fonte:** Autor, 2018.)* 36
- Figura 6 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador PdCu/C. (**Fonte:** Autor, 2018.) 36
- Figura 7 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula obtido para o catalisador PdCu/C. (**Fonte:** Autor, 2018.) 37
- Figura 8 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador PdAg/C. (**Fonte:** Autor, 2018.) 37
- Figura 9 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador PdAu/C. (**Fonte:** Autor, 2018.) 38
- Figura 10 – Espectros de absorção de raios-X normalizados obtidos para o catalisador de Pd/C em NaOH 0,1 M e diferentes potenciais. Na Figura inserida se mostra a região do pico de absorção ampliada. (**Fonte:** Autor, 2018.) 39
- Figura 11 – Espectros de absorção de raios-X normalizados obtidos em 0,6 V para catalisadores de Pd/C, PdCu/C PdAg/C e PdAu/C em NaOH 0,1 M. (**Fonte:** Autor, 2018.) 40

Figura 12 – Valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios-X de cada catalisador. **(Fonte:** Autor, 2018.) 41

Figura 13 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador Pd/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 42

Figura 14 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador Pd/C registradas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 43

Figura 15 – Curvas de voltametria cíclica (três primeiros ciclos) para o catalisador PdCu/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 43

Figura 16 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores PdCu/C e Pd/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 44

Figura 17 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores PdCu/C e Pd/C registradas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 45

Figura 18 – Curvas de voltametria cíclica (três primeiros ciclos) para o catalisador PdAg/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 45

Figura 19 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAg/C e Pd/C registradas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 46

Figura 20 - Curva de voltametria cíclica para o catalisador PdAg/C (primeiro ciclo) registrada em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 46

Figura 21 – Curvas de voltametria cíclica (quatro primeiros ciclos) para o catalisador PdAg/C registradas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . **(Fonte:** Autor, 2018.) 47

Figura 22 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAu/C e Pd/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 47

Figura 23 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador de PdAu/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 48

Figura 24 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAu/C, Au/C e Pd/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 49

Figura 25 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAu/C e Pd/C registradas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 50

Figura 26 – Curva de corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido no catalisador de Pd/C registrada em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 51

Figura 27 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador de PdAu/C registradas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} , começando a partir de $0,050 \text{ V}$ (em vermelho) e começando em $0,350 \text{ V}$ (em preto). (**Fonte:** Autor, 2018.) 52

Figura 28 – Curva de corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido registrada para o catalisador de PdAu/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 53

Figura 29 – Potencial de formação de monocamada de PdO e porcentagem de Au na superfície do catalisador versus o potencial do pico de redução de PdO. (**Fonte:** Autor, 2018.) 54

Figura 30 – Curva de voltametria cíclica para o catalisador de PdAu/C registrada em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 54

Figura 31 – Curva de corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido registrada para o catalisador de PdCu/C em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 55

Figura 32 – Curvas de corrente-potencial registradas para o catalisador de PdAg/C, com e sem CO adsorvido, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 56

Figura 33 – Curvas de corrente-potencial registradas com diferentes potenciais limites superiores para o catalisador de PdAg/C em meio alcalino. Inserida: Voltametria de Pd/C para comparação (**Fonte:** Autor, 2018.) 57

Figura 34 –Carga de redução de PdO versus potencial limite aplicado. (**Fonte:** Autor, 2018.) 57

Figura 35 – Espectros de FTIR in situ registrados em diferentes potenciais em solução KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (100 interferogramas). a) Pd/C, b) PdCu/C, c) PdAg/C, d) PdAu/C. (**Fonte:** Autor, 2018.) 59

Figura 36 – Espectros resultantes da subtração de espectros obtidos em E_{x-1} de espectros obtidos em potencial E_x . Para cada intervalo de potenciais, os resultados são mostrados para Pd/C(—), PdCu/C (—), PdAg/C(—) e PdAu/C(—). (**Fonte:** Autor, 2018.) 61

Figura 37 – Ampliação dos espectros calculados para o ΔE $0,4-0,3\text{V}$ para os catalisadores de Pd/C(—), PdCu/C (—), PdAg/C(—) e PdAu/C(—).(**Fonte:** Autor, 2018.) 62

Figura 38 – Ampliação do espectro calculado para o ΔE $0,9-0,8\text{V}$ para o catalisador de PdAu/C. (**Fonte:** Autor, 2018.) 62

Figura 39 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para o PdAg/C registradas a 50 mVs^{-1} em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. (**Fonte:** Autor, 2018.) 63

Figura 40 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por cronoamperometria registradas para PdAg/C polarizado em $0,6 \text{ V}$ em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,0 e 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

64

Figura 41 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador PdAg/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a 10 mVs⁻¹. O tratamento de 1 e 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

65

Figura 42 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para Pd/C registradas a 50 mVs⁻¹ em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. (**Fonte:** Autor, 2018.)

66

Figura 43 – Curvas de oxidação de etanol obtidas para Pd/C em 0,6 V em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,0 e 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

66

Figura 44 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador Pd/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a 10 mVs⁻¹. O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

67

Figura 45 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para PdCu/C registradas a 50 mVs⁻¹ em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. (**Fonte:** Autor, 2018.)

68

Figura 46– Curvas de oxidação de etanol obtidas para PdCu/C em 0,6 V em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,0 e 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

68

Figura 47 – Comparação das curvas de oxidação de etanol obtidas para Pd/C(preto) e PdCu/C(laranja) em 0,6 V em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. catalisadores sem tratamento (linha solida) e depois do tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V em meio alcalino (linha tracejada) a 50 mVs⁻¹(**Fonte:** Autor, 2018.)

69

Figura 48 – Comparação dos valores de densidade de corrente de oxidação de etanol registrados para os catalisadores de Pd/C e PdCu/C após 45 minutos de polarização a 0,6 V antes e depois de cada tratamento aplicado. (**Fonte:** Autor, 2018.) 69

Figura 49 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador PdCu/C em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a 10 mVs^{-1} . O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 70

Figura 50 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para PdAu/C registradas a 50 mVs^{-1} em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} + etanol 0,5 mol L^{-1} saturada de argônio. (**Fonte:** Autor, 2018.) 71

Figura 51 – Curvas de oxidação de etanol obtidas para PdCu/C em 0,6 V em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} + etanol 0,5 mol L^{-1} saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,0 e 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 71

Figura 52 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador PdCu/C em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a 10 mVs^{-1} . O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 71

Figura 53 – Comparação das curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido registradas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a 10 mVs^{-1} para os diferentes catalisadores, após o tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:** Autor, 2018.) 72

Figura 54 – Comparação dos valores de densidade de corrente de oxidação de etanol registrados para os diferentes catalisadores após 45 minutos de polarização a 0,6 V antes e depois de cada tratamento aplicado. (**Fonte:** Autor, 2018.) 73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CATALISADORES DE PdAu	20
1.2	CATALISADORES DE PdAg	22
1.3	CATALISADORES DE PdCu	23
1.4	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL	26
2	OBJETIVOS	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	29
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES	31
3.2.1	<i>Difração de raios-X</i>	31
3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	31
3.2.3	<i>Espectroscopia de absorção de raios-X</i>	31
3.2.4	<i>Medidas eletroquímicas</i>	32
3.2.5	<i>Medidas espectro-eletroquímicas</i>	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	34
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	36
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X	38
4.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA	41
4.4.1	<i>Determinação de área ativa de Pd</i>	48
4.5	AValiação da ELECTROOXIDAÇÃO DE ETANOL	58
4.5.1	<i>Estudos por espectroscopia de absorção no infravermelho</i>	58
4.5.2	<i>Estudos por métodos eletroquímicos</i>	62
5	CONCLUSÕES	74
	REFERENCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A decisão da Organização dos Países Exportadores de Petróleo, em 1973, de reduzir a produção do petróleo, como represália às ações americanas na guerra de Yom Kippur do mesmo ano, forçando um aumento considerável do preço produziu a maior crise do petróleo já registrada¹. Esta crise afetou a economia mundial e evidenciou a sua forte dependência em relação ao petróleo. Em consequência, muitos países passaram a procurar por outras maneiras de utilizar e produzir energia. O governo brasileiro, por exemplo, criou programas de incentivo à produção e uso de álcool como combustível² sendo que atualmente o Brasil é um dos maiores produtores de etanol com uma rede de distribuição já bem estabelecida³. No entanto, após mais de quatro décadas e de diversas pequenas e grandes crises, o petróleo e outros combustíveis fósseis ainda têm participação expressiva na matriz energética.

Essa utilização de petróleo e outros combustíveis fósseis para geração de energia tem trazido diversos problemas ambientais, como poluição do ar em grandes centros urbanos, vazamentos de petróleo em oceanos e até mesmo o aquecimento global, sendo que este último tem sido tópico de diversos encontros e acordos mundiais.

Na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento no Rio de Janeiro (Eco-92) estas questões foram tratadas e a importância das energias renováveis ficou ainda mais evidente. Nesta conferência ficou acordado que o uso destas energias alternativas deveria ser aumentado continuamente com o intuito de diminuir os impactos das mudanças climáticas. Atualmente, há consenso na comunidade científica ao apontar o aumento nas emissões de gases de efeito estufa como principal causa do fenômeno de aquecimento global observado durante os últimos 50 anos⁴.

Toda esta iniciativa vem de diversos estudos apontando que reduzir a poluição do ar poderia evitar milhões de mortes prematuras (estimadas em 7 milhões por ano) e as suas consequências na economia⁵. A poluição do ar nas cidades tem efeitos muito nocivos na saúde que são devidos, principalmente, às emissões de gases tóxicos e material particulado dos veículos⁶.

Embora existam diversas formas para geração de energias renováveis, como as energias hidroelétrica, eólica, solar (fotovoltaica), geotérmica e das marés, a conversão de energia química em energia elétrica utilizando dispositivos eletroquímicos pode ser mais facilmente aplicada em veículos.

Entre os dispositivos eletroquímicos que podem ser utilizados para tal aplicação existem as baterias e as células a combustível⁷. A principal diferença entre elas é que as baterias são dispositivos de armazenamento de energia enquanto as células a combustível são dispositivos de conversão de energia. A máxima energia disponível numa bateria depende da quantidade de substâncias químicas armazenadas no seu interior⁸. As células transformam energia química em energia elétrica enquanto são alimentadas com o combustível e o oxidante⁹.

Apesar da aparente vantagem das células a combustível, algumas tecnologias se beneficiam mais do uso de baterias, como equipamentos eletrônicos de baixo consumo, para os quais um reservatório de combustível seria mais custoso que benéfico, como no caso dos celulares, computadores portáteis, controles remotos entre outros diversos sistemas amplamente utilizados na atualidade.

Outro nicho em que as baterias têm sido utilizadas recentemente é em veículos elétricos, como por exemplo os recentes carros da Tesla Motors e a colossal frota chinesa de carros, motos e bicicletas elétricas que já somavam mais de 250 milhões de veículos em 2016¹⁰.

Ainda que as baterias tenham mostrado imensa força neste nicho com os investimentos dos Estados Unidos e da China, a tecnologia de células a combustível também tem despontado em países menores, mas com poder econômico considerável como o Japão e a Coreia do Sul os quais não possuem recursos naturais para implementar uma frota movida a baterias, mas podem facilmente se sustentar com uma frota movida a células a combustível, como o caso do Japão que tomou como política de governo se tornar uma sociedade de hidrogênio por volta de 2040¹¹.

A grande vantagem da tecnologia de células a combustível está ligada diretamente ao cerne da tecnologia que é a utilização de combustíveis, onde enquanto as baterias possuem limitações de tempo de recarga, baixa autonomia e baixa densidade energética, a célula a combustível opera com tempo de recarga (abastecimento) muito inferior, tendo autonomia dependente do tamanho de seus

reservatórios que podem ser fácil e rapidamente reabastecidos, e densidade energética muito superior.

Vale ressaltar também a maior eficiência teórica das células a combustível em relação aos motores a combustão interna que apesar de também utilizarem combustíveis que possuem grande densidade energética, operam por expansão de gases tendo assim limitações teóricas diferentes. No caso dos motores a combustão interna a eficiência teórica é limitada pelo ciclo de Carnot e inferior a 50%. Enquanto nas condições usuais de operação, a eficiência teórica máxima de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio é próxima aos 90%¹².

Visto que a eficiência teórica das células a combustível é alta, diversos sistemas foram desenvolvidos ao longo dos anos e podemos classificá-las de acordo com o eletrólito utilizado ou pela temperatura de trabalho, visto que cada sistema opera em uma temperatura adequada, elas são divididas entre células de temperatura alta, média e baixa⁹.

Apesar que em temperaturas elevadas (acima de 800°C) a eficiência teórica dos motores a combustão interna e das células a combustível se equipara, as vantagens trazidas pela temperatura elevada acabam dando um novo fôlego a estas células a combustível.

Dentre as principais vantagens pode-se listar:

- 1 – Reações com cinética mais rápida que acabam apresentando menores sobrepotenciais de ativação;
- 2 – Utilização de metais nobres deixa de ser necessária;
- 3 – As perdas de temperatura do sistema podem ser utilizadas para o aquecimento do complexo no qual o sistema está instalado.

Entre os sistemas de alta temperatura podem-se citar dois tipos, as células a combustível de óxidos sólidos e as células a combustível de carbonato fundido, onde a primeira trabalha em temperaturas de 1000 a 800 °C e a segunda de 800 a 600 °C⁹.

Na categoria de células a combustível de temperatura média pode-se citar ainda a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*) operando em temperaturas de 200 a 150 °C, sendo que o principal aparelho

comercial deste tipo o PAFC 200-kW CHP é largamente utilizado como sistema de backup em hospitais, bases militares, escritórios privados e governamentais e até mesmo em prisões por todos os Estados Unidos⁹.

No entanto, dentre os distintos tipos de células, as que são mais adequadas para aplicação em veículos e dispositivos portáteis são as que operam em temperaturas baixas (120 – 80 °C). Por exemplo, as células PEM (Proton-Exchange Membrane Fuel Cell) que operam tipicamente em temperaturas menores que 120 °C utilizando uma membrana trocadora de prótons (Nafion) como eletrólito^{13; 14}.

Nas células PEM alimentadas com H₂ ou nas equivalentes alimentadas diretamente com álcool (DAFCs – Direct Alcohol Fuel Cells) os eletrodos são de Pt (na forma de nanopartículas sobre um suporte de carbono) ou baseados em Pt (Pt combinada com pequenas quantidades de outro metal de transição)¹⁵.

A Pt é um metal extremamente raro e caro. Estima-se que apenas 100.000 toneladas poderiam estar disponíveis para a exploração comercial, das quais seriam necessários 72% para manter uma frota de 800 milhões de carros pessoais¹⁶.

Por conta desta raridade e custo elevado a substituição da Pt por materiais mais baratos e abundantes é altamente desejável e muita pesquisa foi realizada com este intuito¹⁷, principalmente para a reação de redução de oxigênio¹⁸ constatando-se que os desempenhos de materiais alternativos sem Pt são geralmente baixos em meio ácido. A abordagem mais utilizada tem sido a combinação da Pt com outros metais de transição¹⁹⁻²³. Nesta abordagem, a diminuição da quantidade de Pt se dá em função da substituição de uma fração dos átomos de Pt por átomos de um segundo metal, o que resulta na modificação da estrutura superficial do catalisador e/ou das propriedades eletrônicas da Pt. A Pt fornece os sítios de adsorção enquanto a função do outro metal – menos nobre – é prover espécies OH que se formam em potenciais mais baixos que na Pt (mecanismo bifuncional) ou alterar a ocupação eletrônica da banda 5d da Pt modificando assim as energias de adsorção (efeito eletrônico). Esses efeitos, por sua vez, podem variar dependendo do tamanho das nanopartículas e das nanoestruturas da superfície^{24; 25}. Diversos artigos mostraram que a nanoestrutura do catalisador pode exercer uma forte influência na atividade catalítica²⁴⁻³¹.

Nanopartículas bimetálicas com nanoestruturas desordenadas (soluções sólidas) foram muito estudadas. Descrições dos métodos de síntese mais comuns e

dos resultados obtidos para diferentes reações relevantes às células PEM podem ser encontrados na literatura^{20; 32-34}. As atividades catalíticas mostraram melhoras para ligas ordenadas (intermetálicos)³⁵⁻³⁹ e para catalisadores do tipo core-shell⁴⁰⁻⁴³.

Uma possibilidade para minimizar ou evitar a utilização de Pt nos catalisadores é a utilização de células a combustível alcalinas. Estas células (AFC - alkaline fuel cell) foram desenvolvidas inicialmente utilizando-se como eletrólito uma solução concentrada de KOH (30-50 %) e operam em temperaturas ao redor de 80 °C¹³. Os desempenhos das AFCs são melhores que os das células PEM porque o meio básico favorece a cinética das reações (principalmente da reação de redução de oxigênio), mas tem como desvantagem a reação do eletrólito com o CO₂ atmosférico, que provoca a precipitação de carbonato de potássio.

Dessa forma, mesmo que as AFCs fossem vantajosas por poderem utilizar metais menos nobres que a Pt como catalisador as PEM e DAFCs foram mais estudadas dado os avanços das membranas trocadoras de prótons.

No entanto, os estudos em meio alcalino receberam mais recentemente um novo impulso em razão dos progressos no desenvolvimento de membranas trocadoras de OH⁻⁴⁴⁻⁴⁹. Estes desenvolvimentos aumentaram a viabilidade de produzir eletricidade utilizando álcoois como combustíveis em células DAFCs alcalinas⁵⁰⁻⁵², que são muito mais vantajosas que as DAFCs ácidas. Em meio alcalino, as espécies oxigenadas necessárias para oxidar intermediários fortemente adsorvidos que bloqueiam sítios de reação, como CO, já estariam disponíveis em grande quantidade no eletrólito. Além das vantagens de uma melhora na cinética das reações já mencionadas⁵³, metais menos nobres, mais baratos e abundantes, que não tem estabilidade para serem utilizados meio ácido, são estáveis em meio alcalino e se tornam opções viáveis para substituir a Pt e assim reduzir significativamente o custo dos catalisadores⁵¹.

Uma das possibilidades mais interessantes para as DAFCs alcalinas é a substituição da Pt por Pd, que é consideravelmente mais abundante. O Pd é inativo para a oxidação de álcoois em meio ácido⁵⁴, mas apresenta boa atividade catalítica em meio alcalino.

De modo geral, a estratégia de busca de catalisadores eficientes baseados em Pd é similar à utilizada para Pt, ou seja, se tenta melhorar o desempenho através

da combinação com outros metais de transição^{55; 56} que podem contribuir a mudanças na estrutura eletrônica e da superfície.

1.1 CATALISADORES DE PdAu

O ouro que já foi considerado inativo como catalisador, passou a ser muito estudado após a década de 1980 quando foi descoberto que em forma de partículas nanométricas possui atividade expressiva em reações como a oxidação do CO⁵⁷. Atualmente, Au é utilizado como catalisador em diversas reações como, por exemplo, a formação de ligações C-C, funcionalização de cadeias carbônicas com heteroátomos e para modificar a estereosseletividade de reações de formação de piranos^{58; 59}.

Em 1995 os esforços de Biswas et al.⁶⁰ em compreender a ação de catalisadores de Au na oxidação do CO culminaram em um dos primeiros trabalhos a juntar partículas de Au e de Pt em células a combustível alcalinas. Neste trabalho, os autores produziram catalisadores de Pt com partículas de Au suportadas em óxido férrico e carbono grafítico, obtendo assim catalisadores eficientes, na oxidação de CO e metanol onde a principal contribuição do Au fora atribuída a oxidação do CO gerado durante a oxidação do metanol.

Em 2005, Roy e Assiongbon⁶¹ ao investigarem a oxidação de metanol em Au observaram que em seu sistema praticamente não havia envenenamento por quimissorção de CO.

Investigando materiais para aplicação em células a combustível de ácido fórmico em 2006 Larsen et al.⁶² observaram que o sistema PdAu poderia ser utilizado com êxito, verificando que mesmo tendo uma menor área ativa exposta os catalisadores de PdAu atingiram uma atividade superior à do Pd suportado em carbono.

Em 2007, Zhou e Lee⁶³ publicaram um artigo no qual relatam a produção de um catalisador do tipo core@shell de Au@Pd para o qual se observou tanto o aumento na atividade de oxidação do ácido fórmico quanto um aumento da estabilidade do catalisador. Com relação ao aumento na atividade catalítica os autores sugeriram que,

por seus materiais praticamente não terem Au na superfície, o efeito sinérgico se resumiria a um efeito de preenchimento da banda 4d do Pd.

Em 2010, Xu et al.⁶⁴ estudando a oxidação de etanol no sistema PdAu notaram que a densidade de corrente aumentava conforme a quantidade de Pd superficial se tornava maior. No entanto, quanto mais Au na superfície mais estável o catalisador se tornava.

Já em 2013 Feng et al.⁶⁵ constataram que a presença do Au nos catalisadores de Pd aumenta a atividade catalítica para a oxidação de etanol e a estabilidade dos mesmos, sugerindo ainda que este poderia ser um dos caminhos que moldariam a evolução das células a combustível a etanol.

Em 2014, Qin et al.⁶⁶ observaram que seus catalisadores de PdAu com baixo grau de liga exibiam uma atividade catalítica para a oxidar etanol melhor que os outros sistemas com maior grau de liga, e atribuíram esta melhora à grande quantidade de Pd na superfície e à melhora na adsorção de grupos hidroxilas na superfície dos catalisadores.

Em um artigo de revisão de 2014, Yin et al.⁶⁷ apontaram que o sistema PdAu tem recebido muita atenção quando comparado aos sistemas PdAg e PdCu, e afirmaram que esta atenção é devida à descoberta da atividade catalítica do Au na oxidação do CO. Estes autores ainda relataram que já foram demonstrados materiais do tipo core-shell Au@Pd com atividade catalítica 40 vezes superior à do Pd com relação a oxidação do metanol, tendo ainda uma estabilidade pelo menos sete vezes maior em meio alcalino.

Em 2016, Chen et al.⁴⁰ sugeriram que os efeitos das deformações e efeitos eletrônicos do Au no núcleo das partículas junto do mecanismo bifuncional do sistema PdAu, deveriam ser os responsáveis pelas melhoras observadas na atividade catalítica na oxidação do etanol.

No início de 2017, Zhang et al.⁶⁸ propuseram que o aumento de defeitos superficiais nas partículas do tipo Au@Pd poderia também melhorar a atividade catalítica dos materiais para oxidar etanol.

Em 2018, Gallo et al.⁶⁹ estudaram catalisadores de PdAu de distintas composições e mostraram que o aumento na quantidade de Au promove um aumento

na ocupação eletrônica das bandas 4d do Pd que resulta numa menor quantidade de espécies oxigenadas na superfície do Pd.

1.2 CATALISADORES DE PdAg

Os catalisadores de Ag são relevantes em diversos processos heterogêneos como, por exemplo, em reações de deshidrogenação⁷⁰, na oxidação de amônia⁷¹, e na oxidação de formaldeído⁷². A atividade catalítica da Ag tem sido investigada em meio alcalino para processos eletroquímicos como a redução de oxigênio^{73; 74; 75} e, mais recentemente, a redução de CO₂⁷⁶.

Um dos primeiros estudos da oxidação de etanol sobre Ag foi publicado em 1978 por Madix e Wachs⁷⁷, que reportaram que a dependência da oxidação do etanol a formaldeído ou etileno deriva das concentrações superficiais de intermediários etoxi e de formas oxidadas de Ag. No entanto, como os experimentos foram realizados em alto vácuo e em temperaturas elevadas não representam as condições observadas nos processos eletroquímicos.

Poucos trabalhos sobre a oxidação de etanol em catalisadores contendo Ag com foco em possíveis aplicações em anodos de células a combustível foram publicados.

Entre os artigos que relatam a utilização de Ag, a atividade para a oxidação de etanol do sistema PdAg em diferentes proporções de Pd/Ag, diferentes concentrações de KOH, e diferentes temperaturas foram estudadas em um artigo de Nguyen et al. de 2009⁷⁸. Os resultados obtidos mostraram que a energia de ativação para a reação de oxidação de etanol diminui em pouco mais de 12% ao adicionar Ag em quantidade atômica igual a de Pd ao catalisador Pd/C. Os autores sugerem que a adição de Ag facilita a adsorção de OH na superfície do catalisador, o que deveria ajudar a oxidar o etanol e eliminar intermediários que envenenam a superfície. No entanto, o excesso de íons OH⁻ em solução poderia ser prejudicial à reação uma vez que este aparenta começar a competir com o etanol na ocupação de sítios ativos. Por outro lado, o artigo não considera diferenças no grau de liga e tamanho de partícula.

O grau de liga foi correlacionado com a atividade catalítica em um trabalho publicado por Li et al. em 2011⁷⁹, sendo observado um perfil do tipo vulcão onde a atividade aumenta até 33% de Ag e com a adição de mais Ag o sistema começa a perder atividade.

Da mesma forma que Li et al.⁷⁹, Oliveira et al. estudaram diferentes composições de ligas de PdAg percebendo o mesmo perfil do tipo vulcão entre a composição e a atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol. Os autores encontraram para suas ligas macroscópicas um máximo de atividade catalítica para a oxidação de etanol em 21% de Ag⁸⁰, sendo que o aumento na atividade catalítica se deve a Ag promover a adsorção de espécies oxigenadas que ajudariam a oxidar os intermediários de reação.

Existem ainda artigos que propõem um aumento expressivo da atividade catalítica do Pd no sistema PdAg como sendo parcialmente devido as estruturas únicas como as estruturas *raspberry-like*⁸¹ e *flower-like*⁸² além de atribuir tal aumento de atividade à adsorção facilitada de OH devido a Ag e à modificação da estrutura eletrônica do Pd.

1.3 CATALISADORES DE PdCu

Atualmente, os catalisadores de cobre são utilizados industrialmente em reações desde hidrogenação, reações de fechamento de anel, oxidação e até mesmo como catalisador em propelentes de foguetes balísticos⁸³.

Em 2014 Zhao et al.⁸⁴ prepararam redes nanométricas de PdCu com diferentes composições, observando uma melhora catalítica para a reação de oxidação de etanol para todas as composições obtidas, principalmente para a que continha 27% Cu, que apresentou quase 8 vezes mais atividade específica que o Pd/C comercial. Ao correlacionar a atividade com a composição os autores encontraram um comportamento do tipo “vulcão” onde há um aumento da atividade até 27% de Cu e a partir deste valor a atividade começa a decrescer. Os autores atribuíram esse aumento de atividade à diminuição da força de adsorção dos intermediários oxigenados ao Pd devido à inserção de Cu. No entanto ao se inserir uma quantidade

maior que 27% de Cu ao Pd esta força de adsorção ficaria fraca demais o que levaria à uma diminuição da atividade.

Em 2015, Mukherjee et al.⁸⁵ estudaram o sistema PdCu em diferentes composições. Neste estudo, eles também correlacionaram a atividade catalítica com a composição observando um comportamento do tipo vulcão, mas diferente do trabalho de Zhao et al.⁸⁴, com um máximo de atividade catalítica que está próximo a 10% de Cu. Os autores interpretaram o aumento de atividade em termos do mecanismo bifuncional, onde o Cu adsorve hidroxilas ajudando na oxidação do etanol adsorvido no Pd. No entanto, a existência de Cu na superfície diminui a quantidade de Pd e, portanto, a quantidade de sítios ativos. Eles também especulam que o efeito eletrônico gerado pela formação de liga seria um fator de menor importância já que o catalisador Pd_{0,9}Cu_{0,1}/C apresentava o menor grau de liga entre os materiais, mas apresentando a melhor atividade.

Em 2016 Guo et al.⁸⁶ sintetizaram catalisadores de PdCu/C com diferentes proporções Pd:Cu. Dentre todas as proporções, o material Pd₉Cu₁/C apresentou a maior atividade catalítica para a oxidação de etanol, sendo até 4 vezes maior que o Pd/C. Entre as características deste material, grande quantidade de óxidos de Cu(I) e Cu(II) foram determinadas por XPS, o que sugere que pelo menos uma parte do Cu não estaria na forma de liga. A quantidade de óxidos de Pd pouco aumentou (cerca de 3%) em relação a Pd/C. A melhora observada é similar à reportada por Mukherjee et al. no ano anterior⁸⁵.

Ainda em 2016, Wang et al.⁸⁷ com o intuito de estudar o efeito de diferentes morfologias na atividade das partículas de PdCu, estudaram partículas quase esféricas, nanobastões e rede de nanofios e encontraram que as partículas quase esféricas apresentaram a melhor atividade catalítica em relação à reação de oxidação de etanol e maior estabilidade, tendo atividade superior ao catalisador de Pd/C comercial. Apesar de chegar a tal conclusão em relação à influência da morfologia do catalisador, eles desconsideraram a composição dos catalisadores produzidos para explicar as diferentes atividades, mesmo tendo dados de composição obtidos por EDS que indicavam que o catalisador que apresentou maior atividade catalítica específica tinha apenas 20% de Cu, enquanto os que apresentaram menor atividade tinham 50%. Embora não tenha sido discutido, a porcentagem de Cu do material com maior

atividade (20%), está de acordo com os dados obtidos por Guo et al.⁸⁶ e por Mukherjee et al.⁸⁵.

Apesar de existir uma quantidade maior de artigos sobre a eletrooxidação de etanol sobre catalisadores de PdCu⁸⁸⁻⁹⁵, em geral se ignoram as diferenças em propriedades determinantes para a avaliação da atividade como a área superficial, a composição, a morfologia, o grau de liga, etc., que variam consideravelmente quando se comparam os diferentes trabalhos.

Alguns dos artigos apenas atribuem o aumento da atividade catalítica a um “efeito sinérgico” ou ao mecanismo bifuncional sem aprofundar nas interpretações. De forma geral, a maioria dos trabalhos reportam que a adição de Cu ao Pd provoca uma melhora da atividade catalítica para a oxidação de etanol, mas o efeito contrário foi observado em trabalhos prévios do grupo⁹⁶.

1.4 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL

A oxidação de etanol foi extensamente estudada em meio ácido, principalmente utilizando-se catalisadores baseados em Pt. Os aspectos mais importantes são discutidos em artigos de revisão^{19; 97}.

Hoje se sabe que a oxidação do etanol ocorre por reações paralelas que levam à formação acetaldeído e ácido acético (ou acetato, em meio alcalino) que são produtos da oxidação incompleta do álcool. A oxidação incompleta limita a eficiência da reação de oxidação de etanol. A oxidação completa a CO₂ ocorre em baixíssima proporção ou não ocorre. Os catalisadores de Pd são extremamente sensíveis ao pH da solução de forma que enquanto são inativos em meio ácido em meio alcalino apresentam uma boa atividade catalítica. No geral, para Pd a reação ocorre por um mecanismo muito similar que para a Pt, produzindo intermediários que podem envenenar a superfície do catalisador e que só em potenciais mais elevados são oxidados⁹⁷.

A reação de oxidação de etanol é usualmente representada como ocorrendo através de duas vias paralelas denominadas C1 e C2. Na via denominada C1 ocorre a quebra da ligação C-C e são formadas espécies intermediárias CH_x e CO que podem

ser oxidadas a CO_2 e H_2O . Já na via C2 não ocorre a quebra da ligação C-C formando espécies como ácido acético e acetaldeído. A Figura 1 mostra as vias de reação propostas por Lai et al. para a reação em meio ácido e em meio alcalino⁹⁸.

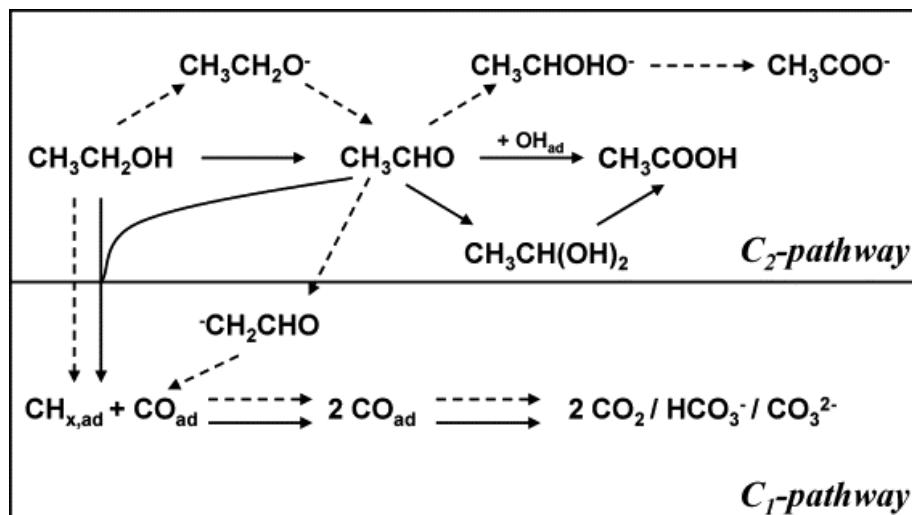


Figura 1 – Vias de reação para oxidação de etanol sobre Pt em meio ácido (linhas contínuas) e básico (linhas tracejadas) propostas por Lai et al.⁹⁸. (Figura reproduzida com permissão. Copyright 2010, Elsevier B.V.)

Em 2009 Liang et al.⁹⁹ ao estudarem o mecanismo da reação de oxidação de etanol sobre Pd propuseram que a etapa determinante da velocidade de reação seria a remoção das espécies etóxi adsorvidas. Segundo o mecanismo proposto, as espécies etóxi estariam fortemente adsorvidas na superfície de forma que limitariam a velocidade de reação por obstruírem os sítios ativos.

Diferentemente, Yang et al.¹⁰⁰ propuseram que a reação de oxidação de etanol sobre Pd em meio alcalino ocorre através da adsorção do C- α que levaria à desidrogenação do álcool formando uma espécie acetila adsorvida que, por sua vez, pode sofrer sucessivas reações para formar espécies como $\text{CO}_{(\text{ad})}$ e $\text{CH}_{\text{x(ad)}}$ ou prosseguir por um mecanismo onde o C- α é oxidado formando acetato adsorvido que é então liberado à solução. Nesse estudo de 2014, Yang et al. propõem que a etapa limitante em altos potenciais é a reação de quebra da ligação C-C do grupo acetila adsorvido, ao contrário do que fora anteriormente sugerido por Liang et al. em 2009⁹⁹. A reação como idealizada por Yang et al.¹⁰⁰ é mostrada na Figura 2.

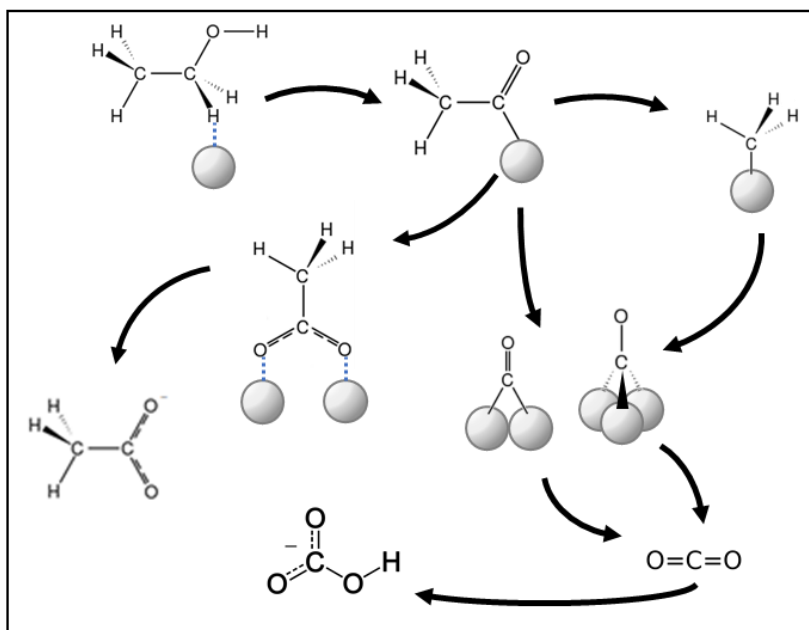


Figura 2 – Intermediários adsorvidos nas diferentes vias da reação de oxidação de etanol sobre Pd em meio alcalino propostos por Yang et al.¹⁰⁰. Círculos cinza representam os sítios ativos (**Fonte:** Autor, 2018.)

Até o momento, os dados publicados ainda não permitiram elucidar completamente a influência das propriedades químicas, estruturais e eletrônicas na atividade catalítica e nos mecanismos de reação, o que seria importante para elucidar quais propriedades deveriam ser almejadas no desenvolvimento de novos catalisadores multifuncionais para produzir energia utilizando etanol como combustível. Um dos problemas é que as propriedades dependem de como os materiais são preparados e o outro é que são interdependentes. De modo geral, as explicações para os aumentos de atividade são propostas mais ou menos compatíveis com os dados experimentais, mas faltam estudos sistemáticos e evidências baseadas nos produtos de reação e em resultados experimentais referidos à estrutura eletrônica.

Até onde é sabido, estudos sistemáticos da influência do segundo metal e/ou nanoestrutura na atividade catalítica e no mecanismo da oxidação de etanol não foram publicados e ainda são necessários. Com o intuito de aprofundar a compreensão dos efeitos químicos e estruturais foi proposta a realização de um estudo comparativo das propriedades eletrônicas, dos desempenhos em termos de corrente e da distribuição de produtos da reação da oxidação de etanol em nanopartículas bimetálicas PdM (M= Au, Ag e Cu) suportadas em carbono preparadas pelo mesmo método e com a mesma composição nominal.

5 CONCLUSÕES

Foram preparados catalisadores bimetálicos PdM/C (M= Cu, Ag e Au) por um único método de síntese e com a mesma composição nominal.

As diferenças em tamanho e morfologia das nanopartículas PdM obtidas evidenciou que a mudança do segundo metal afeta os processos de formação das mesmas.

A adição do segundo metal (Cu, Ag e Au) produz um aumento no preenchimento eletrônico da banda 4d do Pd.

De modo geral, o trabalho realizado permite concluir que a adição do segundo metal (Cu, Ag e Au) é benéfica à eletrocatálise da oxidação de etanol, embora cada metal adicionado parece produzir um efeito diferente. PdAu/C e PdCu/C favorecem a quebra da ligação C-C em pequena extensão.

Um tratamento eletroquímico consistente em 5 ciclos de potencial até 1,4 V promove mudanças na superfície dos catalisadores que aumentam expressivamente as densidades de corrente de oxidação de etanol. Além disso, este tratamento parece afetar a estrutura da superfície e, conseqüentemente a forma como o CO se adsorve.

REFERENCIAS

- 1 OFFICE OF THE HISTORIAN. **Oil Embargo 1973-1974**. Disponível em: < <https://history.state.gov/milestones/1969-1976/oil-embargo>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- 2 SANTOS, M. H. D. C. **Política e políticas de uma energia alternativa**: O caso do Proalcool. Rio de Janeiro: Notrya, 1993. 352 p.
- 3 RENEWABLE FUEL ASSOCIATION. **Industry statistics**. Disponível em: < <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454098996479-8715d404-e546>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- 4 EDENHOFER, O. et al. (Ed.). **Renewable energy sources and climate change mitigation**: special report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge: Cambridge University press, 2012, 1075 p.
- 5 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy outlook 2016**. Paris, 2016. 11 p.
- 6 RODRIGUES, C. G. et al. Projeção da mortalidade e internações hospitalares na rede pública de saúde atribuíveis à poluição atmosférica no Estado de São Paulo entre 2012 e 2030. **Revista Brasileira de Estudos de População**, v. 32, n. 3, p. 489-509, dez. 2015.
- 7 STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4507-4520, Sept. 2011.
- 8 HUGGINS, R. **Advanced batteries**: Materials science aspects. New York: Springer US, 2009. 474 p.
- 9 LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, , 2003. 406 p.
- 10 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global EV outlook 2017**: two million and counting. Paris, 2017. 66 p.
- 11 BEHLING, N. Japan's new plan to become a hydrogen society: will japan succeed? **ECS Transactions**, v. 65, n. 1, p. 1-23, 2015.
- 12 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells**: fundamentals, technology and applications. 4th ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. 509 p.
- 13 SRINIVASAN, S. **Fuel cells**: from fundamentals to applications. 1st ed. New Dehli: Springer, 2006. 662 p.
- 14 BAGOTSKY, V. S. **Fuel cells**: problems and solutions. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 406 p.
- 15 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, v. 1, n. 4, p. 162-193, Dec. 2000.
- 16 GALLO, I. B. C. **Preparação e teste de nanocatalisadores PtFeNi/C e PtFeCo/C para redução de oxigênio**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2013.
- 17 BROUZGOU, A.; SONG, S. Q.; TSIKARAS, P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: current status, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.127,n. 30, p. 371-388, Sept. 2012.

- 18 ALONSO-VANTE, N. Platinum and non-platinum nanomaterials for the molecular oxygen reduction reaction. **Chemphyschem**, v. 11, n. 13, p. 2732-2744, Sept. 2010.
- 19 TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V.; KUZOV, A. V. Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol. **Russian Chemical Reviews**, v. 82, n.11, p. 1047- 1065, Apr. 2013.
- 20 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, June 2007.
- 21 LÉGER, J. M. et al. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25, p. 5118-5125. Sept. 2005.
- 22 VIGIER, F. et al. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1, p. 111-121. Nov. 2006.
- 23 VIGNAROOBAN, K.; LIN, J.; ARVAY, A. et al. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 4, p. 458-472, Apr. 2015.
- 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, June 2010.
- 25 GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. M. Relevance of electronic effects on the yield of CO₂ from methanol oxidation. **Langmuir**, v.28, n. 2, p.1064-1067, Jan. 2012.
- 26 BING, Y. et al. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 6, p. 2184-2202, Mar. 2010.
- 27 MALHEIRO, A. R. et al. The extent on the nanoscale of Pt-skin effects on oxygen reduction and its influence on fuel cell power. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20267–20271, Nov. 2010.
- 28 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, May 2010.
- 29 ANTOLINI, E. et al. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1213-1220, Jan. 2005.
- 30 MUKERJEE, et al. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, Mar. 1995.
- 31 MUKERJEE, S. et al. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction: an in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, May 1995.
- 32 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, Feb. 2003.
- 33 ANTOLINI, E. et al. Preparation of carbon supported binary Pt-M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 3, p. 395-403, Feb. 2007.
- 34 GUO, S.; WANG, E. Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. **Nano Today**, v. 6, n. 3, p. 240-264, June 2011.

- 35 LI, X. et al. Pt-based intermetallic compounds as electrocatalysts. **Progress in Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 501-508, Mar. 2011.
- 36 LIU, Y. et al. Kinetic stabilization of ordered intermetallic phases as fuel cell anode materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 35, p. 14929-14938, Aug. 2010.
- 37 BORTOLOTTI, F.; GARCIA, A. C.; ANGELO, A. C. D. Electronic effect in intermetallic electrocatalysts with low susceptibility to CO poisoning during hydrogen oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10816-10824, Sept. 2015.
- 38 SCACHETTI, T. P.; ANGELO, A. C. D. Ordered intermetallic nanostructured PtSb/C for production of energy and chemicals. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 472-480, Sept. 2015.
- 39 RAMESH, G. V. et al. NbPt₃ intermetallic nanoparticles: highly stable and CO-tolerant electrocatalyst for fuel oxidation. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 4, p. 728-732, Jan. 2014.
- 40 CHEN, H. et al. Palladium modified gold nanoparticles as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 321, p. 264-269, July 2016.
- 41 ZHAO, X. et al. Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2736-2753, July 2011.
- 42 ZHANG, H. et al. Recent development of Pt-based core-shell structured electrocatalysts in fuel cells. **CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 33, n. 2, p. 222-229, Dec. 2013.
- 43 LONG, N. V. et al. The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. **Nano Energy**, v. 2, n. 5, p. 636-676, Sept. 2013.
- 44 CHENG, J.; HE, G.; ZHANG, F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 23, p. 7348-7360, June 2015.
- 45 MAURYA, S. et al. A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries. **RSC Advances**, v. 5, n. 47, p. 37206-37230, Apr. 2015.
- 46 VARCOE, J. R. et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 10, p. 3135-3191, Aug. 2014.
- 47 WANG, Y.-J. et al. Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5768-5787, May 2013.
- 48 PAN, J. et al. Designing advanced alkaline polymer electrolytes for fuel cell applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 3, p. 473-481, Mar. 2012.
- 49 MERLE, G. et al. New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 409, n. 1, p. 191-199, Aug. 2012.
- 50 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, June 2010.
- 51 YU, E. H. et al. Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5668-5680, Dec. 2012.
- 52 BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 119-136, Feb. 2013.

- 53 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185-11194, Aug. 2012.
- 54 CAPON, A.; PARSON, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 44, n. 1, p. 1-7, May 1973.
- 55 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, n. 5, p. 1375-1378, Mar. 2010.
- 56 ANTOLINI, E. et al. Palladium-based electrodes: a way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2299-2305, Feb. 2011.
- 57 CORTI, C.; HOLLIDAY, R. **Gold: science and applications**. New York: CRC Press, 2009. 444 p.
- 58 WITHAM, C. A. et al. Gold (I)-catalyzed oxidative rearrangements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 18, p. 5838–5839, May 2007.
- 59 HASHMI, A. S. K.; PFLÄSTERER, D. Gold catalysis in total synthesis. **Chemical Society reviews**, v. 45 n. 5, p.1331-1367, Dec. 2015.
- 60 BISWAS, P. C. et al. Electro-oxidation of CO and methanol on graphite-based platinum electrodes combined with oxide-supported ultrafine gold particles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 381, n. 1, p. 167-171, Jan. 1995.
- 61 ASSIONGBON, K. A.; ROY, D. Electro-oxidation of methanol on gold in alkaline media: Adsorption characteristics of reaction intermediates studied using time resolved electro-chemical impedance and surface plasmon resonance techniques. **Surface Science**, v. 594, n. 1, p. 99-119, Dec. 2005.
- 62 LARSEN, R. et al. Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 78-84, June 2006.
- 63 ZHOU, W.; LEE, J. Y. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1725-1729, July 2007.
- 64 XU, J. B. et al. Stabilization of the palladium electrocatalyst with alloyed gold for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6490-6500, July 2010.
- 65 FENG, Y. Y. et al. Highly active PdAu alloy catalysts for ethanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 232, n. 15, p. 99-105, June 2013.
- 66 QIN, Y. H. et al. Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 144, n. 20, p. 50-55, Oct. 2014.
- 67 YIN, Z.; LIN, L.; MA, D. Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: Opportunities and challenges. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 12, p. 4116-4128, Aug. 2014.
- 68 ZHANG, P. et al. Revitalizing spherical Au@Pd nanoparticles with controlled surface-defect density as high performance electrocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 15, p. 6992-7000, Mar. 2017.
- 69 GALLO, I. B. C.; CARBONIO, E. A.; VILLULLAS, H. M. What determines electrochemical surface processes on carbon-supported PdAu nanoparticles? **ACS Catalysis**, v. 8, n. 3, p 1818-1827, Mar. 2018.
- 70 YAMAMURA, M.; KANEDA, K.; IMANAKA, T. Preparation of Pd-Ag thin films by the RF-sputtering method and its catalysis for oxidative dehydrogenation of allylic alcohols. **Catalysis Letters**, v. 3, n. 3, p. 203-208, May 1989.

- 71 WANG, F. et al. Nanosize effect of Al₂O₃ in Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 2670-2682, Apr. 2018.
- 72 ZHANG, J. et al. Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation. **Scientific Reports**, v. 5, n. 12950, p. 1-10, July 2015.
- 73 DEMARCONNAY, L.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 25, p. 4513-4521, Oct. 2004.
- 74 HAN, J.-J.; LI, N.; ZHANG, T.-Y. Ag/C nanoparticles as a cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 885-889, Sept. 2009.
- 75 YANG, Y.; ZHOU, Y. Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, n. 1, p. 271-278, Nov. 1995.
- 76 ROSEN, J. et al. Mechanistic insights into the electrochemical reduction of CO₂ to CO on nanostructured Ag surfaces. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 4293-4299, July 2015.
- 77 WACHS, I. E.; MADIX, R. J. The oxidation of ethanol on Cu(110) and Ag(110) catalysts. **Applications of Surface Science**, v. 1, n. 3, p. 303-328, May 1978.
- 78 NGUYEN, S. T. et al. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1, p. 507-515, Sept. 2009.
- 79 LI, G. et al. Preparation and characterization of Pd_xAg_y/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation reaction in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 22, p. 7703-7711, Sept. 2011.
- 80 OLIVEIRA, M. C. et al. Evaluation of the catalytic activity of Pd–Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6092-6098, Aug. 2011.
- 81 PENG, C. et al. Hollow raspberry-like PdAg alloy nanospheres: high electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 69-75, Mar. 2015.
- 82 HONG, W.; WANG, J.; WANG, E. Synthesis of porous PdAg nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity. **Electrochemistry Communications**, v. 40, p. 63-66, Mar. 2014.
- 83 PRASAD, R.; SINGH, P. Applications and preparation methods of copper chromite catalysts: A review. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 63-114, Nov. 2011.
- 84 ZHAO, X. et al. Pd_xCu_{100-x} networks: an active and durable electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 48, p. 20933-20938, Oct. 2014.
- 85 MUKHERJEE, P. et al. Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, n. 1, p. 447-455, Feb. 2015.
- 86 GUO, Z. et al. Carbon supported oxide-rich Pd-Cu bimetallic electrocatalysts for ethanol electrooxidation in alkaline media enhanced by Cu/CuO_x. **Catalysts**, v. 6, n. 62, p. 1-14, Apr. 2016.
- 87 WANG, H. et al. Shape-controlled synthesis of palladium-copper nanoalloys with improved catalytic activity for ethanol electrooxidation. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2016, n. 4261012, p. 1-8, Jan. 2016.
- 88 CAI, J.; ZENG, Y.; GUO, Y. Copper@palladium–copper core–shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 270, n. 15, p. 257-261, Dec. 2014.

- 89 XUE, J. et al. Structural regulation of PdCu₂ nanoparticles and their electrocatalytic performance for ethanol oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 50, p. 34497-34505, Dec. 2016.
- 90 ZHAI, Y. et al. A facile strategy to PdCu Bimetallic Alloy Nanosponges with Highly Porous Features as a High-Performance Electrocatalytic Activity for Ethanol Electrooxidation in an Alkaline Medium. **Electroanalysis**, v. 28, n. 8, p. 1871-1875, Aug. 2015.
- 91 BAI, Z. et al. A facile synthesis of hollow palladium/copper alloy nanocubes supported on n-doped graphene for ethanol electrooxidation catalyst. **Catalysts**, v. 5, n. 2, p. 747-758, Apr. 2015.
- 92 DONG, Q. et al. Pd/Cu bimetallic nanoparticles supported on graphene nanosheets: Facile synthesis and application as novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14669-14679, Sept. 2014.
- 93 MAO, H.; HUANG, T.; YU, A. Surface Palladium rich Cu_xPd_y/carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 1-7, Aug. 2015.
- 94 ZHANG, Q.-L. et al. Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 551-560, June 2014.
- 95 HU, C. et al. Small-sized PdCu nanocapsules on 3D graphene for high-performance ethanol oxidation. **Nanoscale**, v. 6, n. 5, p. 2768-2775, Dec. 2014.
- 96 MILIAN, R. P. **Estudos da eletro-oxidação de etanol em nanocatalisadores de PdNi e PdCu**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química). - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2017.
- 97 WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W.-B. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-Based catalysts: from reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, Sept. 2015.
- 98 LAI, S. C. S. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1, p. 92-104, Sept. 2010.
- 99 LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203-2208, Mar. 2009.
- 100 YANG, Y. Y. et al. Electrocatalysis of ethanol on a Pd electrode in alkaline media: An in situ attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy study. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 798-803, Jan. 2014.
- 101 BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D. et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0 n. 7, p. 801-802 1994.
- 102 ALVARENGA, G. M.; COUTINHO GALLO, I. B.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 1-8, Apr. 2017.
- 103 VILLULLAS, H. M. et al. A novel electrochemical cell for operando X-ray absorption measurements at low energies: Probing electrochemically induced electronic changes in palladium. **Electrochemistry communications**, v. 94 p. 14-17, Sep. 2018.
- 104 ŁUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 6 p. 4442-4469, June 2016.
- 105 SHAO, M. et al. Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 31, p. 46-48, June 2013.

- 106 CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 555p.
- 107 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, Feb. 2007.
- 108 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.12, n. 4, p 537-541, July 2005.
- 109 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**, v. 563, n. 2, p. 181-190, Mar. 2004.
- 110 MUKERJEE, S. An in-situ X-Ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts: part I. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 192, n. 2, p. 600-606, Oct. 1999.
- 111 LEE, Y. S. et al. Charge Redistribution and Electronic Behavior in Pd-Au Alloys. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 37, n. 4, p. 451-455, Oct. 2000.
- 112 CHAE, K.H. et al. Charge redistribution in ion-beam-mixed Pd-Ag alloys. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 117, n. 1-2, p. 123-128, Aug. 1996
- 113 LACCONI, G. I.; VILLULLAS, H. M.; MACAGNO, V. A. The effect of metallic impurities on the hydrogen evolution reaction rate on group-Ib metals in alkaline solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 11, p. 1027-1030, Nov. 1991.
- 114 BOLZÁN, A. E.; MARTINS, M. E.; ARVÍA, A. J. The complex processes involved at Pd electrodes in 1 M H₂SO₄ in the potential range of oxygen electroadsorption-electrodesorption reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 157, n. 2, p. 339-358, Oct. 1983.
- 115 RAND, D. A. J.; WOODS, R. Determination of the surface composition of smooth noble metal alloys by cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 57-69, Apr. 1972.
- 116 SHAO, M. et al. Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 31, p. 46-48, June 2013.
- 117 CHEN, D. et al. Determining the active surface area for various platinum electrodes. **Electrocatalysis**, v. 2, p. 207-219, Sept. 2011.
- 118 ŁUKASZEWSKI, M.; CZERWIŃSKI, A. Selected electrochemical properties of Pd-Au alloys: Hydrogen absorption and surface oxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 12, p. 1589-1598, Dec. 2008.
- 119 NOSKOV, A. V.; GRISHINA, E. P. Kinetics of the anodic oxidation of metals in the presence of unstable products of the electrochemical reactions. **Protection of Metals**, v. 41, n. 2, p. 146-148, Mar. 2005.
- 120 ARMENTA-GONZÁLEZ, A. J.; CARRERA-CERRITOS, R.; GUERRA-BALCÁZAR, M. et al. Comparative study of carbon-supported Pd and PdAg catalysts synthesised by the polyol process and reverse micelles methods. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 1, p. 33-41, Jan. 2015.
- 121 ZHOU, Z. Y. et al. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7995-7999, Nov. 2010