



**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química – Araraquara**



Andressa Trentin

**Efeitos da presença de óxido de cério em suportes
para eletrocatalisadores de paládio**

**Araraquara
2015**

Andressa Trentin

**Efeitos da presença de óxido de cério em suportes
para eletrocatalisadores de paládio**

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

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

**Araraquara
2015**

FICHA CATALOGRÁFICA

T795e Trentin, Andressa
Efeitos da presença de óxido de cério em suportes para
eletrocatalisadores de paládio: / Andressa Trentin. –
Araraquara : [s.n], 2015
71 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Elisete Aparecida Batista

1. Eletrocatálise. 2. Oxidação. 3. Óxidos de cério. 4. Etanol.
5. Metanol. I. Título.

ANDRESSA TRENTIN

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

Araraquara, 23 de junho de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. ELISETE APARECIDA BATISTA (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof. Dr. CECÍLIO SADAÓ FUGIVARA
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof^a. Dr^a. MARGARIDA JURI SAEKI
Instituto de Biociências / UNESP / Botucatu.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus meu Criador, por deixar as pegadas de um design inteligente na natureza, as quais são desvendadas por essa ciência fantástica, a química.

Ao meu marido Victor, pela paciência infindável e amor incondicional.

Aos meus pais Geraldo e Célia, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim, sem eles a conclusão desta etapa não seria possível.

Ao meu irmão Cassiano, meu amigo e companheiro.

À toda minha família e àqueles que contribuíram para meu crescimento pessoal.

À minha orientadora, professora Elisete pela orientação, ensinamentos e paciência com as minhas deficiências.

À professora Mercedes pelo apoio, conselhos e supervisão.

Ao professor Denis pelo auxílio e ensinamentos sempre valiosos.

Aos colegas de laboratório, Irã, Bruno, Thiago, Ometto, Renan, Gabriel, Ingrid, Muhhamad e Rosendo pela amizade e assistência, pelas discussões teóricas, pelos momentos de descontração e pela companhia nos dias de sínteses e medidas.

Ao laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS), por possibilitar as medidas de XAS.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais pelas medidas de XPS.

A toda comunidade do IQ pela assistência;

Ao CNPQ e à Fapesp pelo apoio financeiro.

“Desde a criação do mundo, as qualidades invisíveis de Deus, ou seja, o seu poder eterno e a sua natureza divina, são vistas pelos homens claramente.

Elas podem ser compreendidas por meio das coisas criadas”.

Romanos 1:20, A Bíblia viva

“Se acreditamos que viemos do nada, então não somos nada”.

Ariel Roth

RESUMO

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química em energia elétrica e calor. As DAFCs (*Direct alcohol fuel cells*) têm sido objeto de muitos estudos alternativos à célula de hidrogênio. Para que as DAFCs operem em grande escala, é de grande importância o desenvolvimento de eletrocatalisadores para as reações de oxidação de álcoois como metanol e etanol, que ocorrem no ânodo da célula a combustível. Neste contexto, este trabalho relata a síntese de nanocatalisadores de paládio suportados em carbono e óxido de cério, a caracterização física dos materiais preparados e a avaliação da atividade catalítica para a oxidação de metanol e etanol. A caracterização física foi realizada utilizando-se as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e, espectroscopia de absorção de raios X. Os materiais também foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. A atividade catalítica dos materiais preparados foi estudada através de técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica e cronoamperometria, e também pela técnica espectro-eletroquímica de FTIR *in situ*, que permite a identificação de produtos e intermediários das reações. Os difratogramas de raios X mostraram que a adição de óxido de cério não modifica a estrutura cristalina do Pd. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão permitem afirmar que o método de síntese utilizado gerou nanopartículas de paládio bem dispersas sobre o suporte e com estreita distribuição de tamanhos. Os espectros de absorção de raios X indicaram um preenchimento da banda 4d do paládio com a adição de óxido de cério. Medidas de oxidação de monocamada de CO mostraram que a presença de óxido de cério no suporte não promoveu alteração nos potenciais de picos de oxidação de monocamada de CO adsorvido sobre o paládio. Com relação à atividade catalítica para a eletro-oxidação de metanol, o paládio apresentou baixa atividade. Para a eletro-oxidação de etanol, os materiais sintetizados a 25 °C foram estudados mais detalhadamente e as medidas de cronoamperometria mostraram que o material com 20% de óxido no suporte apresentou melhores resultados para a reação. Os dados espectro-eletroquímicos indicaram que o único produto formado durante a oxidação do etanol sobre os catalisadores preparados foi o acetato.

Palavras-Chave: Eletrocatalise, CeO₂, efeitos de suporte, eletro-oxidação de álcoois, nanocatalisadores, terras raras.

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy into electrical energy. The DAFCs (Direct alcohol fuel cells) present as an alternative for hydrogen fuel cells. For the DAFCs operate on a large scale, is of great importance the development of electrocatalysts for oxidation reactions of alcohols as methanol and ethanol, which occur at the anode of the fuel cell. In this context, this work reports the synthesis of nanocatalysts of palladium supported on carbon and cerium oxide, physical characterization of the prepared materials and the evaluation of the catalytic activity for the oxidation of methanol and ethanol. The physical characterization was performed using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X ray absorption spectroscopy techniques. Materials were also electrochemically characterized by cyclic voltammetry. The catalytic activity of the prepared materials was studied using electrochemical techniques such as chronoamperometry and cyclic voltammetry and also the spectroelectrochemical technique of in situ FTIR, which allows the identification of reaction products and intermediates. The X-ray diffraction showed that the addition of cerium oxide does not modify the crystalline structure of the Pd. The transmission electron microscopy images allow us to state that the method of synthesis used produced well dispersed palladium nanoparticles onto the support and narrow size distribution. The X-ray absorption spectra showed a higher fill on the 4d band of the palladium with the addition of cerium oxide. Experiments of CO monolayer oxidation showed that the presence of cerium oxide in the support did not cause change in the potential of CO oxidation peak. Regarding the catalytic activity for the electro-oxidation of methanol, palladium showed very low activity. For the electro-oxidation of ethanol, the materials synthesized at 25 °C were studied in more details and chronoamperometry measurements showed that the material with 20% CeO₂ on the support presented the best results for the reaction. The spectro-electrochemical data indicate acetate as main product for ethanol oxidation.

Keywords: Electrocatalysis, CeO₂, support effects, electro-oxidation of alcohols, nanocatalysts, rare earths.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Tipos de células a combustível.	15
Figura 2 -	Esquema das vias de oxidação do metanol.	17
Figura 3 -	Esquema das vias de oxidação do etanol.	18
Figura 4 -	Representação esquemática proposta por Yu e Xi ⁴³ para preparação de Pt/C + CeO ₂ para gerar estruturas com junção tripla.	22
Figura 5 -	Molécula do citrato.	24
Figura 6-	Fluxograma da síntese realizada.	27
Figura 7 -	Fotografia do eletrodo de carbono vítreo utilizado nas medidas eletroquímicas.	28
Figura 8 -	Voltamograma de oxidação de monocamada de Cu em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e CuSO ₄ .5H ₂ O 0,05 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 30 mV s ⁻¹ .	31
Figura 9 -	Difratogramas de raios X de Pd e CeO ₂ dos materiais sintetizados.	34
Figura 10 -	Região ampliada dos difratogramas de raios X dos materiais sintetizados.	35
Figura 11 -	Desenho em escala do tamanho médio dos cristalitos, determinado pela equação de Scherrer.	36
Figura 12 -	Imagens MET dos materiais preparados e os respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas.	37
Figura 13 -	Espectros de XPS com os picos deconvoluídos dos catalisadores Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ e Pd/C para o Pd 3d em 13A e Ce 3d em 13B.	42
Figura 14 -	Espectros de absorção de raios X normalizados da borda L ₃ do Pd.	44
Figura 15 -	Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ .	48
Figura 16 -	Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ para os materiais sintetizados a 25 °C.	49

Figura 17 -	Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais preparados a 25 °C em meio de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ ; velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ .	51
Figura 18 -	Voltamogramas cíclicos, a 20 mV s ⁻¹ , da oxidação de metanol sobre os catalisadores preparados a 25 °C (A). Varredura no sentido de potencial crescente (B). Varredura no sentido de potencial decrescente (C). Solução: metanol 0,5 mol L ⁻¹ + NaOH 0,5 mol L ⁻¹ .	52
Figura 19 -	Curvas cronoamperométricas medidas no potencial de 0,5 V, em meio de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ na presença de metanol em concentração 0,5 mol L ⁻¹ .	53
Figura 20 -	Voltamogramas cíclicos, a 20 mV s ⁻¹ , da oxidação de etanol sobre os catalisadores preparados a 25 °C (A). Varredura no sentido crescente de potencial (B); Detalhe: região do pico de adsorção oxidativa da molécula orgânica. Varredura no sentido decrescente de potencial (C). Solução: etanol 0,5 mol L ⁻¹ + NaOH 0,5 mol L ⁻¹ .	55
Figura 21 -	Curvas cronoamperométricas medidas em 0,5 V, em meio de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ com etanol em concentração 0,5 mol L ⁻¹ , período 2 horas.	56
Figura 22 -	Gráficos de barras das densidades de corrente medidas após duas horas no potencial de 0,5 V, medidas ao final das medidas cronoamperométricas apresentadas na Figura 21.	57
Figura 23 -	Espectros de IR obtidos em função do potencial para Pd/C 25 °C em eletrólito NaOH 0,5 mol L ⁻¹ e etanol 0,5 mol L ⁻¹ . Espectro de referência: 50 mV, Número de scans: 100.	59
Figura 24 -	Espectros de IR coletados em diferentes potenciais para Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ e Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (ambos 25 °C). Eletrólito NaOH 0,5 mol L ⁻¹ ; etanol 0,5 mol L ⁻¹ . Espectro de referência: 50 mV, Número de scans: 100.	60
Figura 25 -	Esquema do mecanismo de eletro-oxidação de etanol em eletrodo de Pd. Adaptado de (28).	61
Figura 26 -	Intensidade das bandas de acetato (1555 cm ⁻¹) em função do potencial aplicado para os materiais sintetizados a 25 °C.	61
Figura 27 -	Valores da intensidade da linha branca, materiais sintetizados a 25 °C e valores densidade de corrente medidas em 0,5 V, em meio de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ com etanol em concentração 0,5 mol L ⁻¹ após duas horas de oxidação.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros estruturais das partículas.	36
Tabela 2 -	Tamanho médio das nanopartículas de Pd	40
Tabela 3 -	Dados de XPS dos catalisadores.	43
Tabela 4 -	Áreas obtidas com a integração das curvas Lorentzianas dos espectros XAS dos catalisadores sintetizados a 25 °C.	45
Tabela 5 -	Áreas ativas obtidas com os experimentos de oxidação de Cu.	47
Tabela 6 -	Atribuições das bandas dos espectros de FTIR, valores obtidos na literatura ^{17, 20, 27, 28, 30, 69, 70} .	58

LISTA DE ABREVIACES

AFC	<i>alkaline fuel cell</i> – célula a combustível alcalina
AEM	<i>nion exchange membrane</i> – membrana trocadora de ânion
DAFC	<i>direct alcohol fuel cell</i> – célula a combustível de álcool direto
DMFCs	<i>direct methanol fuel cells</i> – célula a combustível de metanol direto
DRX	difratometria de raios X
ERH	eletrodo reversível de hidrogênio
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i> – espectroscopia da estrutura fina de absorção
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
JCPDS	<i>joint committee on powder diffraction standards</i>
MCFC	<i>molten carbonate fuel cell</i> – célula a combustível de carbonato fundido
OSC	<i>oxygen storage capacity</i> – capacidade de armazenamento de oxigênio
PEMFC	<i>proton exchange membrane fuel cell</i> – célula a combustível de membrana de troca de ptons
PAFC	<i>phosphoric acid fuel cell</i> – célula a combustível de ácido fosfrico
SERS	<i>Surface-enhanced Raman spectroscopy</i> – espectroscopia Raman intensificada por superfície
SOFC	<i>solid oxide fuel cell</i> – célula a combustível de xido sólido
SXS	<i>soft X-rays spectroscopy</i> – espectroscopia de raios X moles
MET	microscopia eletrônica de transmissão
TOF	<i>turnover frequency</i> – frequência de turnover
UPD	<i>under potential deposition</i> – deposição em regime de subpotencial
VC	voltametria cíclica
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i> – espectroscopia de alta resolução da borda de absorção
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> – espectroscopia de absorção de raios X
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Células a combustível	13
1.1.1 Células a combustível alcalinas (AFCs – <i>Alkaline Fuel Cells</i>)	15
1.2 Reações de oxidação de etanol e metanol	16
1.3 Eletrocatalisadores para a reação de oxidação de alcoóis	19
1.4 Suportes dos catalisadores	20
1.4.1 O papel do CeO ₂ no suporte	21
1.5 O método do citrato	23
2 OBJETIVOS	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Preparação dos catalisadores	26
3.2 Preparo da suspensão	27
3.3 Medidas eletroquímicas	28
3.3.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria	28
3.3.2 Medidas espectro-eletroquímicas de FTIR <i>in-situ</i>	29
3.3.3 Oxidação de monocamada de monóxido de carbono (<i>Stripping de CO</i>)	30
3.5 Caracterização física	31
3.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)	31
3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	32
3.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS</i>)	32
3.5.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (<i>X-ray absorption spectroscopy - XAS</i>)	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Caracterização dos catalisadores	34
4.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)	34
4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	37
4.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	41
4.1.4 Espectroscopia de absorção de Raios X (XAS)	44
4.2 Medidas eletroquímicas	46
4.2.1 Determinação da área por oxidação de monocamada de cobre	46

4.2.2 Voltametria cíclica em meio ácido.....	47
4.2.3 Voltametria cíclica em meio alcalino	49
4.2.4 Oxidação de monocamada de CO (<i>Stripping</i>).....	50
4.2.5 Eletro-oxidação de metanol	52
4.2.6 Eletro-oxidação de etanol	54
4.2.7 FTIR <i>in situ</i> da oxidação de etanol em meio alcalino	57
5 CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

A crescente demanda global de energia e do uso em larga escala de combustíveis fósseis emissores de CO₂ representam uma grande ameaça para o planeta, cujas consequências atingem o meio ambiente e a população. Por isso, minimizar a dependência dos combustíveis não renováveis e produzir energia limpa e de modo eficiente tornaram-se desafios cruciais para o desenvolvimento da nossa sociedade¹.

O Brasil situa-se na décima quinta posição entre os maiores emissores de gases de efeito estufa, de acordo com dados de pesquisa realizada em 2010. Mais de 70% dessas emissões estão relacionadas à mudanças no uso da terra e à conversão de florestas para uso agrícola. As emissões de CO₂ por consumo de combustíveis fósseis, especialmente no setor de transportes e na indústria, vêm em segundo lugar, já que cerca de 36% da matriz energética brasileira tem como origem fontes renováveis, como por exemplo, a hidráulica (14,1%), biomassa (21,2%), eólica (0,5%) e energia solar (0,1%). As emissões de gás metano são também significativas, sobretudo na agropecuária. A China, responsável por 16% das emissões de gases do efeito estufa é atualmente a campeã entre os países poluidores, seguida pelos Estados Unidos, com 15% e a União Européia, com 12%¹⁻³.

A célula a combustível, entre as diferentes formas de geração sustentável de energia, destaca-se por sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica, sendo considerado sistema com baixa emissão de poluentes, cujas aplicações veiculares, estacionárias e portáteis minimizam prejuízos ambientais. Por tais fatores, foram identificadas como uma das tecnologias mais promissoras para produção de energia limpa no futuro³.

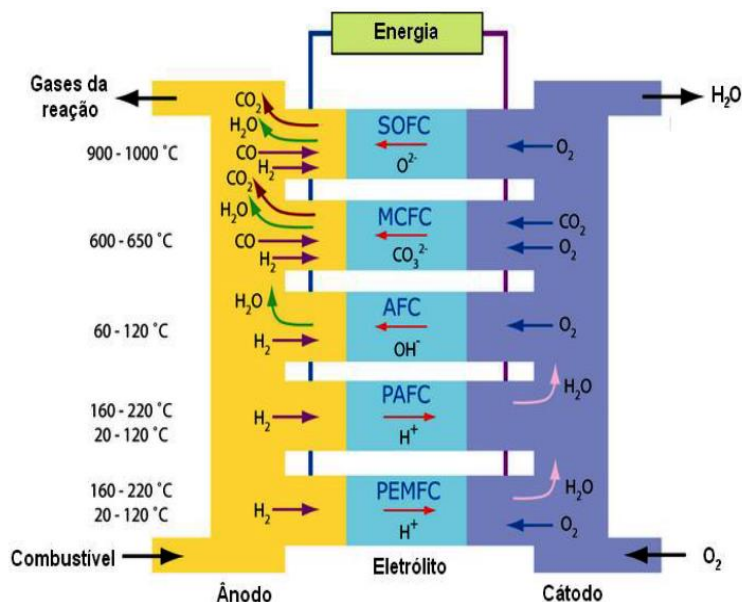
O Brasil tem um grande potencial para ser referência em tecnologia de células a combustível. No entanto, ainda são escassos os exemplos de células a combustível operando no país, sendo que quase todas as existentes encontram-se em regime experimental. As células a combustível estão sendo aplicadas até o momento na cidade de Curitiba / Paraná, em hospital e ônibus, e nas cidades de Rio

de Janeiro e São Paulo em ônibus híbridos (célula a combustível e bateria) e também em ônibus totalmente movidos à célula a combustível⁴. O desenvolvimento dessa tecnologia envolve diversos aspectos e requer a atuação conjunta de diversos setores e áreas do conhecimento.

As células a combustível consistem de eletrodos (ânodo e cátodo) e eletrólito, onde a reação de oxidação do combustível ocorre no ânodo produzindo íons e elétrons, de tal forma que os reagentes são armazenados no exterior do dispositivo e a energia é produzida na medida em que a célula eletroquímica é alimentada. Os elétrons se movem em torno do circuito externo e atingem o cátodo para participar na reação de redução do oxigênio. Estes elétrons no circuito externo podem ser usados para gerar eletricidade a partir de dispositivos de células a combustível e, apenas água, calor e corrente elétrica são observados como produtos da reação, quando hidrogênio é usado como combustível⁵.

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado. Entre as células que operam em baixas temperaturas estão: células de ácido fosfórico, (PAFC – *phosphoric acid fuel cell*), as células alcalinas (AFC – *alkaline fuel cell*) e as células com uma membrana trocadora de prótons (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*). Entre as que operam em altas temperaturas estão: célula a combustível de carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cell*) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC – *solid oxide fuel cell*). Estes tipos de células a combustível apresentam propriedades distintas conforme a **Figura 1**.

Figura 1 – Tipos de células a combustível⁵.

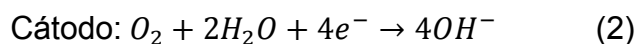
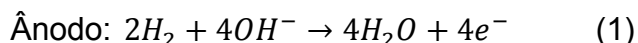


1.1.1 Células a combustível alcalinas (AFCs – *Alkaline Fuel Cells*)

Estas células normalmente utilizam como eletrólito uma solução de hidróxido de potássio (KOH), e a operação ocorre em temperaturas de até 120 °C. As principais vantagens deste tipo de célula são o melhor desempenho do cátodo em relação às células que operam em meio ácido, já que a redução do oxigênio é cineticamente favorecida neste meio reacional⁶. As AFCs permitem o uso de catalisadores não nobres e relativamente baratos, tornando sua aplicação economicamente mais viável. Também apresenta corrosão reduzida e fornece espécies oxigenadas em baixos potenciais auxiliando a oxidação de adsorbatos⁷.

Já as desvantagens são a dificuldade de operação com ar atmosférico devido à presença de CO₂, o qual quando dissolvido no eletrólito alcalino forma sais como K₂CO₃. Em pH igual ou maior a 11 o K₂CO₃ precipita formando incrustações na célula. Outro fator é que a não remoção do principal produto da reação, a água, pode levar à diluição do KOH, reduzindo assim o desempenho da célula^{6, 7}.

As reações globais da célula a combustível alcalina e a de eletrólito ácido, operando com H₂ são iguais, apenas as reações em cada eletrodo é que são diferentes entre si^{8, 9}:



No ânodo o gás hidrogênio é oxidado conforme indicado pela reação (1), produzindo água e liberando quatro elétrons, que fluem ao longo do circuito externo e regressam ao cátodo onde reduzem o oxigênio para produzir os íons hidróxido (2). A reação global (3) consome duas moléculas de hidrogênio e uma de oxigênio para a produção de duas moléculas de água. Energia elétrica e calor são produzidos durante a reação⁷.

O desenvolvimento de membranas trocadoras de ânions (AEMs) como eletrólito para as AFCs propiciou uma minimização dos problemas de carbonatação e um aumento das pesquisas com tais células. O uso da membrana de troca de ânions ao invés do eletrólito líquido convencional aumenta a densidade energética da célula a combustível, porque evita problemas de precipitação de sais de carbonato^{9, 10}. Atualmente vários estudos sobre o desenvolvimento de AEMs para aplicações portáteis em AFCs têm sido realizados, no entanto, ainda são necessárias otimizações nas AEMs como, por exemplo, proporcionar condutividade iônica comparável à observada em membranas trocadoras de prótons, uma vez que o coeficiente de difusão dos íons OH^- é duas vezes menor do que o dos íons H^+ na solução aquosa¹⁰.

1.2 Reações de oxidação de etanol e metanol

Atualmente, o hidrogênio é uma fonte de energia que pode ser utilizada diretamente na produção de energia elétrica nas células a combustível, tendo como principal vantagem a cinética da reação, mais favorecida do que a cinética de oxidação de alcoóis. No entanto, o uso do hidrogênio, por ser um combustível gasoso, apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura. Além disso, o hidrogênio produzido por reforma contém uma pequena quantidade de CO (faixa de ppm) que se adsorve na superfície do catalisador (envenena os sítios de reação) e diminui o desempenho da célula^{11, 12}, dificultando o uso diretamente como combustível⁵. Assim, os combustíveis líquidos como alcoóis de baixo peso molecular (metanol e etanol), têm algumas vantagens em relação ao hidrogênio, porque eles

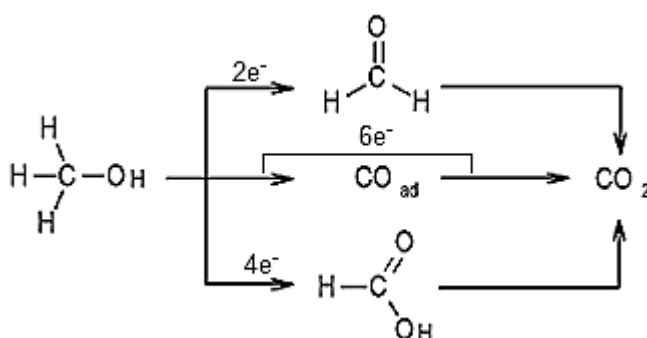
podem ser facilmente manuseados, armazenados, transportados e podem usar a infraestrutura já existente.

As células que utilizam diretamente um álcool como combustível, chamadas de DAFCs (*direct alcohol fuel cells*)⁵, têm despertado bastante interesse nas últimas décadas e vêm sendo alvo de muitos estudos e melhorias. Apesar de serem bastante promissoras e também operarem em baixas temperaturas¹³, ainda é de fundamental importância aumentar a velocidade das reações de oxidação dos combustíveis para atingir desempenhos compatíveis com as aplicações práticas.

O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células denominadas DMFCs (*direct methanol fuel cells*). Essas células são alimentadas com metanol na forma de vapor ou líquido e operam em baixas temperaturas (<100 °C). Entretanto, a reação é lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos, como o monóxido de carbono (CO_{ads})¹⁴. A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a participação de espécies que contenham oxigênio (OH , H_2O), as quais devem ser adsorvidas também nos sítios ativos do catalisador.

As possíveis vias de oxidação de metanol são apresentadas na **Figura 2**.

Figura 2: Esquema das vias de oxidação do metanol¹⁵.



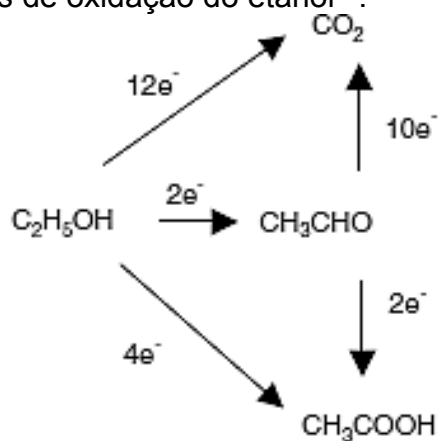
Após a adsorção da molécula do metanol na superfície do catalisador ocorre a desidrogenação, podendo levar à formação de formaldeído, ácido fórmico e CO_{ad} , os quais podem na sequência ser oxidados a CO_2 ¹⁵. As vias de formação de CO_2 que não passam por CO_{ad} são chamadas de vias diretas de oxidação. O CO é um intermediário fortemente adsorvido, que pode atuar bloqueando os sítios ativos do catalisador. O mecanismo de oxidação do metanol em meio básico é similar ao do

meio ácido, porém durante as etapas reacionais existe um consumo contínuo da espécie OH^- ¹⁶.

Entre as moléculas orgânicas pequenas, o etanol sendo um biocombustível renovável, tem recebido grande atenção como um candidato promissor para utilização em células a combustível. O etanol apresenta a vantagem de ser produzido em escala industrial no Brasil a partir de fontes renováveis tais como cana de açúcar e milho, apresentando alta densidade energética e uma menor toxicidade em relação ao metanol.

Um esquema mostrando as possíveis vias de oxidação de etanol em meio ácido é apresentado na **Figura 3**.

Figura 3 – Esquema das vias de oxidação do etanol¹⁷.



Tem sido demonstrado por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*) que na oxidação de etanol, os principais produtos de oxidação parcial são o acetaldeído (CH_3CHO) e o ácido acético (CH_3COOH)¹⁸. Tais produtos de oxidação incompleta causa uma diminuição na eficiência da célula.

Embora muito progresso tenha sido feito, o mecanismo de oxidação do etanol ainda não foi completamente elucidado. Vários aspectos do mecanismo ainda não foram completamente esclarecidos. Por exemplo, não é conhecido se a formação do ácido acético ocorre por uma única etapa ou via acetaldeído¹⁹. Muitos estudos têm sido feitos^{20, 21} buscando um melhor entendimento do mecanismo de adsorção do etanol nos sítios do metal. Alguns autores sugerem que a adsorção se dá

principalmente via (C₁) carbono metílico^{22, 23, 24} ou via carbono ligado ao grupo OH (C₂)^{25, 26}, enquanto outros consideram a adsorção principal via oxigênio^{20, 27, 28}. Lai et al²³, utilizando as técnicas de FTIR e SERS (*surface-enhanced Raman spectroscopy*) sugeriram que o etanol em solução alcalina (pH > 11) adsorve na superfície da Pt formando etóxi²⁷. Alguns trabalhos relatam que as vias de oxidação de etanol em Pd em meio alcalino são semelhantes ao da Pt em meio ácido e básico^{29, 30}.

Apesar de ser termodinamicamente favorável (oxidação total $\Delta G^0 = -1325 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H^0 = -1367 \text{ kJ mol}^{-1}$), a cinética de oxidação do etanol é lenta, levando à formação de subprodutos que diminuem a eficiência da produção de elétrons, o que nestas condições é baixa, entre 2 e 4 elétrons por molécula de etanol oxidada. Se a oxidação fosse completa a CO₂, seriam fornecidos ao sistema 12 elétrons como mostra o esquema na **Figura 3**^{17, 31}.

Mesmo que, atualmente, o etanol seja considerado alternativa viável para substituir o hidrogênio como combustível em DAFCs, para a oxidação completa da molécula do álcool a CO₂, é necessária a ruptura da ligação C-C, o que é considerado até hoje um dos maiores problemas na eletrocatalise da oxidação do etanol. O desempenho dos melhores catalisadores disponíveis ainda é insuficiente para promover a quebra dessa ligação, razão pela qual a oxidação do etanol se dá de forma incompleta, limitando o uso do etanol nas DAFCs para aplicações práticas.

1.3 Eletrocatalisadores para a reação de oxidação de alcoóis

Dentre os vários aspectos que precisam de avanços significativos para que o uso de células a combustível em larga escala seja possível, se destaca o desempenho dos catalisadores. Assim, esse tipo de pesquisa continua tendo um papel de importância fundamental para o desenvolvimento da tecnologia das células a combustível.

A utilização de Pt em DAFCs, ainda é limitada pelo seu elevado custo e baixa atividade catalítica em baixos potenciais³². Catalisadores eletroquímicos que utilizam Pt em excesso podem resultar em produtos com alto custo e também na escassez deste metal, visto que o fornecimento da Pt é limitado devido à sua baixa abundância na natureza e grande procura por setores como: automotivo, joalheria, eletroeletrônicos, químico e de vidros. Segundo estudos da U.S. Geological Survey³³

estima-se que existem cerca de 66.000 toneladas de metais do grupo da Pt (platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio) de exploração economicamente viável no planeta, concentradas principalmente na Rússia, África do Sul e Canadá. Em 2014, a taxa de extração da Pt foi de aproximadamente 161 toneladas e a do Pd foi de 190 toneladas. Por ter maior custo, muitos estudos têm sido feitos com o intuito de diminuir ou então substituir o uso da Pt empregada na preparação de catalisadores para a célula a combustível.

Estudos têm demonstrado que uma alternativa seria o uso de Pd para a preparação de eletrocatalisadores. A vantagem do uso do Pd é ser mais efetivo em relação à Pt para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino^{3, 34}, o que o faz um material promissor para uso em célula a combustível alcalina de etanol direto. Além disso, o Pd mostra maior tolerância aos intermediários contendo CO e apresenta potenciais de início de oxidação mais baixos³. Entretanto, acetaldeído e ácido acético ainda são observados como os principais produtos da reação de oxidação, evidenciando a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores eletroquímicos que favoreçam a completa oxidação dos alcoóis a CO₂ ou melhorem a cinética de reação²⁹.

1.4 Suportes dos catalisadores

O desempenho dos eletrocatalisadores frente à reação de oxidação de alcoóis dependem de muitos fatores, tais como forma, tamanho, dispersão das partículas, propriedades dos materiais de suporte e método de síntese. Dentre esses fatores, as propriedades dos materiais de suporte e suas características de superfície são essenciais para que os catalisadores possam apresentar bom desempenho. Para um suporte adequado são desejáveis características como: alta área superficial, boa condutividade térmica e elétrica, porosidade e alta estabilidade no interior da célula³⁵. O carbono é uma escolha comum para suporte por apresentar tais características. Entretanto, o carbono é um material inerte, e atua apenas como um suporte mecânico³⁵. Seria interessante um material ter um material que, além das características acima, auxiliasse na atividade catalítica.

Os óxidos de metais de transição (exemplos: Co₃O₄ - tipo p³⁴, NiO - tipo p¹⁵, TiO₂ - tipo n³⁶, entre outros) têm sido empregados nesse sentido e têm se apresentado como materiais eficazes para suporte ativo ou promotor para as

nanopartículas metálicas utilizadas na eletrocatalise na oxidação de álcoois²⁹. Tem sido sugerido na literatura que estes materiais liberam oxigênio em baixas temperaturas e na ação de se reduzir, como por exemplo, o cério que na passagem de Ce^{4+} a Ce^{3+} libera oxigênio²⁹, esse oxigênio poderia atuar de maneira indireta aumentando a concentração de oxigênio próximo à superfície do eletrodo facilitando a oxidação do CO ³⁸. Outra possibilidade proposta é que a presença de óxidos também pode alterar as características eletrônicas do Pd, o que modifica a atividade catalítica do material e pode, também, exercer um efeito sobre a distribuição dos produtos de reação^{38, 39}.

Em trabalho reportado por Song et al⁴⁰, foi feita a adição de CeO_2 em diferentes proporções, para a promoção da atividade catalítica de Pd/C na oxidação de glicose em meio alcalino. Os autores impregnaram carbono com CeO_2 com o uso do método de precipitação e suportaram Pd por um método de poliol modificado com uso de micro-ondas. O conteúdo de Pd foi mantido constante e variado a quantidade de óxido. A introdução de CeO_2 provocou uma diminuição do tamanho de partícula e um aumento na dispersão, o que auxiliou na oxidação da glicose. O percentual de 11,95% de óxido gerou os materiais mais eficientes na reação. Quantidades maiores de óxido ocasionaram queda na condutividade⁴⁰. Tem sido observado que a quantidade de óxidos de metal de transição afeta a atividade catalítica, bem como a estabilidade do eletrodo. Em geral, altas quantidades desses óxidos reduzem a condutividade elétrica devido ao seu comportamento semicondutor, e também, a solubilidade de alguns óxidos em soluções alcalinas podem diminuir a estabilidade do eletrodo³⁵.

1.4.1 O papel do CeO_2 no suporte

Uma das propriedades mais importantes do CeO_2 é sua capacidade de armazenar oxigênio (oxygen storage capacity - OSC) que está fortemente relacionada à sua facilidade de fornecer oxigênio de sua própria rede para reações de oxidação. Mesmo após a perda de grandes quantidades de oxigênio de sua estrutura, com subsequente formação de vacâncias de oxigênio, o óxido de cério mantém sua estrutura de fluorita, sendo reoxidado sob atmosfera oxidante⁴¹.

Wang e colaboradores⁴² prepararam catalisadores Pd- CeO_2/C para avaliar atividade frente à reação de oxidação de ácido fórmico e observaram uma maior

atividade catalítica em comparação com Pd/C. Para os materiais preparados, não houve diferenças significativas no potencial de início de oxidação de CO em relação ao Pd/C. Os autores trabalharam com a suposição de que o CeO_2 não estaria desempenhando o papel de formação de espécies OH_{ad} na superfície do Pd (o que auxiliaria na oxidação de CO a CO_2), mas que ele promove um caminho de reação precedido pela desidrogenação (no caso do ácido fórmico, esse caminho não prevê a formação de CO como intermediário – via direta⁴²).

No ensejo de melhorar a atividade catalítica de Pt/C, Pt/CNT (nanotubos de carbono) e PtRu/C, Yu e Xi⁴³ adicionaram 20% (em massa) de CeO_2 ao suporte carbono, através de uma técnica de co-deposição com auxílio de ultrassom, sobre o qual foi depositada a Pt (20% em massa). De acordo com os autores, a síntese proporcionou boa dispersão das nanopartículas. Para todos os catalisadores, a adição de CeO_2 melhorou a atividade para eletro-oxidação de álcoois como metanol, etanol, etileno glicol e glicerol. Medidas de oxidação de monocamada de CO mostraram potencial de pico de oxidação em potenciais mais baixos para os materiais modificados, sendo 0,51 V o potencial do pico de oxidação de CO para o material Pt/C- CeO_2 e 0,59 V o potencial de oxidação de CO para Pt/C⁴³.

Yu e Xi também fizeram uma representação com relação à distribuição e quantidade de óxido no suporte. Segundo eles, há uma quantidade ótima de CeO_2 que possibilita a formação de uma estrutura com interfases de junção tripla entre C-Pt- CeO_2 , as quais auxiliam a oxidação de espécies adsorvidas em sítios de Pt. Os autores atribuem os melhoramentos a fatores como aumento da área eletroquimicamente ativa e à oxidação de CO_{ad} na superfície da Pt por grupos OH no óxido, de acordo com o mecanismo bifuncional⁴³.

Figura 4: Representação esquemática proposta por Yu e Xi⁴³ para preparação de Pt/C + CeO_2 para gerar estruturas com junção tripla.



Scibioh et al⁴⁴ sintetizaram uma série de catalisadores de Pt suportados, onde a proporção de Pt foi mantida constante (40% em massa) e a proporção de CeO₂ foi variada no suporte (3, 6, 9 e 12% em massa em relação ao C), com o objetivo de substituir o Ru em PtRu/C, para eletro-oxidação de metanol. O catalisador com 9% de CeO₂ no suporte exibiu a atividade mais elevada do que Pt/C. A área eletroquimicamente ativa aumentou com a adição do óxido (de 48 para 63 m²/g) com o maior valor para o Pt-CeO₂ (9%)/C. O tamanho das partículas diminuiu com o acréscimo de CeO₂ (de 4,0 nm para 2,6 nm) e o potencial de pico de oxidação de CO apresentou pequeno deslocamento para potenciais mais baixos. Os autores atribuem a maior atividade principalmente a dois fatores: primeiro, ao mecanismo bifuncional, e segundo, ao efeito eletrônico provocado pelo óxido, o que facilitaria a transição eletrônica para o orbital 5d da Pt e enfraquecendo a ligação com CO_{ad}. Por fim, eles concluem que ambos os mecanismos estão envolvidos⁴⁴.

1.5 O método do citrato

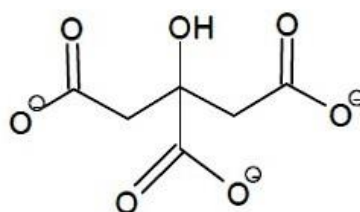
O método de preparação tem forte influência no tamanho, na forma e na distribuição das nanoestruturas do metal ou do óxido, o que pode afetar diretamente as propriedades catalíticas dos materiais.

Cabe salientar a importância da nanotecnologia na área de eletrocatalise, a qual está principalmente relacionada ao grande aumento da área superficial dos materiais. Por exemplo, em nanopartículas esféricas a razão superfície/volume aumenta com o inverso do raio. Nanopartículas com 1 nm de diâmetro têm mais de 75 % dos átomos na superfície, enquanto em uma partícula com 20 nm essa porcentagem é menor que 0,5 %⁴⁵. Assim, uma diminuição de 20 vezes no tamanho das nanopartículas significa um aumento de 150 vezes na área superficial. Isto representa um aproveitamento muito maior dos raros e caros metais nobres utilizados. Por isso, a redução de custos proporcionada pela nanotecnologia tornou seu uso essencial com catalisadores⁴⁶.

Um dos inúmeros métodos para síntese de nanopartículas é o desenvolvido por Turkevich et al⁴⁷. O método foi inicialmente proposto para síntese de nanopartículas de Au, sendo que o procedimento original incluiu apenas três materiais: ácido áurico, citrato de sódio e água. Quando partículas metálicas de

tamanho reduzido são obtidas, a probabilidade de agregação dos grupos de átomos aumenta. Para prevenir tal agregação, nanopartículas metálicas são sintetizadas com o auxílio de um agente estabilizante, o qual evita a aglomeração e ajuda no controle do tamanho da partícula. O processo de formação das nanopartículas de Au foi descrito pelos autores como uma nucleação rápida seguida por crescimento, onde o citrato atua como um agente complexante proporcionando estabilidade ao crescimento das nanopartículas de Au⁴⁷. A molécula de citrato é exibida na **Figura 5**.

Figura 5: Molécula do citrato.



O método foi posteriormente modificado por diversos autores⁴⁸⁻⁵⁰. Esses autores incorporaram paládio na síntese com o objetivo de formar liga entre esses metais. Para tal foi necessário solubilizar o sal precursor PdCl₂ em uma solução de HCl 0,1 M (proporção equimolar) (pois o sal é insolúvel em água, meio em que a síntese é realizada) formando a espécie H₂PdCl₄, a qual é solúvel em água.

No procedimento original apenas citrato foi usado como agente redutor, mas este não foi suficiente para redução dos íons Pd²⁺. Assim foi incorporado um redutor extra ao método, o borohidreto de sódio, na proporção de três vezes o número de mols de Pd²⁺. Outra modificação do procedimento original foi a adição do carbono, que constitui o suporte sobre o qual ocorre a nucleação e o crescimento e auxilia na distribuição homogênea das nanopartículas de Pd. A nucleação das partículas e seu crescimento está intimamente ligada ao agente redutor, o NaBH₄ induz a formação de centros de nucleação que crescem formando pequenos clusters cujo tamanho final depende do agente estabilizante, nesse caso o citrato.

Este método apresenta vantagens como ser uma síntese limpa (gera como resíduo somente solução aquosa dos reagentes utilizados na síntese), a ação dos íons citrato como agente estabilizador, a acessibilidade, o custo relativamente baixo e condições extremas de temperatura e pressão não são necessárias.

2 OBJETIVOS

- ✓ Sintetizar nanocatalisadores de Pd suportados em C e CeO₂ em diferentes proporções.
- ✓ Caracterizar fisicamente os materiais preparados.
- ✓ Avaliar o desempenho dos materiais preparados para a eletrocatálise das reações oxidação de metanol e etanol.
- ✓ Correlacionar a atividade catalítica obtida através dos experimentos eletroquímicos com informações do preenchimento da banda de valência, produtos da reação de oxidação e potencial de oxidação de CO.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

Todos os reagentes utilizados são disponíveis comercialmente:

- Cloreto de paládio (PdCl_2 , Sigma-Aldrich, 99,9%);
- Citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Sigma-Aldrich, 99%);
- Borohidreto de sódio (NaBH_4 , Sigma-Aldrich, 98%);
- Óxido de cério (CeO_2 , Sigma-Aldrich 99,95%);
- Carbono Vulcan XC-72 (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de sódio (NaOH Sigma-Aldrich 99,5%);
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, 95-98%);
- Ácido clorídrico (HCl , Synth, 37%);
- Argônio (Ar, Linde, UP);
- Nitrogênio (N_2 , Linde, UP);
- Monóxido de carbono (CO , White Martins, UP);
- Sulfato de cobre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Synth, 99,9%)

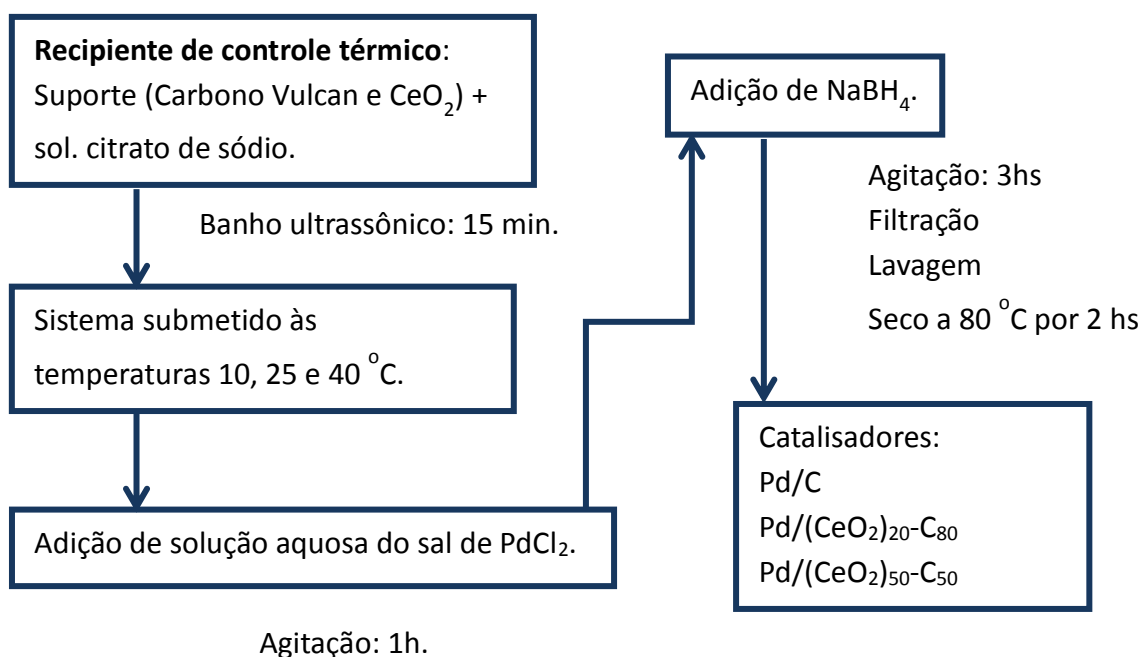
Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura ($18,2 \mu\Omega \text{ cm}$, Milli-Q, Millipore). O carbono Vulcan foi submetido a tratamento térmico a 850°C por 5 horas em atmosfera inerte. Para o controle de temperatura foi utilizado um banho termostático modelo SL152, marca Solab.

Uma solução de PdCl_2 foi preparada solubilizando-se 0,08866 g do sal em 5,00 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A partir desta, foi preparada uma solução estoque, usando 3935 μL da solução de PdCl_2 com água em balão volumétrico de 5,00 mL. As concentrações das soluções de citrato de sódio e NaBH_4 foram $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

O suporte composto por carbono e óxido de cério (IV) (Carbono puro e C/CeO_2 nas proporções m/m 50:50 e 80:20) foi pesado em um recipiente que permite o controle de temperatura e na sequência foi adicionada a solução aquosa de citrato de sódio. O recipiente foi colocado em banho ultrassônico por 15 minutos. A seguir, o sistema foi submetido às seguintes temperaturas em banho termostático: 10, 25 e 40°C , que foram as três diferentes temperaturas de síntese. Então foi adicionado 3,00 mL da solução estoque de PdCl_2 (o que garantiu a proporção de 20% em

massa de Pd em todos os materiais) seguido de agitação por 1 hora. Após esse período foram adicionados 15,00 mL da solução aquosa do redutor NaBH_4 recém preparada, e o sistema foi deixado sob agitação por mais 3 horas. Após essa etapa, o material obtido foi filtrado, lavado com água Milli-Q e seco na estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Foram obtidos nove diferentes materiais os quais provêm das sínteses com três diferentes composições do suporte em três diferentes temperaturas. A proporção de Pd/suporte foi mantida fixa, sendo 20% em massa de Pd e 80% de suporte. A **Figura 6** apresenta um fluxograma que ilustra a rota de síntese.

Figura 6: Fluxograma da síntese realizada.

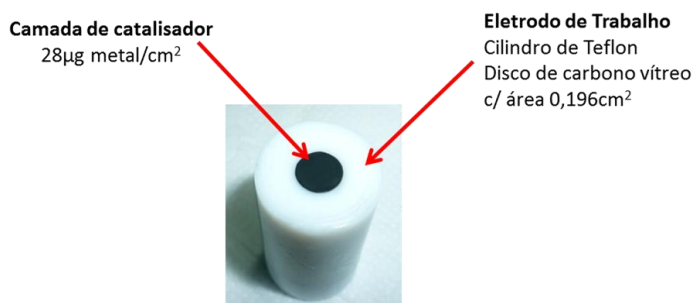


3.2 Preparo da suspensão

Para realização das medidas eletroquímicas, o catalisador foi utilizado na forma de camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo. Para isso, foi utilizada uma suspensão contendo o catalisador, álcool isopropílico e uma solução de Nafion®. A suspensão foi deixada em banho ultrassônico por 20 minutos antes de ser utilizada e a seguir, foi depositada sobre o carbono vítreo (área geométrica $0,196\text{ cm}^2$, **Figura 7**), previamente polido com α -alumina $0,3\text{ }\mu\text{m}$. A suspensão foi aplicada com auxílio de uma microseringa resultando em uma concentração de $28\text{ }\mu\text{g}$ de metal/ cm^2 sobre

o eletrodo, o qual foi seco à temperatura ambiente. O procedimento garantiu a dispersão homogênea do material.

Figura 7: Fotografia do eletrodo de carbono vítreo utilizado nas medidas eletroquímicas.



3.3 Medidas eletroquímicas

3.3.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria

A técnica de voltametria cíclica (VC), que é uma técnica potenciodinâmica, consiste em variar a diferença de potencial aplicado a partir de um valor inicial (E_i) até um valor final (E_f), à velocidade de varredura constante e, em seguida, retornar ao valor inicial (E_i), na mesma velocidade de varredura. Durante o processo, acompanha-se a corrente faradaica relacionada aos processos de oxirredução que ocorrem na interface eletrodo/solução e também a corrente capacitiva devido à acomodação de íons e dipolos sobre a superfície metálica, o que define a composição da dupla camada. As correntes obtidas são expressas em gráficos chamados voltamogramas cíclicos⁵¹. O potencial é medido entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, enquanto que a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

As medidas de cronoamperometria possibilitam comparar as correntes obtidas com diferentes materiais para determinada reação em condição potenciosatática. A técnica consiste em acompanhar a variação de corrente com o tempo em um potencial fixo.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, utilizando um eletrodo auxiliar de Pt platinizada em um compartimento separado e como eletrodo de referência, um eletrodo reversível de hidrogênio preparado com uma solução utilizada como eletrólito suporte.

Os perfis voltamétricos dos materiais foram obtidos em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e em NaOH 0,5 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em solução deaerada. Para as medidas eletroquímicas em meio alcoólico foi utilizado como eletrólito suporte NaOH 0,5 mol L^{-1} . Neste caso, os voltamogramas foram obtidos a 20 mV s^{-1} . O etanol foi adicionado à solução deaerada com eletrodo polarizado em 0,05 V.

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

Para tais medidas foi utilizado um potenciostato da marca Autolab modelo 128N.

3.3.2 Medidas espectro-eletroquímicas de FTIR *in-situ*

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por reflexão/absorção *in situ* (FTIR) pode ser utilizada para elucidar a natureza das espécies presentes na interface eletrodo-eletrólito, o que é fundamental para a compreensão do mecanismo da eletro-oxidação do álcool. Processos importantes, como a adsorção dissociativa do álcool, formação, adsorção e oxidação de intermediários, bem como a natureza da interação dos mesmos com a superfície do catalisador, ou ainda a seletividade da reação, podem ser avaliados por essa técnica⁵².

Para experimentos espectro-eletroquímicos, a suspensão preparada como descrito anteriormente foi depositada sobre um eletrodo de ouro polido. Os espectros foram coletados após sucessivos saltos de potencial desde 0,05 V até 1,2 V. Foi utilizado eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e, um anel de ouro como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi NaOH 0,5 mol L^{-1} . A concentração de álcool foi de 0,5 mol L^{-1} . As medidas foram feitas com uma janela de ZnSe e utilizando um espectrômetro de IR Nicolet 6700, equipado com detector MCT resfriado com nitrogênio líquido. O controle do potencial foi realizado com um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 101.

A solução primeiramente foi deaerada borbulhando N_2 e, então foi coletado um espectro de referência (R_0) em 50 mV . Os espectros coletados nos potenciais subsequentes foram normalizados a partir da relação $(R-R_0)/R$, onde R é o espectro coletado em um determinado potencial. O espectro coletado em cada potencial é a média de 100 interferogramas.

3.3.3 Oxidação de monocamada de monóxido de carbono (*Stripping de CO*)

Para a realização dos experimentos de oxidação de monocamada de CO, foi utilizado o seguinte procedimento:

- ✓ Para a formação de uma monocamada de CO adsorvido, o eletrodo coberto com a camada ultrafina de catalisador foi introduzido na solução eletrolítica (NaOH 0,5 mol L⁻¹) aplicando-se um potencial constante de 0,30 V vs. ERH, potencial superior ao potencial da adsorção de hidrogênio.
- ✓ O eletrodo foi mantido neste potencial durante 10 minutos enquanto CO foi borbulhado na solução.
- ✓ Após este tempo, o fluxo de CO foi interrompido e Ar foi borbulhado na solução durante 20 minutos para remover o CO dissolvido no eletrólito.
- ✓ O CO adsorvido na superfície do eletrodo foi oxidado realizando uma varredura de potencial com velocidade de 10 mV s⁻¹ até 1,2 V.

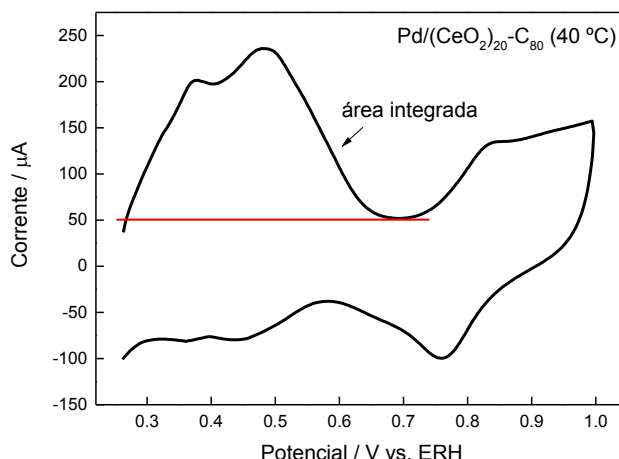
3.4 Determinação da área por oxidação de monocamada de cobre

A determinação da área de Pd nos materiais foi feita através de medidas da oxidação de uma monocamada de cobre depositada por UPD (*under potential deposition*). O procedimento é descrito a seguir:

- ✓ Para realização do experimento foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos e eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.
- ✓ Foi aplicado inicialmente um potencial de 0,26 V vs. ERH e depois adicionou-se solução de CuSO₄.5H₂O 0,05 mol L⁻¹ e esse potencial foi mantido por 20 minutos.
- ✓ Após esse tempo iniciou-se a varredura a 30 mV s⁻¹ entre 0,26 V e 1,0 V, observando-se um pico de oxidação do Cu adsorvido.

A carga obtida com o pico de oxidação da monocamada de Cu foi integrada com auxílio do software Origin 9, descontando-se a contribuição da dupla camada. Os valores obtidos da área integrada foram divididos pela velocidade de varredura, fornecendo os valores de carga de oxidação. Considerou-se que a oxidação de uma monocamada de Cu adsorvido sobre Pd gera uma carga de 420 µC por centímetro quadrado^{53, 54}. Os voltamogramas apresentaram o perfil exibido na **Figura 8**.

Figura 8: Voltamograma de oxidação de monocamada de Cu em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} .



Os experimentos foram realizados em um potenciostato Autolab® modelo 128N.

3.5 Caracterização física

3.5.1 Difratometria de Raios X (DRX)

O estudo das características estruturais dos catalisadores foi realizado por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo D Max 2500 PC. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 1° min^{-1} e comprimento de onda da radiação de 1,5406 Å ($\text{K}\alpha$ do Cu). Na região em torno dos sinais de difração dos planos [220] do Pd foram realizadas varreduras ponto a ponto a cada 0,02 graus e coletando cada ponto durante 5 segundos.

Para o cálculo do tamanho do cristalito do paládio e do óxido de cério foi usada a equação de Debye-Scherrer (**Equação 1**) aplicado ao pico (220) 2θ igual a 68 para o paládio, e o pico mais intenso (111) 2θ igual a 28 para o óxido de cério, com ajuste dos picos usando uma função Lorentziana.

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

Onde d é o tamanho médio de cristalito (considerando partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura a meio pico e θ_B é o

ângulo do pico em radianos. O fator 0,9 reflete que se considera que as partículas são esféricas. Antes de realizar o cálculo de parâmetro de rede, a posição do pico de difração foi determinada ajustando-se aos dados uma curva pseudo-Voigt.

O parâmetro de rede foi calculado usando a equação:

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

Onde a é o parâmetro de rede, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å) e θ_B é o ângulo do pico em radianos.

3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um equipamento Philips CM-120 foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras para análise foram preparadas dispersando-se os catalisadores em isopropanol, com o auxílio de banho ultrassônico e depositando uma gota dessa suspensão em uma grade de cobre revestida com filme de carbono. As grades foram secas ao ar e inseridas no porta amostra. Histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram construídos estimando-se o tamanho de todas as partículas em uma determinada região da imagem MET (cerca de 100 partículas por micrografia).

3.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS)

A análise de XPS foi realizada para identificação e quantificação dos elementos e determinação dos estados de oxidação dos átomos utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System com pressão menor que 5×10^{-7} Pa. A linha Mg K α foi utilizada ($h\nu = 1253,6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução Pd 3d, Ce 3d, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição em porcentagem atômica da camada da superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas dos espectros corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield, com uma precisão de $\pm 5\%$. A escala da energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. Os picos foram deconvoluídos

utilizando função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

3.5.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (*X-ray absorption spectroscopy* - XAS)

Os estudos utilizando a espectroscopia de absorção de raios X foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com o objetivo de estudar e avaliar as propriedades eletrônicas do metal ativo (Pd) dos catalisadores. As medidas foram realizadas em torno da borda L_3 com o intuito de estimar a vacância da banda 4d do Pd.

A energia da borda L_3 do Pd (3173 eV) é inferior ao menor valor de energia que pode ser utilizado nas linhas de luz onde podem ser realizados experimentos convencionais de varredura de energia. Assim, foi necessário utilizar raios X moles e realizar os experimentos em condições de alto vácuo na linha SXS (*soft X-rays spectroscopy*) onde é possível trabalhar entre 900 e 5500 eV.

Para realizar os experimentos, os catalisadores na forma de pó seco, foram aderidos a uma fita de carbono colada em um porta amostras de alumínio. Como não é possível controlar a massa de catalisador aderido à fita, antes de serem normalizados todos os espectros coletados foram corrigidos por um valor comum, para eliminar eventuais diferenças de absorção resultantes das diferenças de massa de Pd. Os espectros foram analisados por análise quantitativa com o auxílio do *software Athena* (versão 0.9.20).

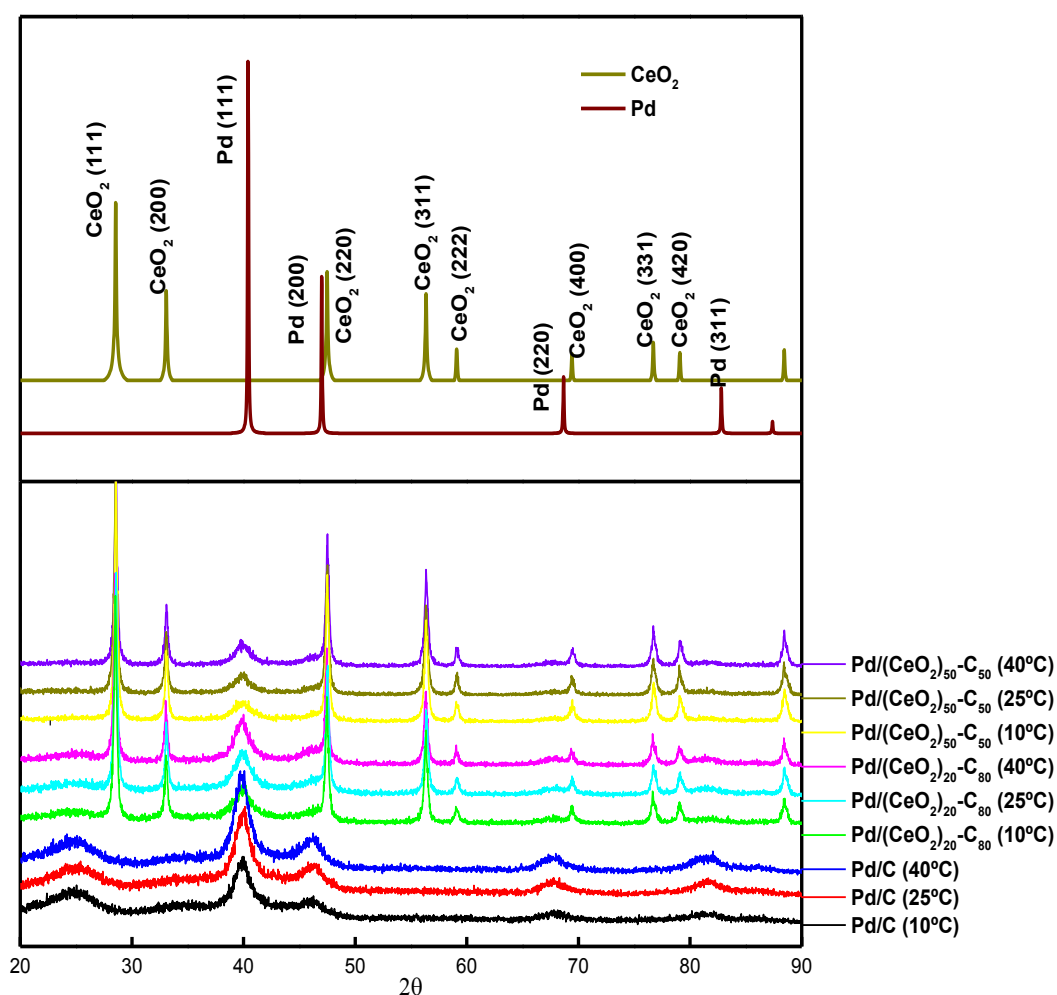
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

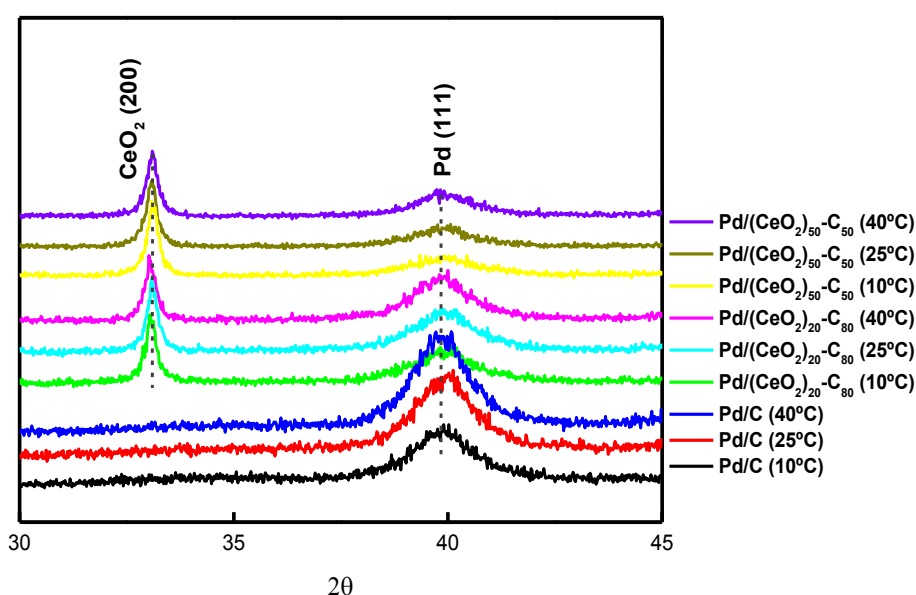
A análise por DRX permite avaliar as características estruturais dos catalisadores. Na **Figura 9** são ilustrados os difratogramas dos materiais preparados. Os padrões de Pd⁴⁰ e CeO₂¹⁷ são mostrados para comparação. Os difratogramas indicam que os catalisadores preparados apresentam perfil característico da estrutura cúbica de face centrada (fcc), típica do metal base (Pd) e confirmam a presença de Pd (JCPDS 5-681) e CeO₂ (JCPDS 4-593).

Figura 9 - Difratogramas de raios X de Pd e CeO₂ dos materiais sintetizados.



Não houve alteração na posição dos picos de difração do Pd em todas as composições do suporte, indicando que o CeO₂ adicionado não está desempenhando nenhuma influência nas orientações cristalográficas das partículas de paládio, ou seja, não alterou parâmetro de rede. No entanto, como pode ser observado, alguns picos se apresentam sobrepostos, dificultando a visualização de paládio e óxido de cério. Para melhor visualização, a seguir é mostrada a região ampliada de $30 \leq 2\theta \leq 45$.

Figura 10 – Região ampliada dos difratogramas de raios X dos materiais sintetizados.



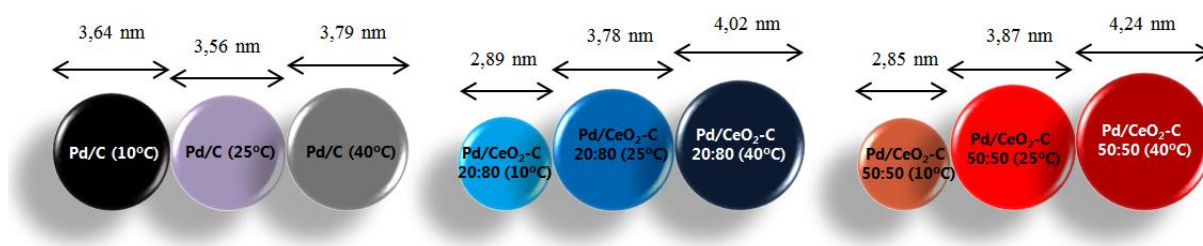
Observa-se que ocorre uma diminuição da intensidade dos picos de difração do Pd com o aumento da quantidade de CeO₂ no suporte. Isso pode ser explicado pelo fato das partículas de CeO₂ serem maiores que as do Pd dificultando a difração dos átomos de Pd.

Na **Tabela 1** são apresentados os parâmetros de rede e o diâmetro médio dos cristalito calculados a partir dos difratogramas.

Tabela 1 – Parâmetros estruturais das partículas.

	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho do cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho do cristalito (nm)
Material	Pd	Pd	CeO ₂	CeO ₂
Pd/C (10 °C)	3,9	3,6		
Pd/C (25 °C)	3,9	3,5		
Pd/C (40 °C)	3,9	3,8		
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (10 °C)	3,9	2,9	8,8	25,4
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (25 °C)	3,9	3,8	8,8	24,0
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (40 °C)	3,9	4,0	8,8	24,7
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (10 °C)	3,9	2,8	8,8	25,8
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (25 °C)	3,9	3,9	8,8	26,4
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (40 °C)	3,9	4,2	8,8	25,8

Um diagrama de bolas foi construído para facilitar a visualização dos tamanhos médios de cristalito do Pd, e é exibido na **Figura 11** a seguir.

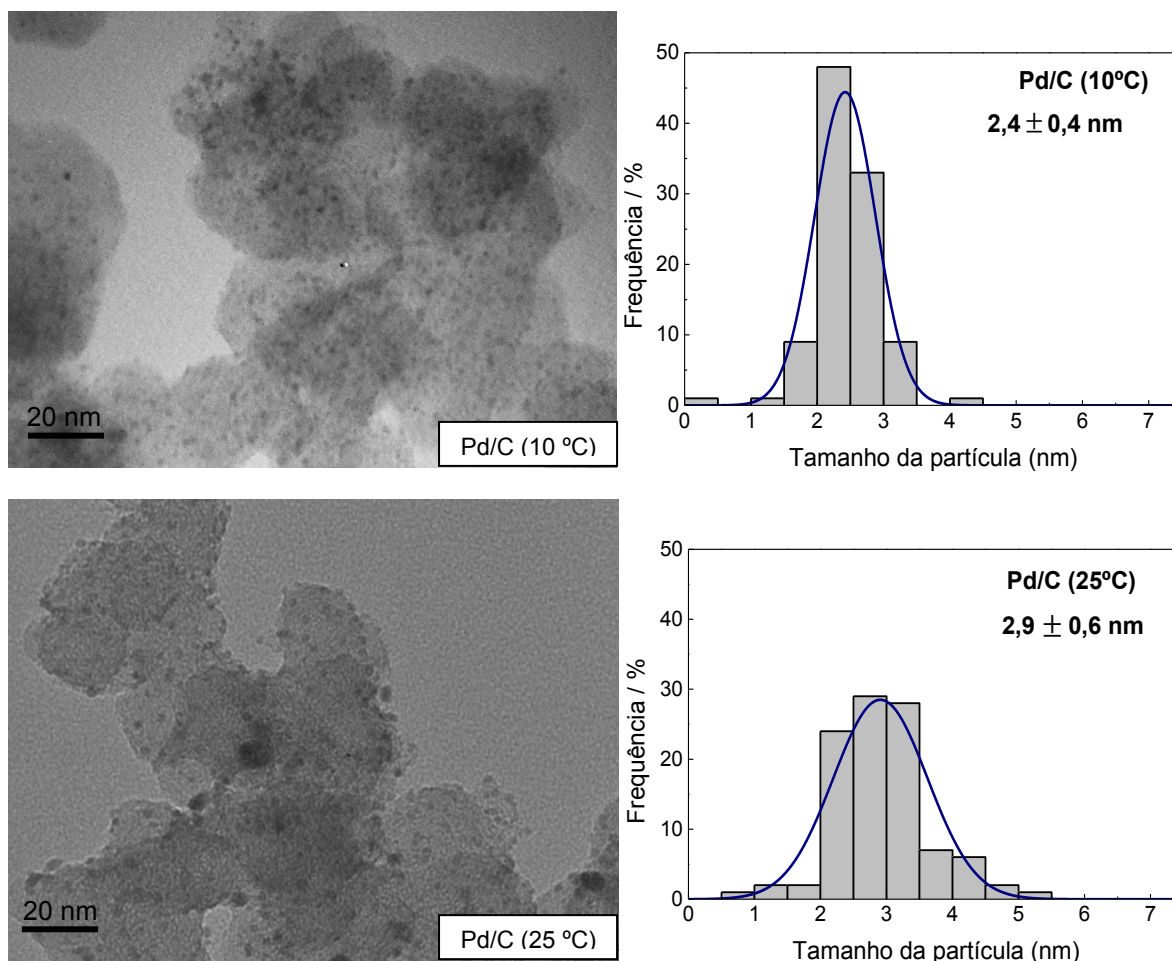
Figura 11: Desenho em escala do tamanho médio dos cristalitos, determinado pela equação de Scherrer.

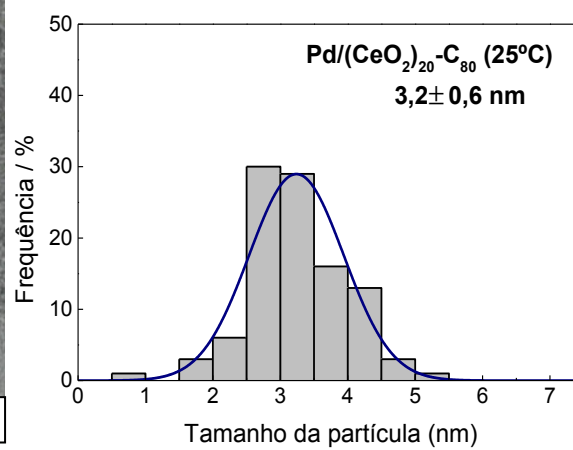
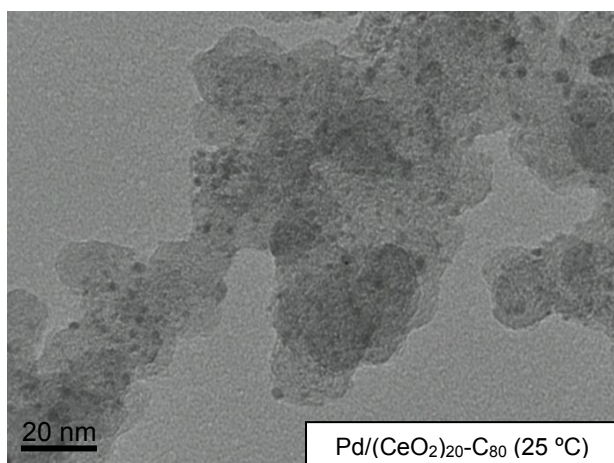
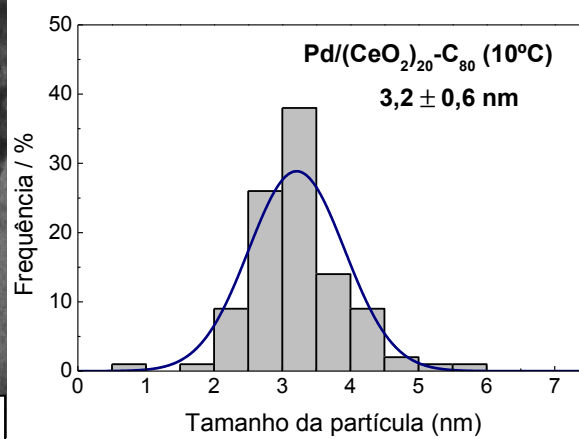
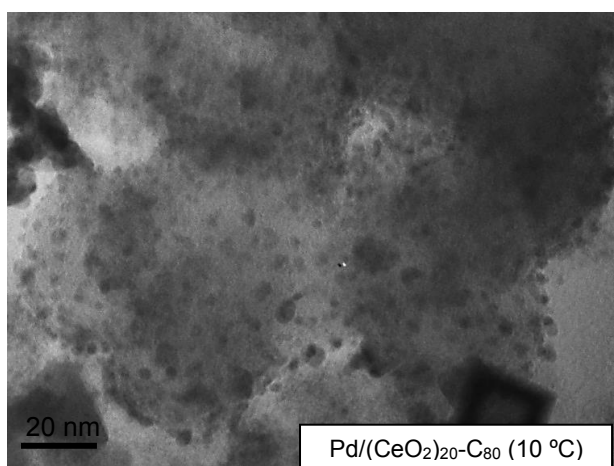
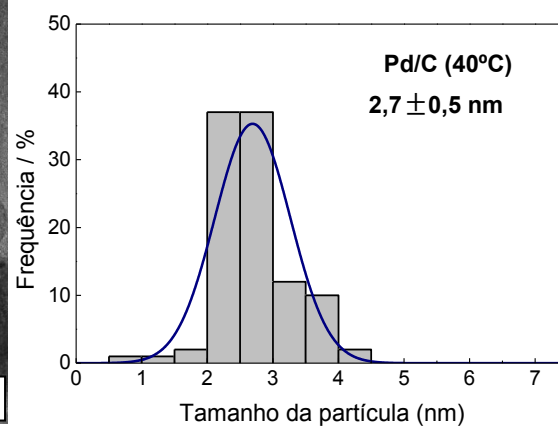
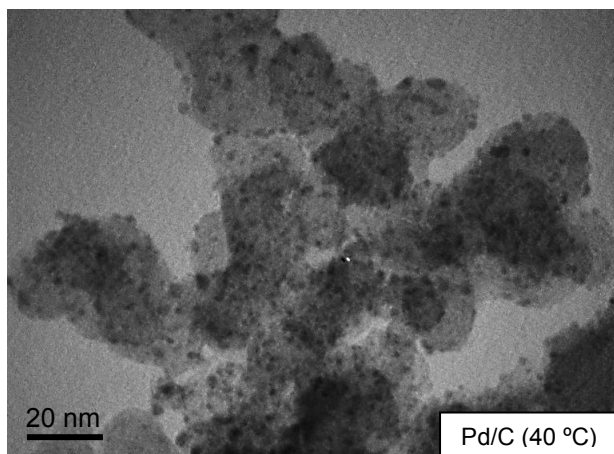
Os valores de parâmetro de rede são característicos do Pd (3,9 Å). Os resultados indicam que para Pd/C houve pouca variação nos tamanhos médios de cristalito, enquanto que nos materiais modificados com CeO₂, as variações foram mais significantes. Com o aumento da temperatura de síntese e com a incorporação do CeO₂ no suporte ocorreu um aumento do tamanho do cristalito. O CeO₂ apresentou tamanho de cristalito compatível com o da literatura para amostras de CeO₂ comercial⁵⁵.

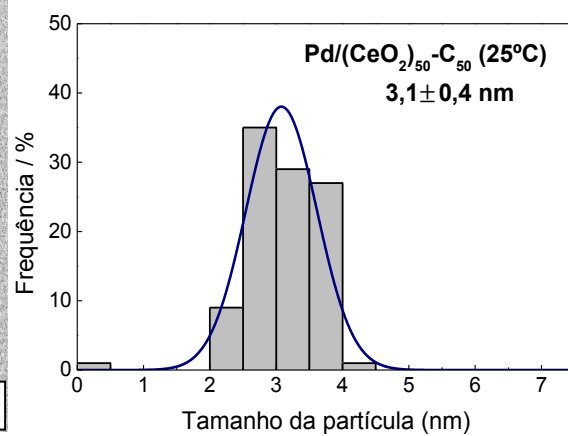
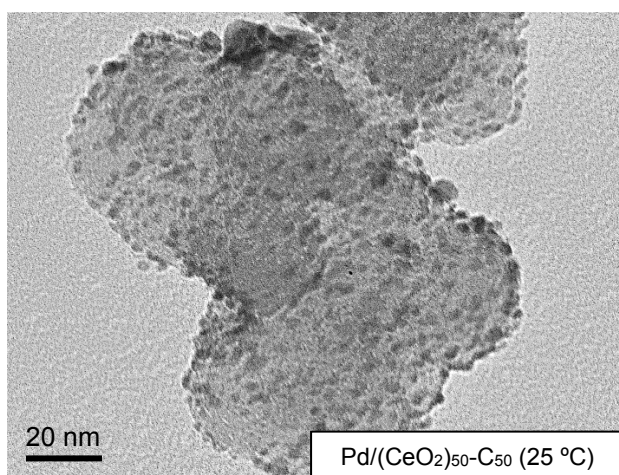
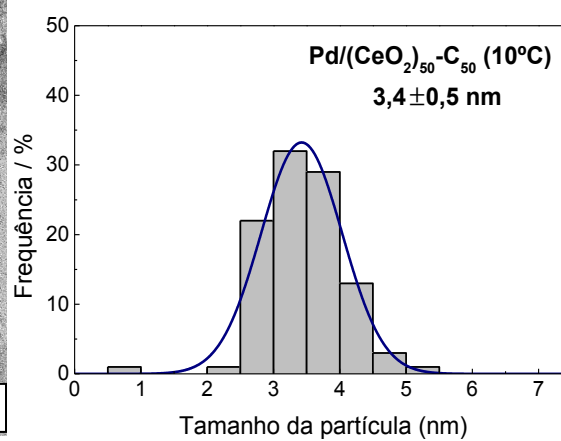
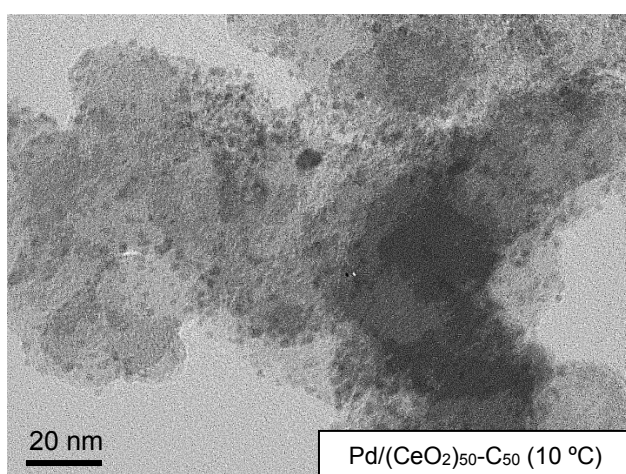
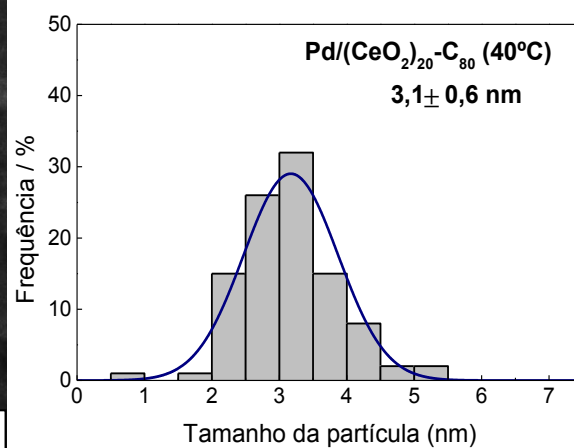
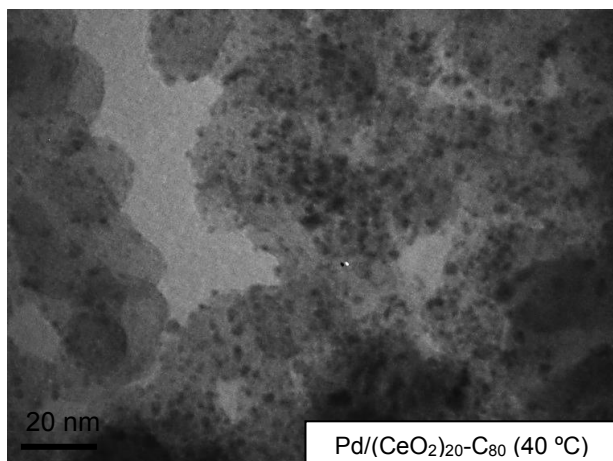
4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

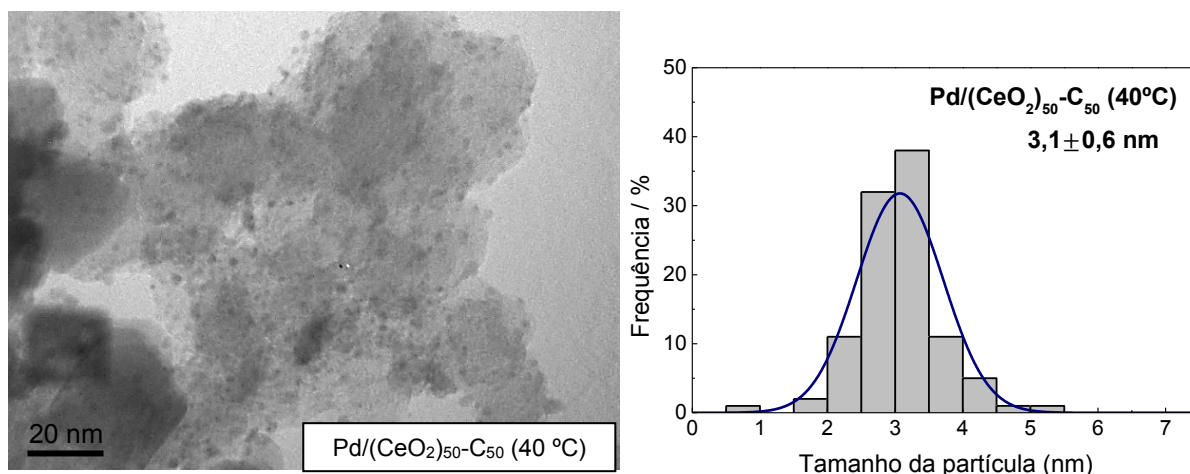
A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada para a determinação do tamanho médio das nanopartículas e para uma análise da dispersão das partículas sobre o suporte. Na **Figura 12** são apresentadas as imagens de MET dos materiais, junto com os respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas.

Figura 12 – Imagens MET dos materiais preparados e os respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas.









As imagens revelam que as nanopartículas de Pd estão uniformemente distribuídas no suporte de carbono. Os resultados mostram que os materiais analisados apresentaram distribuições de tamanho bastante estreitas e tamanho de partícula similar, com um ligeiro aumento observado para os catalisadores com CeO₂ em comparação ao Pd/C.

A **Tabela 2** resume os tamanhos médios das nanopartículas verificados por MET.

Tabela 2 – Tamanho médio das nanopartículas de Pd.

Material	Pd
Pd/C (10 °C)	2,4 ± 0,4 nm
Pd/C (25 °C)	2,9 ± 0,7 nm
Pd/C (40 °C)	2,7 ± 0,5 nm
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (10 °C)	3,2 ± 0,6 nm
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (25 °C)	3,2 ± 0,6 nm
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (40 °C)	3,1 ± 0,6 nm
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (10 °C)	3,4 ± 0,5 nm
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (25 °C)	3,1 ± 0,4 nm
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (40 °C)	3,1 ± 0,6 nm

Entre os vários fatores possíveis que afetam a atividade catalítica de nanopartículas de Pd, o efeito do tamanho de partícula é um fator importante para determinar propriedades fundamentais. Zhou e Lee⁵⁶, em estudo com nanopartículas de Pd/C preparadas pelo método de citrato como agente estabilizador e NaBH₄

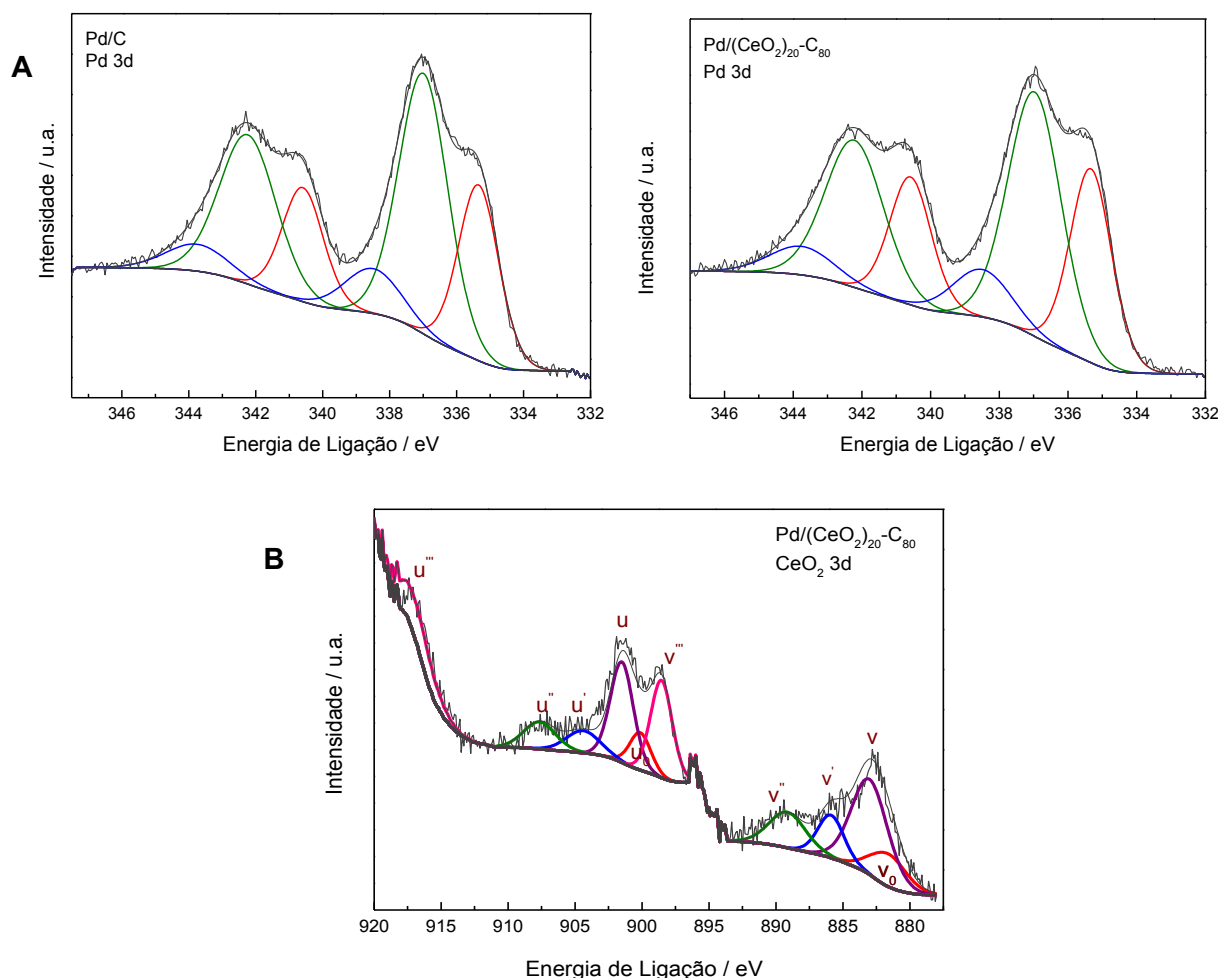
como agente redutor, obtiveram diferentes tamanhos de partículas através da variação da proporção citrato/Pd. De acordo com o trabalho, o efeito do tamanho da partícula deve ser mais evidente em catalisadores suportados em materiais com elevada área superficial. Os autores avaliaram os materiais para eletro-oxidação de ácido fórmico em meio ácido (0,1 M HClO_4)⁵⁶. Foram observadas diferenças na região de adsorção/dessorção de hidrogênio e nos picos de adsorção de CO de acordo com os diferentes tamanhos de partículas. Essas diferenças foram atribuídas à diferentes geometrias geradas pelos sítios ativos de Pd. Também segundo os autores, os efeitos eletrônicos são prevalentes em partículas pequenas (~2-5 nm)⁵⁶.

Os dados obtidos por DRX mostraram que o aumento da temperatura de síntese proporcionou um aumento do tamanho médio do cristalito dos catalisadores modificados com CeO_2 , enquanto que os dados de MET mostram tamanho médio de partícula similar para todos os materiais preparados (~3 nm). A aparente inconsistência dos dados de MET e DRX não foi totalmente esclarecida, mas pode ser resultado de pequenos desvios no procedimento de cálculo de tamanho de cristalito, ou ainda devido à baixa resolução das imagens de MET, o que dificultou a análise das mesmas. No entanto, cabe ressaltar o caráter monocristalino das nanopartículas de Pd e que o método de síntese permitiu boa dispersão das nanopartículas sobre o suporte e estreita distribuição de tamanho.

4.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As estruturas eletrônicas dos átomos de Pd, C, e CeO_2 dos catalisadores foram investigados por XPS para desenvolver um melhor entendimento das interações entre os átomos. As análises foram realizadas para os catalisadores $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_{20}\text{-C}_{80}$ (25 °C) e Pd/C (25 °C), os quais exibiram os melhores desempenhos para a reação de oxidação de etanol. Os detalhes dos espectros foram analisados em alta resolução para Pd 3d e CeO_2 3d na **Figura 13A e B**, respectivamente.

Figura 13 – Espectros de XPS com os picos deconvoluídos dos catalisadores Pd/(CeO₂)₂₀-C₈₀ e Pd/C para o Pd 3d em 13A e Ce 3d em 13B.



Os picos do Pd 3d foram deconvoluídos em dubletes que correspondem à separação spin-órbita Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2} dos diferentes estados de oxidação cada um com três pares de picos. Os picos referentes ao Pd⁰, e Pd²⁺ e Pd⁴⁺ originadas de óxido de Pd estão em boa concordância com os valores da literatura⁵⁷⁻⁵⁹.

Os picos referentes ao Pd⁰ (335.4 e 340.7 eV) apresentaram um pequeno aumento no percentual atômico no material com CeO₂ (tabela 3), reduzindo a quantidade de óxido de Pd nesta amostra, provavelmente porque, quando CeO₂ foi incorporado ao sistema, os íons Pd podem ter sido reduzidos pelo Ce³⁺ durante a síntese formando Pd reduzido⁵⁸.

A figura 13B mostra os picos deconvoluídos do Ce 3d. Na figura, os picos v₀, v', u₀, u' são atribuídos aos Ce³⁺, enquanto os picos v, v'', v''', u, u'', e u''' são característicos dos íons Ce⁴⁺. Uma análise semiquantitativa das áreas dos picos

integrados pode fornecer a concentração de íons Ce^{3+} nas nanopartículas sintetizadas, assim o percentual calculado para íons Ce^{3+} foi 24,9 e 75,1 para íons Ce^{4+} . Na **Tabela 3** são apresentados os dados de XPS para Pd 3d e Ce 3d dos materiais estudados.

Tabela 3 – Dados de XPS dos catalisadores.

Catalisador	Pico	Espécies	Proporção relativa (%)
Pd/C	Pd _{3d}	Pd	31.6
		PdO _x	68.4
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀	Pd _{3d}	Pd	33.7
		PdO _x	66.3
	Ce _{3d}	CeO ₂ (⁴⁺)	75.1
		Ce ₂ O ₃ (³⁺)	24.9

A existência de Ce^{3+} na amostra não significa que a amostra está quantitativamente neste percentual na forma reduzida. Reddy et al⁶⁰ relataram em seu estudo a aplicação da técnica de XPS em CeO₂ no estado Ce^{4+} . Eles observaram uma parcial fotoredução de CeO₂ durante o procedimento de XPS, o qual é bem conhecido na literatura. Essa redução se deve principalmente à progressiva eliminação de íons hidroxila e oxigênio da superfície de CeO₂ por meio do tratamento por vácuo.

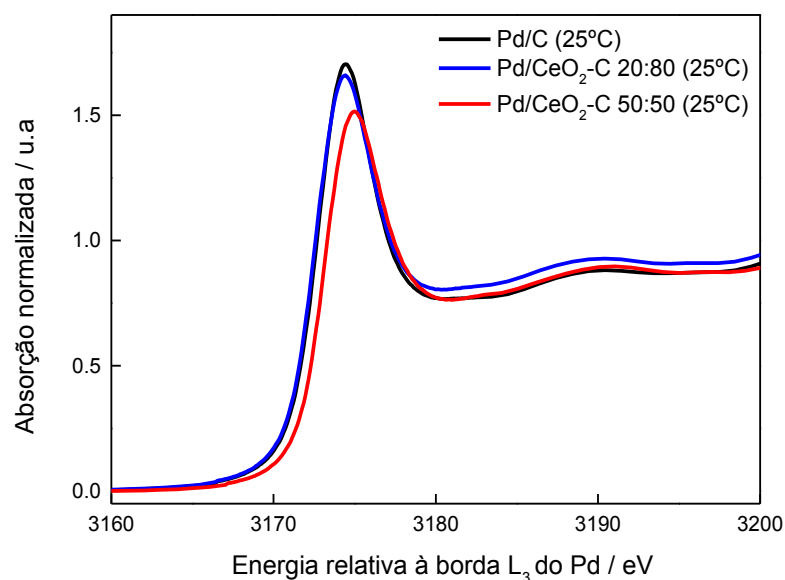
De acordo com a afirmação e dado que a amostra utilizada para preparo dos materiais, foi CeO₂ comercial (Sigma Aldrich) sem tratamento prévio, pode-se afirmar que o CeO₂ se encontra quase exclusivamente na forma oxidada Ce^{4+} na amostras estudadas. Outro aspecto a ser observado, é o elevado percentual de óxidos de Pd presentes nas amostras (68 e 66%), o que está relacionado com o método de síntese, já que sínteses em meio aquoso proporcionam menor incorporação da fase metálica no material e maior formação de óxidos⁵⁵.

4.1.4 Espectroscopia de absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada para analisar as características eletrônicas dos eletrocatalisadores. A adição de um material ao suporte do Pd pode ocasionar mudanças na ocupação dos níveis eletrônicos da banda de valência, modificando a estrutura eletrônica do Pd, além de ainda poder ocasionar alterações no ordenamento atômico, isto é, na distância da ligação Pd – Pd⁶¹, quando comparado ao Pd puro nas mesmas condições. A técnica permite avaliar se ocorre um preenchimento ou esvaziamento da banda de valência do Pd de acordo com as diferentes intensidades da linha branca no espectro de XAS.

Como já mencionado, a baixa energia da borda de absorção L₃ do Pd (3173 eV) impossibilitou a análise *in situ*, mas foi possível obter os espectros com o uso de raios X moles e em condições de vácuo. A análise das linhas brancas foi realizada pelo método de Shukla⁶², que consiste em ajustar aos dados uma curva teórica composta por uma Lorentziana, a qual representa a transição dos elétrons dos níveis de caroço para a valência, descontando a função arco-tangente, que representa a transição eletrônica para o contínuo. A área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro fornece informações sobre a vacância da banda 4d do Pd, sendo que a diminuição na área integrada é associada ao preenchimento da banda, já que menor número de elétrons estão sendo ejetados dos níveis de caroço para a banda de valência.

Figura 14: Espectros de absorção de raios X normalizados da borda L₃ do Pd.



Os valores das áreas obtidos por integração das curvas Lorentzianas estão apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Áreas obtidas com a integração das curvas Lorentzianas dos espectros XAS dos catalisadores sintetizados a 25 °C.

Catalisador	Área integrada da Lorentziana / u.a
Pd/C (25°C)	5,7 ± 0,1
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (25°C)	5,6 ± 0,1
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (25°C)	4,8 ± 0,1

A Tabela 4 revela que a intensidade da linha branca normalizada diminui com a adição de CeO₂, devido a um maior preenchimento da banda 4d do Pd com a presença do CeO₂. A diminuição da quantidade de óxidos de Pd também contribui para uma maior ocupação da banda 4d, fato em concordância com a análise por XPS, na qual ocorreu uma leve diminuição da quantidade de óxidos de Pd quando adicionado 20% de CeO₂ ao suporte (68,4% para 66,3%).

Não é do nosso conhecimento a existência de trabalhos na literatura que reportem o efeito eletrônico através da técnica de XAS da adição de CeO₂ em nanocatalisadores de Pd. Mukerjee et al¹⁷ trabalhando com catalisadores com ródio sintetizaram Rh/C, CeO₂/C e RhCeO₂/C para eletro-oxidação de etanol em meio alcalino. Os autores reportaram uma melhora da atividade catalítica do material RhCeO₂/C, apesar do óxido não apresentar qualquer atividade eletrocatalítica. Com a técnica de XANES (*X-ray absorption near edge structure*) e EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) eles obtiveram informações como a distância da ligação Rh – Rh e sobre os estados de oxidação dos materiais, que foram os mesmos para ambas as amostras. Com auxílio das técnicas DRX, MET, XPS e EXAFS, os dados apontaram que o efeito promotor do CeO₂ estaria relacionado com uma melhor dispersão do metal sobre o suporte, pressuposto que contrasta com os efeitos atribuídos ao óxido em outros trabalhos^{29, 37, 38, 39, 43, 44}, os quais sugerem dois principais argumentos: o mecanismo bifuncional, o qual envolve o fornecimento de átomos de oxigênio em locais adjacentes aos sítios ativos do catalisador para promover a oxidação em potenciais mais baixos e assim as espécies fortemente

adsorvidas podem ser oxidadas e removidas; e o efeito eletrônico, cujo efeito promotor está associado a uma modificação da estrutura eletrônica através do esvaziamento (ou preenchimento) da banda de valência, facilitando a remoção de intermediários adsorvidos¹⁷.

Freitas, F. G., em trabalho recentemente realizado no Grupo de materiais nanoestruturados para eletrocatalise e conversão de energia, do Instituto de Química da Unesp³⁶, constatou através da técnica de XAS *in situ*, que a adição de TiO₂ aos catalisadores de Pt, PtRu e PtSn, promoveu o preenchimento da banda 5d da Pt. A autora relaciona o aumento da corrente de oxidação de etanol com o aumento da frequência de *turnover* (TOF - número de ciclos catalíticos que ocorrem no sítio ativo por unidade de tempo). O aumento da TOF é relacionado com o enfraquecimento da interação entre adsorbato e superfície, resultante da menor vacância da Pt, assim sendo, o acetaldeído mais fracamente adsorvido liberaria com maior velocidade os sítios ativos para a adsorção de uma nova molécula de álcool, explicando o aumento da TOF e da concentração do acetaldeído na solução.

Nesse sentido, em comparação com os dados que a literatura apresenta, a adição de CeO₂ poderia estar desempenhando papel semelhante nos materiais preparados neste trabalho, ou seja, a modificação da estrutura eletrônica pelo preenchimento da banda de valência do Pd constatado por XAS, poderia auxiliar o enfraquecimento da adsorção dos adsorbatos.

4.2 Medidas eletroquímicas

4.2.1 Determinação da área por oxidação de monocamada de cobre

A área eletroquimicamente ativa dos diferentes catalisadores preparados foi estimada pela oxidação de uma monocamada de cobre, conforme procedimento descrito anteriormente.

A deposição de uma monocamada de Cu sobre o Pd ocorre em um potencial termodinamicamente menos negativo do que o potencial de equilíbrio para a redução deste metal. Assim, a carga relacionada com a oxidação de uma monocamada de Cu pode ser obtida através da técnica de VC, através da integração da corrente de oxidação, portanto, ao se integrar a região de oxidação da

monocamada de cobre é possível estimar-se a área de Pd exposta à solução. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Áreas ativas obtidas com os experimentos de oxidação de Cu.

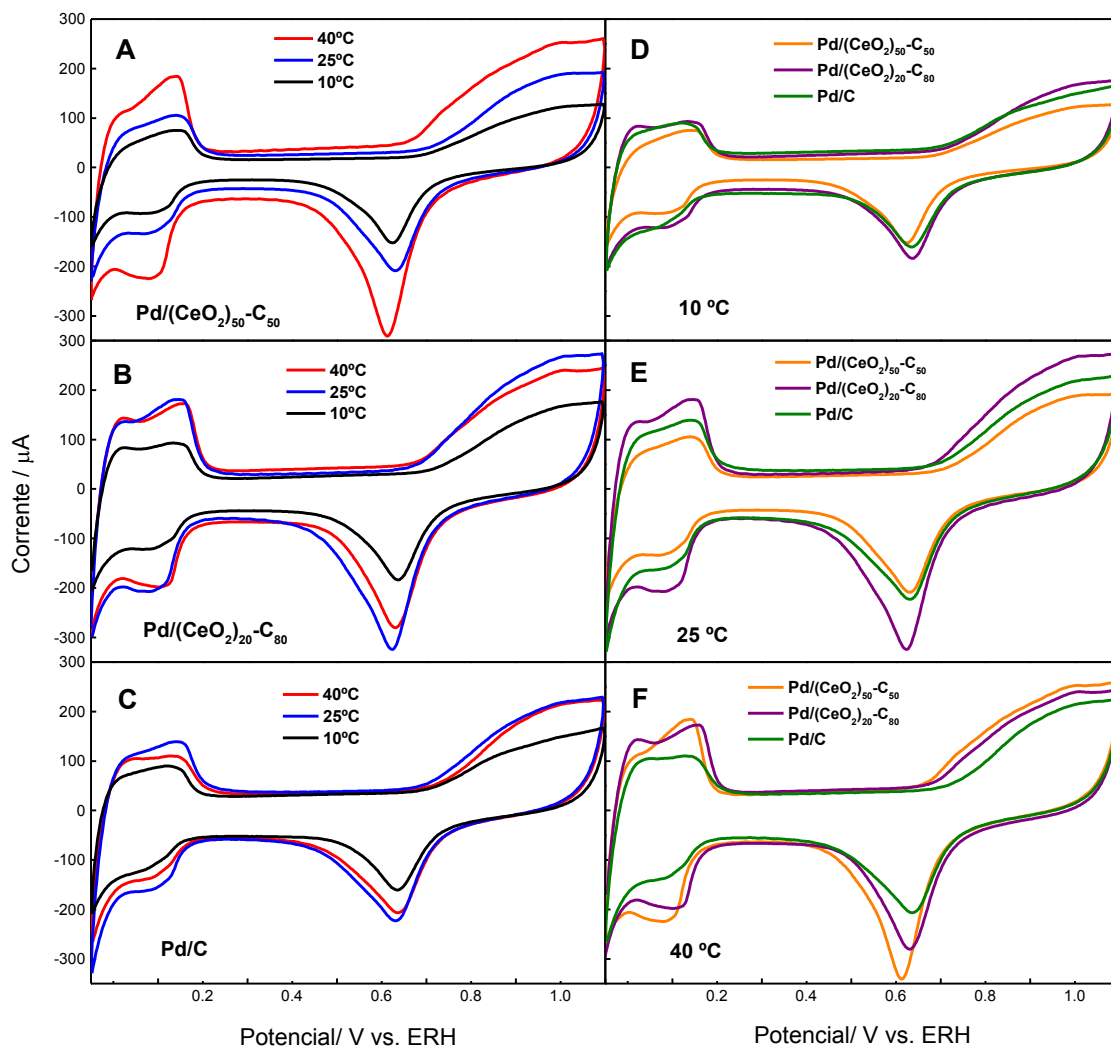
Catalisador	Área de Pd no eletrodo de trabalho (cm ²)	Área superficial de Pd (m ² g _{Pd} ⁻¹)
Pd/C (10°C)	2,8	52,1
Pd/C (25°C)	3,4	62,5
Pd/C (40°C)	3,7	67,6
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (10°C)	3,4	62,3
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (25°C)	3,7	68,5
Pd/(CeO ₂) ₂₀ -C ₈₀ (40°C)	3,5	65,2
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (10°C)	2,8	51,0
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (25°C)	3,1	57,2
Pd/(CeO ₂) ₅₀ -C ₅₀ (40°C)	3,9	68,3

Considerando que o eletrodo de trabalho possui uma área geométrica de 0,196 cm², e há uma carga de 28 µg de metal por cm², estima-se uma massa de 5,49 µg de Pd sobre o eletrodo de trabalho, para ambos os catalisadores. Ao se dividir a área de Pd ativo no eletrodo de trabalho por esta massa foi possível determinar a área superficial. Os resultados mostram que com o aumento da temperatura de síntese, observa-se de maneira geral o aumento das áreas superficiais.

4.2.2 Voltametria cíclica em meio ácido

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para se obter os perfis voltamétricos dos catalisadores preparados. Na **Figura 15** são apresentados os voltamogramas cíclicos dos catalisadores em meio ácido. Em 15A, 15B e 15C é exibida uma comparação de materiais com composição igual, porém sintetizados em temperaturas diferentes. Em 15D, 15E e 15F são comparados os materiais preparados em temperaturas de síntese iguais, com diferentes composições de suporte.

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Na varredura de potenciais crescentes, a região entre 0,05 e 0,2 V, é conhecida como região de hidrogênio e a carga observada corresponde à oxidação de hidrogênio atômico adsorvido, formado na varredura de potenciais decrescentes. Em seguida observa-se a região de dupla camada, onde as correntes medidas são originadas por processos não faradaicos, ou seja, resultam exclusivamente do arranjo de íons e/ou dipolos sobre a superfície⁶³. A oxidação da superfície (ou formação de OH_{ad}) começa em torno de 0,7 V. Esses processos relacionam-se inicialmente com a adsorção de OH^- a partir da adsorção de espécies oxigenadas, e em seguida, em potenciais mais elevados com a formação de uma monocamada de

óxidos de Pd hidratados. Na referência⁶⁴ sugere-se que nessa região forma-se um filme de PdO_x .

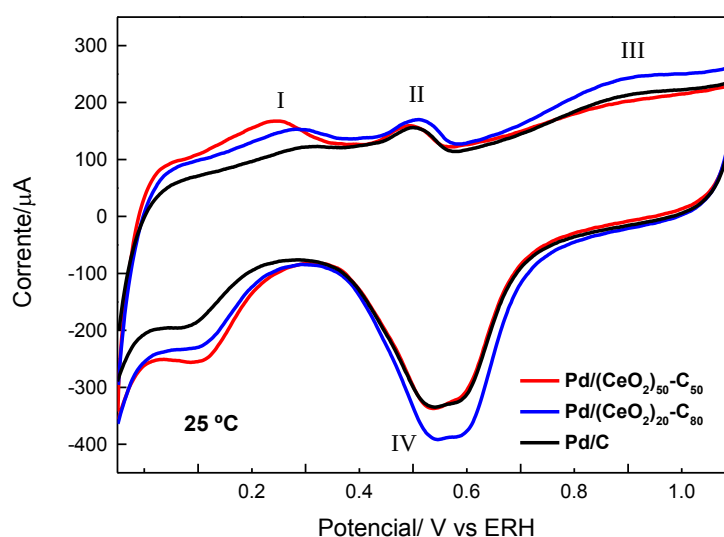
Na varredura de potenciais decrescentes em torno de 0,8 V começa o processo de redução dos óxidos superficiais formados na etapa anterior, que apresenta um máximo de corrente por volta de 0,65 V. A corrente observada entre 0,2 e 0,05 V é devida à adsorção de hidrogênio atômico na superfície metálica, formado pela redução de íons H^+ provenientes do eletrólito.

De maneira geral, os materiais apresentaram perfil característico de Pd⁶⁵⁻⁶⁷ e a comparação dos voltamogramas mostra que todos os materiais apresentam variações das cargas envolvidas nas curvas que refletem a combinação de mudanças na área ativa do Pd.

4.2.3 Voltametria cíclica em meio alcalino

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi também avaliado em meio alcalino. A **Figura 16** mostra os voltamogramas dos catalisadores sintetizados em 25 °C em meio alcalino NaOH 0,5 mol L⁻¹.

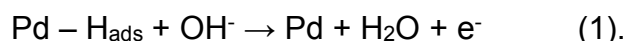
Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ para os materiais sintetizados a 25 °C.



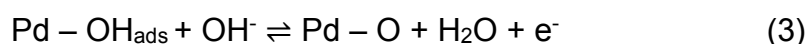
Nos voltamogramas em meio básico a região da dupla camada elétrica envolve intervalo estreito de potenciais, em razão de que o início dos processos de oxidação

do Pd ocorre em potenciais mais baixos do que em meio ácido, aparecendo mais próximos à região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

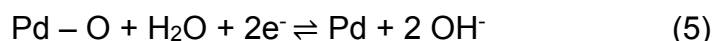
Liang e colaboradores⁶⁴ estudando o mecanismo de oxidação de etanol em Pd em meio alcalino, obtiveram resultados semelhantes aos deste trabalho. De acordo com os autores, os três picos observados durante a varredura positiva correspondem a diferentes processos eletroquímicos ocorrendo na superfície do eletrodo. O pico I na faixa entre 0,05 – 0,45 V é produzido pela oxidação de hidrogênio adsorvido conforme a reação:



O pequeno pico II por volta de 0,52 V refere-se à adsorção de OH^- , que inicia em potenciais mais baixos que a oxidação do Pd. O pico III começa a surgir logo após o término do pico II, podendo ser atribuído à formação de uma camada de óxidos de Pd^{+2} na superfície do catalisador⁶⁴. Embora o mecanismo deste processo de oxidação ainda não esteja claro, tem sido amplamente aceito que íons OH^- são adsorvidos na fase inicial da formação de óxido e, em seguida, eles são transformados em óxidos de valência superior em potenciais mais elevados, tal como descrito por:



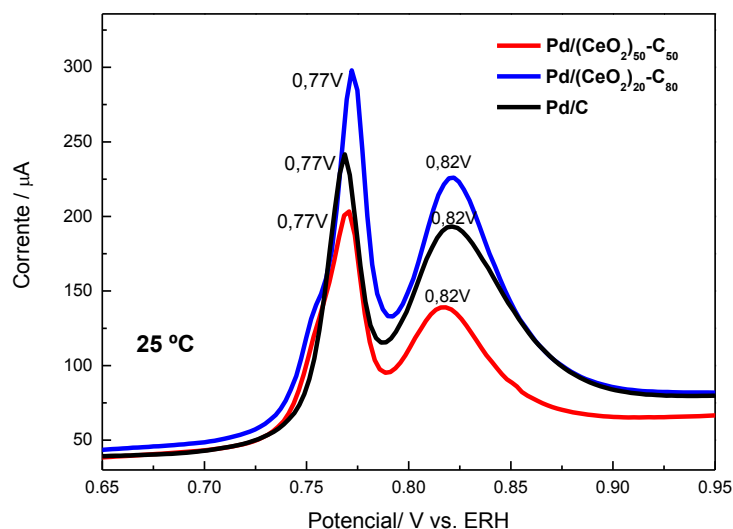
Correspondente ao processo de redução, na varredura negativa o pico IV a partir de 0,8 V é atribuído à redução dos óxidos de Pd^{+2} tal como:



4.2.4 Oxidação de monocamada de CO (*Stripping*)

A técnica foi empregada com o intuito de observar se a adição de CeO_2 poderia ocasionar um deslocamento no potencial do pico de oxidação do CO adsorvido. O deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos indica maior facilidade de remoção do CO adsorvido. A **Figura 17** exhibe os voltamogramas de oxidação de CO_{ad} em meio básico para os materiais preparados a 25 °C.

Figura 17 - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais preparados a 25 °C em meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹; velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.



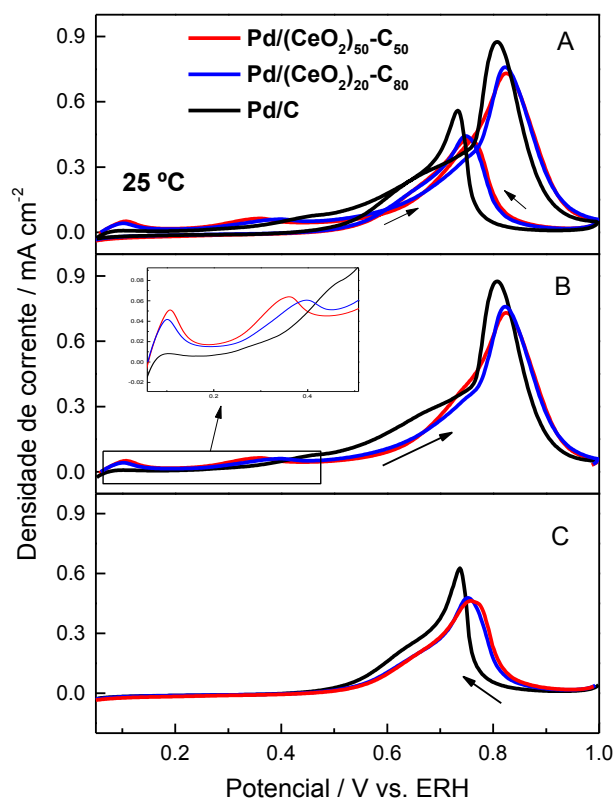
As curvas mostram que, para todos os materiais os valores de potencial dos picos são muito semelhantes, não havendo diferença significativa entre os mesmos. Esse resultado mostra que para os materiais preparados a 25 °C, a variação do suporte não altera o potencial para oxidação de CO_{ad}. É importante notar que as diferenças nas intensidades dos picos correlacionam-se com as áreas superficiais obtidas com o experimento de oxidação de monocamada de cobre (**Tabela 3**), seguindo a ordem Pd/(CeO₂)₂₀-C₈₀ > Pd/C > Pd/(CeO₂)₅₀-C₅₀.

O perfil obtido com todos os materiais (dois picos de oxidação) pode estar associado à presença de diferentes sítios¹⁶, fator que não foi alterado com o acréscimo do CeO₂, já que o Pd/C apresentou o mesmo perfil. Perfil semelhante foi observado em voltamogramas de stripping de CO_{ad} para nanopartículas de Pd⁶⁸, preparadas por um método usando um líquido iônico como mediador para o processo de crescimento e nucleação das nanopartículas. O perfil foi correlacionado pelos autores com a heterogeneidade da estrutura. Foi proposta a presença de dois tipos de sítios ativos. Um tipo de sítio ativo estaria localizado na ligação entre Pd – PdO, o qual corresponderia aos potenciais de oxidação mais baixos (primeiro pico). E o outro sítio estaria localizado em Pd metálico, isolado dos óxidos de Pd e corresponderia aos potenciais mais altos de oxidação de CO_{ad} (segundo pico)⁶⁸.

4.2.5 Eletro-oxidação de metanol

Foram obtidos voltamogramas cíclicos da oxidação de metanol sobre os catalisadores preparados a 25 °C com as diferentes composições de suporte. Os resultados são apresentados na **Figura 18**. O ciclo apresentado para cada material é o primeiro registrado após a adição do metanol com o eletrodo polarizado em 0,05 V.

Figura 18: Voltamogramas cíclicos, a 20 mV s⁻¹, da oxidação de metanol sobre os catalisadores preparados a 25 °C (A). Varredura no sentido de potencial crescente (B). Varredura no sentido de potencial decrescente (C). Solução: metanol 0,5 mol L⁻¹ + NaOH 0,5 mol L⁻¹.

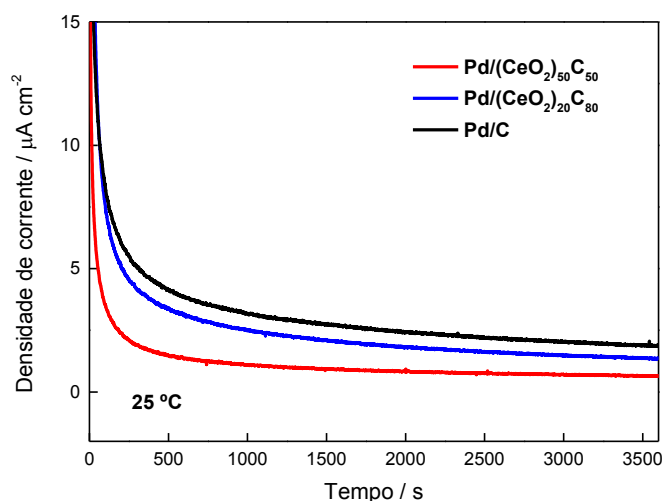


Em 18A são apresentados os voltamogramas dos materiais preparados a 25 °C, entretanto, para uma melhor visualização, as varreduras nos sentidos crescente e decrescente de potencial são apresentadas separadamente em 18B e 18C, respectivamente. No detalhe da Figura 18B é observado o pico de adsorção oxidativa do metanol (0,25-0,40 V). Nessa região, adsorbatos provenientes da

desidrogenação da molécula de metanol são formados sobre a superfície. Observa-se que esse processo é mais significativo sobre os catalisadores preparados com a presença de CeO_2 no suporte. O catalisador preparado com suporte apenas de carbono, aparentemente, desfavorece esse processo inicial de formação de adsorbatos. Associado a isso, observa-se que, com o material Pd/C a oxidação do metanol tem início em potenciais mais baixos, apresentando um processo oxidativo (entre 0,5 e 0,7 V) abaixo do pico principal de oxidação (em torno de 0,8 V). Com base nessas observações, é plausível interpretar que a corrente de oxidação em potenciais mais baixos (observada com Pd/C) poderia estar relacionada com a oxidação direta do metanol, a qual se tornaria inibida com a presença de adsorbatos na superfície, formados na região entre 0,25-0,4 V com os catalisadores contendo CeO_2 . Outra possibilidade é que essa corrente esteja relacionada com a formação de produtos de oxidação incompleta (formaldeído e/ou ácido fórmico). Já o pico em torno de 0,8 V corresponderia à oxidação indireta do metanol (via CO adsorvido).

Também foram realizados experimentos de cronoamperometria durante a oxidação de metanol no potencial de 0,5V. Os resultados são apresentados na **Figura 19**.

Figura 19 - Curvas cronoamperométricas medidas no potencial de 0,5 V, em meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹ na presença de metanol em concentração 0,5 mol L⁻¹.



Observa-se que a adição do CeO_2 no suporte ocasionou uma queda nas densidades de corrente de oxidação. Entretanto, as densidades de corrente

observadas foram muito baixas com todos os materiais, comprovando a baixa atividade catalítica do Pd para a oxidação de metanol. É conhecido na literatura que o Pd apresenta baixa capacidade de atuação como catalisador para oxidação de metanol^{3, 35, 37}, e que sua atividade é melhor para oxidação de álcoois de cadeias maiores, portanto, não há vantagem significativa para uso na oxidação de metanol.

4.2.6 Eletro-oxidação de etanol

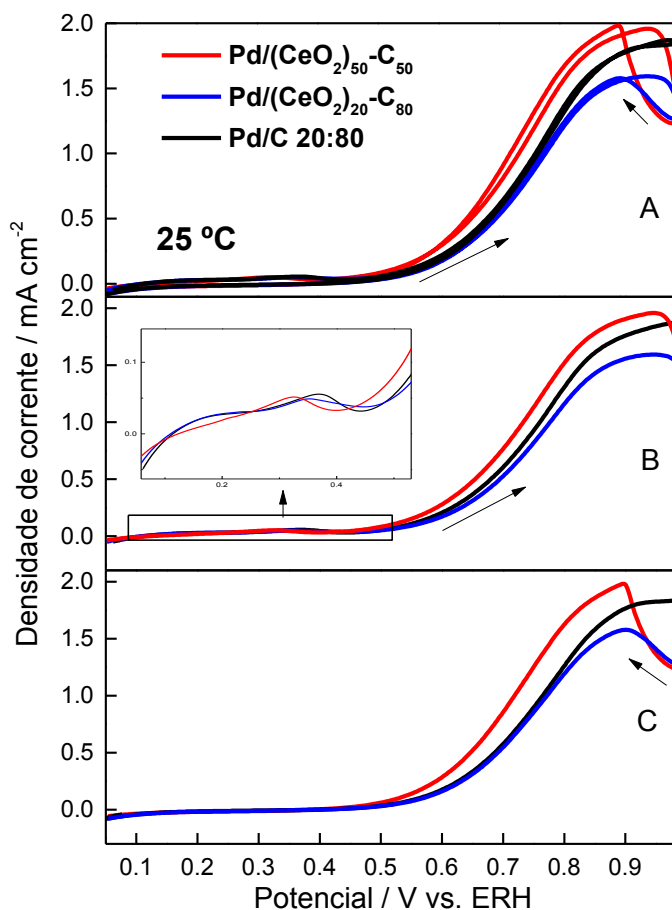
Na **Figura 20** estão ilustrados os voltamogramas cíclicos obtidos em meio alcalino contendo etanol com os catalisadores sintetizados a 25 °C. As varreduras nos sentidos positivo e negativo de potencial são apresentadas separadamente para facilitar a visualização.

A eletro-oxidação de etanol inicia por volta de 0,55 V. Em potenciais mais elevados a oxidação da superfície de Pd resulta no bloqueio da adsorção do etanol e reduz as correntes de oxidação.

Na varredura no sentido negativo, a corrente de oxidação do etanol aumenta novamente porque os óxidos superficiais são reduzidos permitindo que haja novamente a adsorção e oxidação das moléculas de etanol. Na sequência a corrente de oxidação diminui, pois a superfície é bloqueada novamente por resíduos adsorvidos e a eficiência catalítica do material é baixa em baixos potenciais.

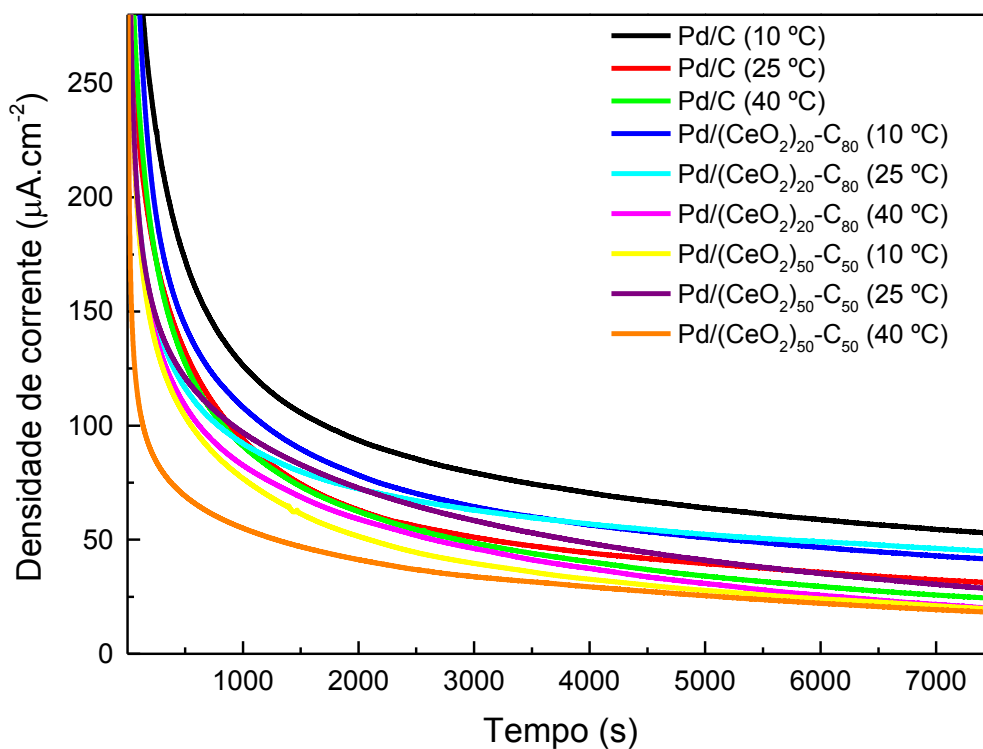
Observa-se que o potencial de início de oxidação é deslocado para menores potenciais para o catalisador com maior proporção de CeO₂ no suporte.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos, a 20 mV s^{-1} , da oxidação de etanol sobre os catalisadores preparados a 25°C (A). Varredura no sentido crescente de potencial (B); Detalhe: região do pico de adsorção oxidativa da molécula orgânica. Varredura no sentido decrescente de potencial (C). Solução: etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Na **Figura 21** são apresentadas as curvas cronoamperométricas obtidas com os materiais estudados no potencial de $0,5 \text{ V vs ERH}$. Os valores de densidade de corrente foram calculados utilizando-se as áreas obtidas na oxidação de monocamada de cobre, como descrito anteriormente.

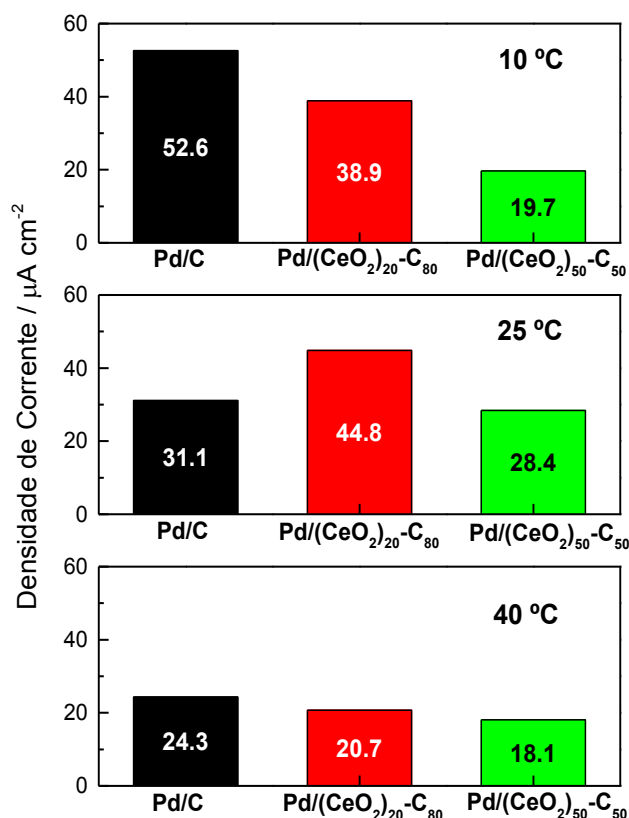
Figura 21 - Curvas cronoamperométricas medidas em 0,5 V, em meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹ com etanol em concentração 0,5 mol L⁻¹, período 2 horas.



Observa-se que, após o salto de potencial de 0,05 a 0,5 V, a corrente aumenta abruptamente no início da curva, processo associado ao carregamento da dupla camada elétrica, e passa a diminuir ao longo da medida devido à formação de intermediários adsorvidos que envenenam a superfície do catalisador.

Para melhor visualização e entendimento, os materiais preparados em diferentes condições foram avaliados em grupos separados, um com os diferentes percentuais de CeO₂ e outro com as diferentes temperaturas de síntese. A seguir são apresentados gráficos de barras com as densidades de corrente de todos os materiais após duas horas de eletro-oxidação de etanol.

Figura 22 – Gráficos de barras das densidades de corrente medidas após duas horas no potencial de 0,5 V, medidas ao final das medidas cronoamperométricas apresentadas na Figura 21.



Com os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos é visível que entre os materiais preparados em 10 e 40 °C, o Pd/C mostrou densidades de corrente mais elevadas. Já, para as sínteses realizadas em 25 °C a composição Pd/(CeO₂)₂₀-C₈₀ apresentou maior densidade de corrente em relação ao Pd/C. Os dados obtidos neste trabalho não levam à uma explicação para o fato do material com 20% de CeO₂ no suporte apresentar melhor atividade para a oxidação de etanol apenas quando a síntese foi realizada na temperatura de 25 °C.

4.2.7 FTIR *in situ* da oxidação de etanol em meio alcalino

Os dados de cronoamperometria mostraram diferenças nas atividades catalíticas para a oxidação de etanol com os diferentes materiais preparados. No entanto, esses dados não fornecem informações acerca de quais produtos estão sendo formados durante a reação. Por isso, foram realizados experimentos de

espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção *in situ*, técnica que permite observar os produtos formados em função do potencial aplicado.

Os experimentos de FTIR foram realizados com os materiais sintetizados a 25 °C. Os espectros foram obtidos em diferentes potenciais. Inicialmente, foi coletado um espectro de referência R_0 em 0,05 V e, em seguida foram aplicados saltos de potencial até 1,2 V. As bandas características mais importantes relacionadas com os produtos de oxidação de etanol são listadas na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Atribuições das bandas dos espectros de FTIR, valores obtidos na literatura^{17, 20, 27, 28, 30, 69, 70}.

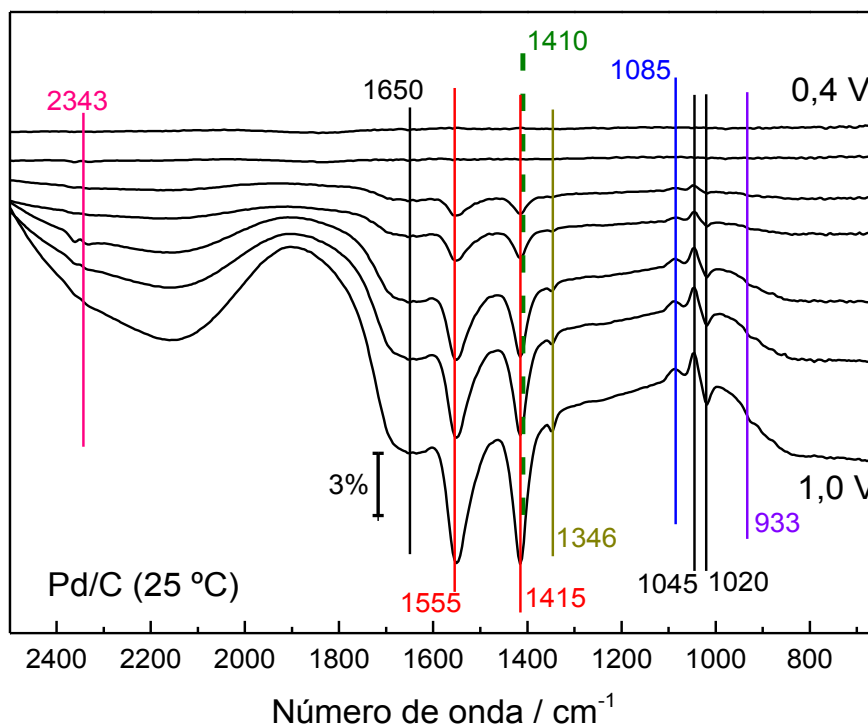
Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
2342	CO ₂ (estiramento assimétrico)
1650	Deformação angular da H ₂ O
1555	Acetato (estiramento simétrico COO ⁻)
1415	Acetato (estiramento assimétrico COO ⁻)
1410	CO ₃ ⁻² (estiramento simétrico)
1346	Acetato (CH ₃ COO ⁻)
1085	consumo de etanol (estiramento C–O)
1045	consumo de etanol (estiramento C–OH)
1020	Acetato (CH ₃ COO ⁻)
933	Acetaldeído (C–C–O estiramento assimétrico)

Os espectros coletados com o material Pd/C são apresentados na **Figura 23**. As bandas observadas são as seguintes: acetato em 1020, 1346, 1415 e 1555 cm⁻¹ e bandas de consumo de etanol em 1045 e 1085 cm⁻¹ (estiramento C–O de álcool).

A banda referente ao estiramento simétrico do carbonato está localizada em torno de 1410 cm⁻¹, posição que é sobreposta pela banda de acetato (1415 cm⁻¹). Por isso, foi feita uma integração das bandas 1415 cm⁻¹ e 1555 cm⁻¹ referentes ao acetato, na faixa de potencial entre 0,6 e 1,0 V. Foi obtida a razão entre essas duas bandas. Caso haja formação de carbonato, a banda na região de 1400 cm⁻¹ é intensificada devido à absorção por essa espécie, alterando a razão com a banda em 1555 cm⁻¹. Entretanto, a razão apresentou-se constante com o aumento dos potenciais indicando desta forma, que não houve formação de carbonato durante a

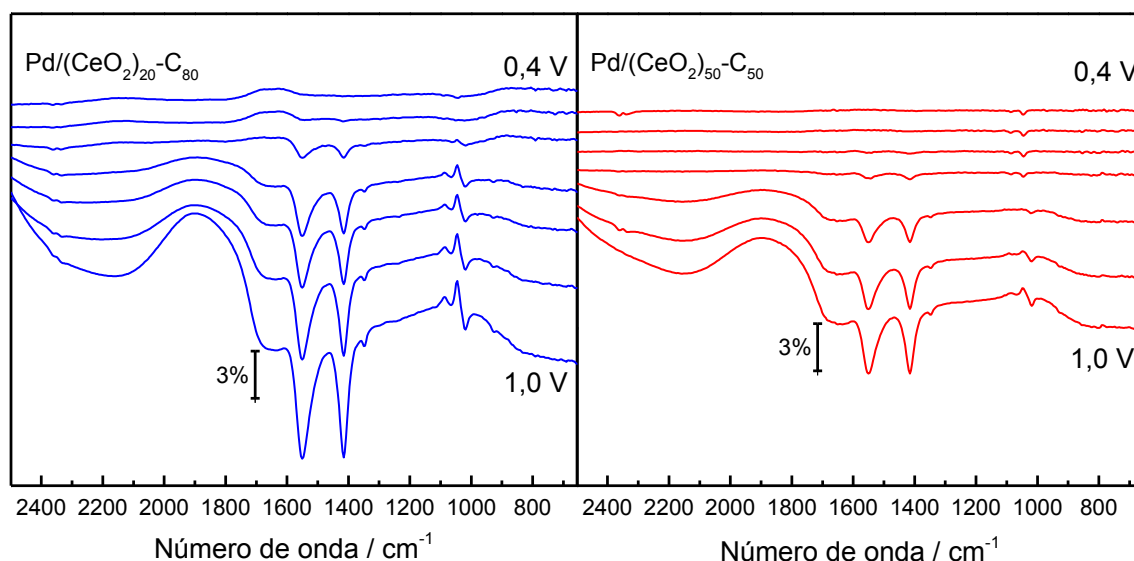
reação de oxidação de etanol em meio alcalino. Também não foi observada a formação de CO_2 (2343 cm^{-1}), nem de CO adsorvido ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$).

Figura 23 – Espectros de IR obtidos em função do potencial para Pd/C 25 °C em eletrólito NaOH 0,5 mol L⁻¹ e etanol 0,5 mol L⁻¹. Espectro de referência: 50 mV, Número de scans: 100.



Os espectros obtidos com os materiais Pd/(CeO₂)₂₀-C₈₀ e Pd/(CeO₂)₅₀-C₅₀ sintetizados a 25 °C são apresentados na **Figura 24**. O perfil dos espectros é o mesmo observado na **Figura 23**.

Figura 24 – Espectros de IR coletados em diferentes potenciais para Pd/(CeO₂)₂₀-C₈₀ e Pd/(CeO₂)₅₀-C₅₀ (ambos 25 °C). Eletrólito NaOH 0,5 mol L⁻¹; etanol 0,5 mol L⁻¹. Espectro de referência: 50 mV, Número de scans: 100.

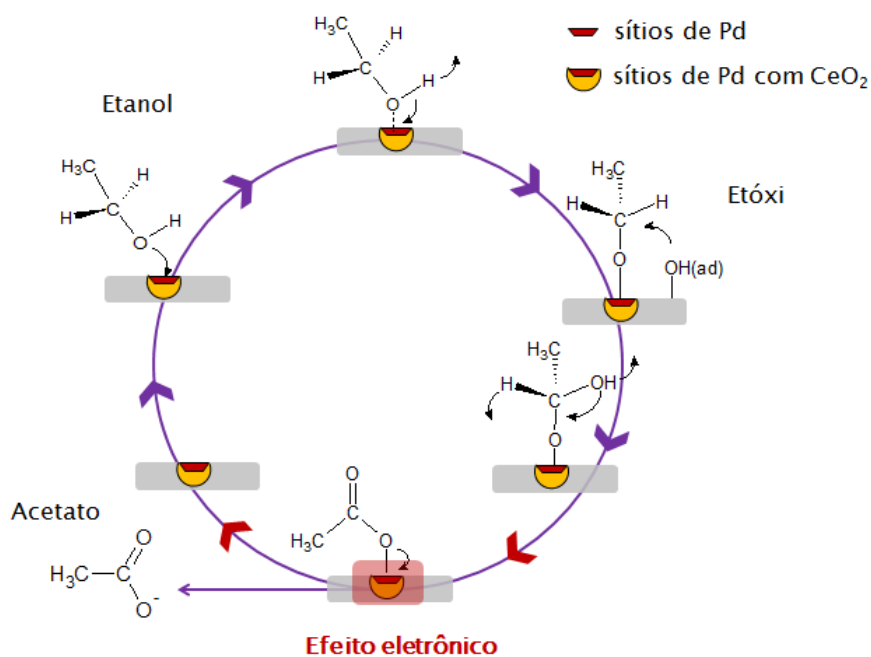


Para os três materiais o único produto observado foi o acetato. A ausência de bandas de CO, CO₂ ou carbonato indicam que os materiais não apresentam capacidade para a quebra da ligação C-C nas condições experimentais aplicadas.

Alguns autores sugerem que em meio fortemente alcalino a oxidação de etanol sobre Pd é bastante seletiva à formação de acetato⁶⁹.

O acetato pode ser formado pela oxidação de espécies etóxi, já que propostas mecanísticas da literatura⁷¹ sugerem que o etanol se adsorve dissociativamente para formar espécies etóxi em Pd/CeO₂-C em temperatura ambiente. Bandas de acetaldeído (933 cm⁻¹) também não foram observadas, indicando que o possível mecanismo de reação tenha sido a adsorção via oxigênio seguida pela oxidação do C₂ e posterior desidrogenação da hidroxila²⁰. Na **Figura 25** é apresentado um esquema adaptado do mecanismo proposto por Christensen et al²⁸ para a eletro-oxidação de etanol em meio de KOH 0,25 M, considerando que a adsorção ocorre pelo átomo de oxigênio.

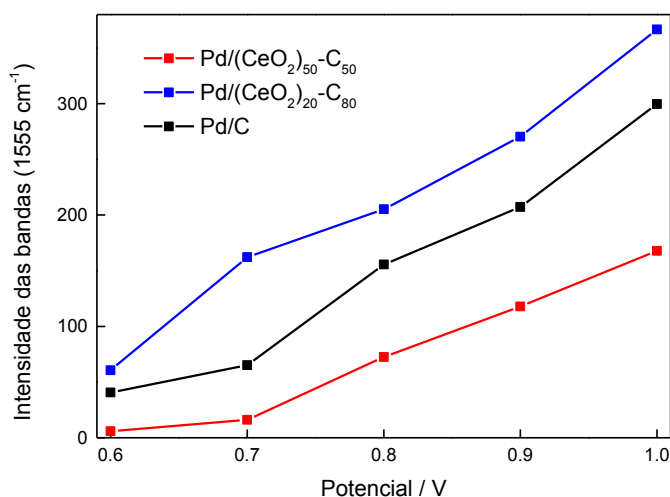
Figura 25: Esquema do mecanismo de eletro-oxidação de etanol em eletrodo de Pd. Adaptado de (28).



Fonte: Adaptado da referência 28

As bandas de acetato foram integradas e as intensidades das bandas foram maiores para o material Pd/(CeO₂)₂₀-C₈₀, seguido por Pd/C e Pd/(CeO₂)₅₀-C₅₀, conforme a **Figura 26**, resultado que está em harmonia com os dados obtidos nas medidas cronoamperométricas (**Figura 21**).

Figura 26 – Intensidade das bandas de acetato (1555 cm⁻¹) em função do potencial aplicado para os materiais sintetizados a 25 °C.

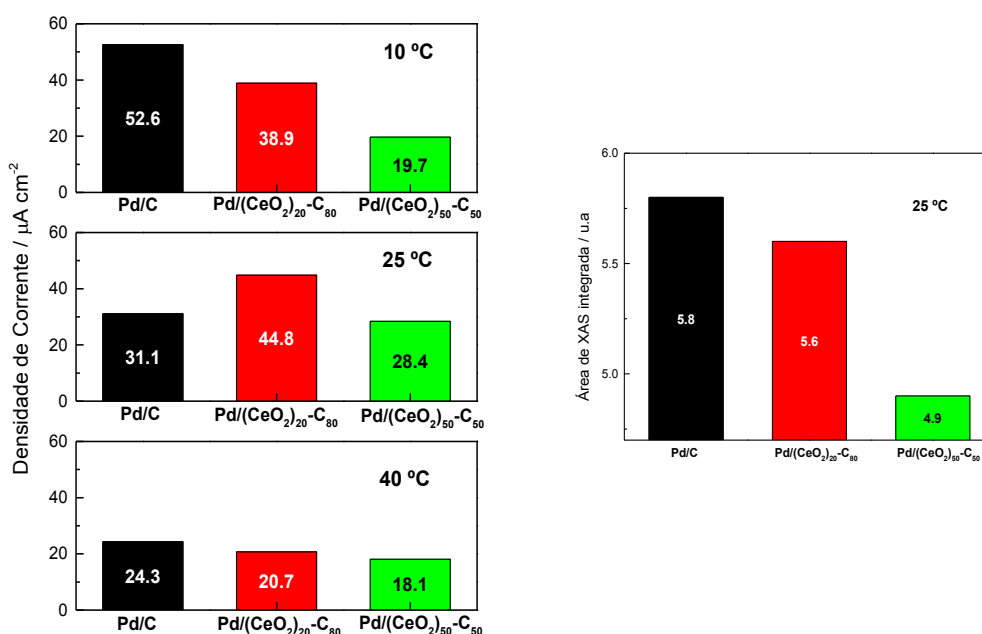


4.2.8 Possíveis efeitos da presença do CeO₂ no suporte

Alguns trabalhos da literatura sugerem que o CeO₂ tem a capacidade de liberar oxigênio da sua estrutura durante o processo de redução⁴¹⁻⁴³, o que auxiliaria na remoção de adsorbatos da superfície do catalisador. Entretanto, os resultados de oxidação de monocamada de CO (**Figura 17**) mostraram que a adição do CeO₂ ao suporte de Pd não está desempenhando esta função, pois os potenciais dos picos de oxidação foram semelhantes para todos os materiais analisados. Portanto, os dados sugerem que nos materiais preparados, o CeO₂ não atua fornecendo espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que o Pd, de forma a auxiliar a remoção dos adsorbatos.

Outro aspecto a ser analisado é a influência da presença do CeO₂ nas propriedades eletrônicas do Pd. Para isso foram utilizados os dados de espectroscopia de absorção de raios X (**Tabela 4**). Para melhor visualização, foram plotados na **Figura 27** os dados de área da linha branca integrada nos experimentos de XAS e de densidades de corrente medidas nos experimentos de cronoamperometria após duas horas de reação de oxidação de etanol (**Figura 22**).

Figura 27 – Valores da intensidade da linha branca, materiais sintetizados a 25 °C e valores densidade de corrente medidas em 0,5 V, em meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹ com etanol em concentração 0,5 mol L⁻¹ após duas horas de oxidação.



Observa-se que de maneira geral a adição de CeO_2 ao suporte de C ocasionou uma queda na densidade de corrente dos materiais frente à oxidação de etanol e o preenchimento da banda de valência do Pd. No entanto em um caso específico, quando 20% de CeO_2 foi adicionado ao suporte de C, este material apresentou maior densidade de corrente para a oxidação de etanol do que o preparado apenas com C no suporte. De acordo com essa observação, provavelmente nesta condição particular, a presença do CeO_2 proporciona, devido ao maior preenchimento da banda, um enfraquecimento da ligação do íon acetato com o Pd alterando a frequência de *turnover* (TOF), ou seja, o número de ciclos catalíticos que ocorrem no sítio ativo por unidade de tempo, a qual seria maior para o catalisador modificado com 20% de CeO_2 no suporte, na temperatura de síntese de 25 °C.

A adição de 50% de CeO_2 ao suporte promove um preenchimento ainda maior da banda 4d do Pd. Porém, nessa condição a densidade de corrente diminui significativamente. Provavelmente porque a presença de grandes quantidades de CeO_2 pode estar diminuindo a condutividade do material^{35, 40}. Outra possibilidade, é que com um baixo preenchimento (como observado com a adição de 20% de CeO_2) o enfraquecimento da ligação acetato-metal facilitaria a dessorção do íon e liberação do sítio. Entretanto, um preenchimento maior (como observado com a adição de 50% de CeO_2) poderia estar inibindo a quebra da ligação O-H da molécula de etanol e formação do acetato adsorvido.

Com relação aos produtos formados, a presença de CeO_2 não interferiu, uma vez que apenas acetato foi observado em todas as composições de suporte.

4.5 Sinopse dos resultados

- O método de síntese utilizado proporcionou a obtenção de nanopartículas de Pd bem dispersas sobre o suporte e com estreita distribuição de tamanhos, em torno de 3 nm.
- A adição do CeO_2 ao suporte não modificou a estrutura cristalina do Pd. O parâmetro de rede foi constante para os materiais sintetizados, em torno de 3,9 Å.
- As principais espécies de Pd presentes são as formas oxidadas Pd^{2+} e Pd^{4+} (~68%) com relação ao Pd^0 (~32%). O CeO_2 encontra-se presente nas amostras quase que exclusivamente na forma oxidada (Ce^{4+}).

- A inserção de CeO_2 no suporte promoveu uma modificação nas propriedades eletrônicas do Pd, proporcionando um maior preenchimento da banda 4d do Pd.
- A presença de CeO_2 no suporte não promoveu alteração nos potenciais de picos de oxidação de monocamada de CO adsorvido sobre o Pd.
- A atividade catalítica dos materiais preparados para a eletro-oxidação de metanol foi muito baixa. A incorporação de CeO_2 no suporte não proporcionou melhorias.
- Com relação ao efeito da temperatura de síntese, o Pd/C preparado a 10 °C apresentou maiores densidades de corrente para a oxidação de etanol. Já, com os materiais contendo CeO_2 no suporte, as maiores densidades de corrente foram observadas com aqueles preparados a 25 °C; sendo que, entre os materiais preparados nesta temperatura, aquele com 20% de CeO_2 no suporte apresentou o melhor resultado para a oxidação de etanol. A caracterização física dos materiais não possibilitou uma interpretação razoável para tais diferenças observadas.
- Os espectros de FTIR obtidos durante a eletro-oxidação de etanol indicaram a presença apenas de bandas de acetato.

5 CONCLUSÕES

Com relação ao método de síntese, conclui-se que se trata de um método simples, limpo e eficiente para a síntese de nanopartículas de Pd bem dispersas sobre o suporte e com estreita distribuição de tamanhos.

Quanto ao efeito do CeO₂ no suporte dos materiais de Pd, observou-se que o mesmo não contribui para a oxidação de adsorbatos como o CO em potenciais mais baixos do que os observados sem a presença do óxido. Portanto, conclui-se que o CeO₂ não tem contribuição para o mecanismo bifuncional, pelo menos nas condições experimentais utilizadas neste trabalho.

Outro efeito observado, foi um maior preenchimento da banda 4d do Pd, indicando que o CeO₂ modifica as propriedades eletrônicas do mesmo, influenciando na atividade catalítica do material.

Dependendo das condições de síntese (nesse caso específico, os materiais preparados na temperatura de 25 °C), a presença do CeO₂, em quantidades moderadas, pode levar a um aumento na atividade catalítica do Pd para a oxidação do etanol. Porém, o único produto de oxidação observado foi o acetato. Aparentemente, o efeito de preenchimento da banda 4d do Pd, causa um enfraquecimento da ligação do acetato com a superfície, facilitando a sua dessorção.

Entretanto, em quantidades elevadas, o CeO₂ pode causar uma diminuição da condutividade do material. Ou também, devido ao maior preenchimento da banda 4d do Pd, pode ocorrer um enfraquecimento da ligação etanol-Pd, dificultando a formação do etóxi sobre a superfície.

REFERÊNCIAS

- 1 IZIQUE, C. O preço do desmatamento: inventário coloca o Brasil entre os maiores poluidores mundiais. **Pesquisa FAPESP**, n. 107, p. 32-33, 2005.
- 2 BODEN, T. A.; MARLAND, G.; ANDRES, R. J. **Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions**. Oak Ridge: Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2010. doi:10.3334/CDIAC/00001_V2010.
- 3 ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; SHEN, S. Y. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: status and perspective. **Frontiers of Energy and Power Engineering in China**, v. 4, p. 443-458, 2010.
- 4 GOMES NETO, E. H. **Hidrogênio: evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Curitiba: Brasil H₂ Fuel Cell Energy, 2005. 240 p.
- 5 DISSEMINATION OF IT FOR THE PROMOTION OF MATERIALS SCIENCE. **Types of fuel cells**. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php>>. Acesso em: 01 abr. 2015.
- 6 KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cell and their applications**. Weinheim: VCH, 1996.
- 7 PIASENTIN, R. M. **Estudo da eletro-oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO preparados via redução por borohidreto de sódio**. 2013. 142 f. Tese (Doutorado em Ciências, Área de Tecnologias Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.
- 8 LARMINE, J.; DICKS, A. **Fuel cells systems explained**. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2003.
- 9 SRINIVASAN, S. **Fuel cells: from fundamentals to applications**. New York: Springer, 2006.
- 10 AGEL, E.; BOUET, J.; FAUVARQUE, J. F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 101, p. 267-274, 2001.
- 11 VILLULLAS, M. H.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **Journal Physical Chemistry**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, Aug. 2004.
- 12 DAVIES, J. C.; HAYDEN, B.; PEGG, D. J.; RENDALL, E. M. The modification of Pt(110) by ruthenium: CO adsorption and electro-oxidation. **Surface Science**, v. 496, p. 110-120, Jan. 2002.
- 13 LEMONS, R. A. Fuel cells for transportation. **Journal of Power Sources**, v. 29, p. 251-264, 1990.

14 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3664, 2002.

15 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.

16 VILLAFUERTE, O. G.; GARCÍA, G.; LÓPEZ, R. G.; NIETO, E.; RODRÍGUEZ, J. L.; FIERRO, J. L.; PASTOR, E. Carbon monoxide and methanol oxidations on Pt/X@MoO₃/C (X = Mo₂C, MoO₂, Mo⁰) electrodes at different temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 163-172, 2013.

17 MUKERJEE, Q. H. S.; SHYAM, B.; RAMAKER, D.; ESCLAPEZ, S. P.; GÓMEZ, M. J. I.; LÓPEZ, A. B. Promoting effect of CeO₂ in the electrocatalytic activity of rhodium for ethanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 193, p. 408-415, 2009.

18 IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.

19 VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUNTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1/4, p. 111-121, 2006.

20 CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W.; HAMNETT, A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 24681-24689, 2012.

21 HE, Q.; SHYAM, B.; MACOUNOVÁ, K.; KRTIL, P.; RAMAKER, D.; MUKERJEE, S. Dramatically enhanced cleavage of the C-C bond using an electrocatalytically coupled reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 8655-8661, 2012.

22 IWASITA, T.; PASTOR, E. A. DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.

23 IWASITA, T.; DALBECK, R.; PASTOR, E.; XIA, X. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1817-1823, 1994.

24 IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V. M.; RODRIGUEZ, J. L.; PASTOR, E. J. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 167-169, 1999.

- 25 GOOTZEN, J. F. E.; VISSCHER, W.; van VEEN, J. A. R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, p. 5076-5082, 1996.
- 26 SCHMIEMANN, U.; MULLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 99-107, 1995.
- 27 LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; OZTURK, F. T. Z.; VELLINGA, V. C. R.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysts Today**, v. 154, p. 92-104, 2010.
- 28 CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W.; HAMNETT, A. An in situ FTIR spectroscopic study of the electrochemical oxidation of ethanol at a Pb-modified polycrystalline Pt electrode immersed in aqueous KOH. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 17268-17276, 2013.
- 29 SILVA, A. M.; COSTA, L. O. O.; BARANDAS, A. P. M. G.; BORGES, L. E. P.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts. **Catalysts Today**, v. 133/135, p. 755-761, 2008.
- 30 YANG, Y. Y.; REN, J.; LI, Q. X.; ZHOU, Z. Y.; SUN, S. G. 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, p. 798-803, 2014.
- 31 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÈGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, Mar. 2002.
- 32 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- 33 U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2015**. Reston, 2015. 196 p. doi: 10.3133/70140094.
- 34 YEA, K. H.; ZHOUE S.; ZHUA, X.; XUA C. W.; SHEN, P. K. Stability analysis of oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄) effect on Pd/C for methanol oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 108-111, 2013.
- 35 BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4183-4206, 2009.
- 36 FREITAS, F. G. **Catalisadores nanoestruturados contendo ligas de Pt e TiO₂ para a oxidação eletroquímica de etanol**. 2014. 92 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

- 37 BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J.; SERP, P.; ZHIANI, M. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol =methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 241-251, 2009.
- 38 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.
- 39 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, 2012.
- 40 SONG, S.; WANG, K.; YAN, L.; BROUZGOU, A.; ZHANG, Y.; WAHG, Y.; TSIKAKARAS, P. Ceria promoted Pd/C catalysts for glucose electrooxidation in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 233-239, 2015.
- 41 RICKEN, M.; NOLTING, J.; RIESS, I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 54, p. 89-99, 1984.
- 42 WANG, X.; WANG, Y.; WANG, S. CeO₂ promoted electro-oxidation of formic acid on pd/c nano-electrocatalysts. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 12, p. B73-B76, 2009.
- 43 YU, L.; XI, J. CeO₂ nanoparticles improved Pt-based catalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15938-15947, 2012.
- 44 SCIBIOH, M. A.; KIM, S. K.; CHO, E. A.; LIM, T. H.; HONG, S. A.; HA, H. Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 773-782, 2008.
- 45 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 13-18, 2005.
- 46 GALLO, I. B. C. **Preparação e teste de nanocatalisadores PtFeNi/C e PtFeCo/C para redução de oxigênio**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- 47 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. 55, p. 55-75, 1951.
- 48 QIN, Y. H.; JIANG, Y.; NIU, D. F.; ZHANG, X. S.; ZHOU, X. G.; NIU, L.; YUAN, W. K. Carbon nanofiber supported bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 130-134, 2012.

49 QIN, Y. H.; JIA, Y. B.; JIANG, Y.; NIU, D. F.; ZHANG, X. S.; ZHOU, X. G.; NIU, L.; YUAN, W. K. Controllable synthesis of carbon nanofiber supported Pd catalyst for formic acid electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 7373-7377, 2012.

50 TURKEVICH, J.; KIM, G. Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size. **Science**, v. 169, p. 873-879, 1970.

51 PREVIDELLO, B. A. F. **Oxidação de etanol em temperaturas elevadas**. 2009. 109 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

52 LI, J.-T.; ZHOU, Z.-Y.; BROADWELL, I.; SUN, S.-G. In-situ infrared spectroscopic studies of electrochemical energy conversion and storage. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 4, p. 485-494, Jan. 2012.

53 ZINOLA, C. F.; LUNA, A. M. C. The influence of iodide adsorption on copper underpotential deposition on polycrystalline palladium electrodes in mildly acidic solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 392-397, 1999.

54 FANG, L. I.; TAO, Q.; LI, M. F.; LIAO, L. W.; CHEN, D.; CHEN, Y. X. Determination of the real surface area of palladium electrode. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 5, p. 543-548, 2010.

55 FERREIRA, D. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

56 ZHOU, W.; LEE, J. Y. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 3789-3793, 2008.

57 CASELLA, I. G.; CONTURSI, M. An electrochemical and XPS study of the electrodeposited binary Pd-Sn catalyst: the electroreduction of nitrate ions in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, p. 147-154, 2006.

58 KIM, K. S; GOSSMANN, A. F; WINOGRAD, N. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 197-200, 1974.

59 KUMAR, G.; BLACKBURN, J.; ALBRIDGE, R.; MODDEMAN, W.; JONES, M. Photoelectron spectroscopy of coordination compounds. II. Palladium complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 296-300, 1972.

60 REDDY, M. B.; KHAN, A.; YAMADA, Y.; KOBAYASHI, T.; LORIDANT, S.; VOLTA, J. C. Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 5162-5167, 2003.

- 61 CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, p. 21-29, 2002.
- 62 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. 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, 2003.
- 63 GOMES, J. F. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequência**. 2007. 114 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 64 LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2203-2208, 2009.
- 65 HORKANS, J. The hydrogen region of the cyclic voltammetry of Pd: the effect of pH and anion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 209, p. 371-376, 1986.
- 66 WELLS, P. P.; CRABB, E. M.; KING, C. R.; WILTSHIRE, R.; BILLSBORROW, B.; THOMPSETT, D.; RUSSELL, A. E. Preparation, structure, and stability of Pt and Pd monolayer modified Pd and Pt electrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 5773-5781, 2009.
- 67 SHAO, M.; SMITH, B. H.; GUERRERO, S.; PROTSILO, L.; SU, D.; KANEKO, K.; ODELL, J. H.; HUMBERT, M. P.; SASAKI, K.; MARZULLO, J.; DARLING, R. M. Core-shell catalysts consisting of nanoporous cores for oxygen reduction reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 15078-15090, 2013.
- 68 ZHAO, X.; HU, Y.; LIANG, L.; LIU, C.; LIAO, J.; XING, W. Ionic liquid-mediated synthesis of 'clean' palladium nanoparticles for formic acid electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 51-58, 2012.
- 69 FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P. K.; CUI, G.; BIANCHINI, C. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1375-1378, 2010.
- 70 ZHOU, Z. Y.; WANG, Q.; LIN, J. L.; TIAN, N.; SUN, S. G. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7995-7999, 2010.
- 71 FANG, X.; SHEN, P. K. Mechanism of ethanol electrooxidation on Pd electrode. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 25, n. 9, p. 1933-1938, 2009.