

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tatiane Pereira Scachetti

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL E
GLICEROL SOBRE NANOPARTÍCULAS INTERMETÁLICAS DE
PtSb/C E PdSb/C**

Bauru

2012

Tatiane Pereira Scachetti

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL E
GLICEROL SOBRE NANOPARTÍCULAS INTERMETÁLICAS DE
PtSb/C E PdSb/C**

Tese apresentada a
Universidade Estadual Paulista –
Curso de Doutorado, como
requisito à obtenção do título de
Doutor em Ciência e Tecnologia
de Materiais, sob a orientação do
Prof. Dr. Antonio Carlos Dias
Ângelo.

Bauru

2012

Scachetti, Tatiane Pereira.

Estudo das reações de oxidação de etileno glicol e glicerol sobre nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C / Tatiane Pereira Sachetti, 2012

121 f. : il.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Intermetálicos. 2. Eletrocatalise. 3. Etileno glicol. 4. Glicerol. 5. Oxidação. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Estudo das reações de oxidação de etileno glicol e glicerol sobre nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C.

*Aos Artures da minha vida com amor
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, pela orientação e apoio.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho e ao técnico Márcio de Paula do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), pelas medidas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

Ao Prof. Dr. Estevam Spinacé do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Ao Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque e ao M.e. Nickson Purini do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), pelas medidas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR).

Aos amigos Carlos e William da Oficina Mecânica da UNESP pela inestimável dedicação e ajuda.

Aos colegas e amigos do laboratório Francielle, Jéssica, Nágila e Edilson, em especial aos meus queridos Leandro e Letícia pelo companheirismo e troca de idéias.

A Professora Gessie M. Brisard pela oportunidade de aprendizado.

Aos colegas québécois Josée-Anne Côté e Christian Désilets pelo acolhimento e amizade.

Aos meus pais Joaquim (*in memorium*), Talita, Paulo e Deonilda pela ajuda e cuidados com meu filho nos momentos que eu mais precisei.

Ao meu marido Artur pelo amor e paciência.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Bauru, 27 de Abril de 2012.

SCACHETTI, T. P. **Estudo das Reações de Oxidação de Etileno Glicol e Glicerol sobre Nanopartículas Intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C**. 2012. 121 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as reações de oxidação de etileno glicol e glicerol sobre a superfície dos intermetálicos PtSb/C e PdSb/C, em meio alcalino (NaOH) e ácido (HClO₄). As nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C foram preparadas pelo método de redução de poliol e caracterizadas por DRX, MEV-EDX e MET, cujos resultados indicaram que a metodologia utilizada foi eficaz para a obtenção dos materiais na estequiometria desejada. A análise morfológica da superfície dos intermetálicos mostrou a formação de aglomerados e tamanho médio de partículas entre 1 nm e 2 nm, para o material PdSb/C e PtSb/C, respectivamente. A eletrocatalise das reações de oxidação dos alcoóis foi avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria, em temperatura ambiente. Os resultados revelaram que o material PtSb/C apresenta maior desempenho eletroquímico que a Pt/C E-TEK na oxidação do glicerol em meio alcalino. O intermetálico PdSb/C não apresenta atividade eletroquímica em meio ácido. Contudo, em meio alcalino, o PdSb/C exibe maior tolerância ao bloqueio de intermediários adsorvidos do que a superfície da Pt/C E-TEK, e desloca o potencial de início de oxidação do glicerol para valores mais negativos, em relação ao Pd/C. Por meio de experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ* foram propostas rotas reacionais para as

oxidações investigadas. A formação de CO_2 em meio ácido, e carbonato em meio alcalino, foi observada para a superfície do PtSb/C na oxidação de ambos os alcoóis, indicando que a clivagem da ligação C-C é efetiva sobre a superfície deste material. Contudo, o ácido glicólico é o principal produto formado durante a oxidação do etileno glicol, em meio ácido e alcalino, sobre a superfície do PtSb/C; e também na oxidação de ambos os alcoóis, sobre o eletrodo intermetálico de PdSb/C, em meio alcalino. A oxidação do glicerol em eletrodos de PtSb/C tem um mecanismo complexo, com vários intermediários ativos. Em meio ácido, os ácidos carboxílicos como o ácido glicérico, glicólico, glioxílico, fórmico e tartônico são os principais produtos da reação que gera também CO_2 . Em meio alcalino, foi observada a formação de íons hidróxi-piruvato a partir de íons glicerato, além da formação de carbonato e oxalato como produtos finais. Este estudo revelou que a atividade eletroquímica do PtSb/C e PdSb/C é fortemente influenciada pela natureza do eletrólito, sendo observado em meio alcalino o aumento da atividade eletroquímica e diferentes rotas reacionais de oxidação.

Palavras-chave: Intermetálicos, eletrocatalise, etileno glicol, glicerol, oxidação

Bauru, April 27, 2012.

SCACHETTI, T. P. **Study of the Ethylene Glycol and Glycerol Oxidation Reactions on PtSb/C and PdSb/C Intermetallics Nanoparticles.** 2012. 121 f. Thesis (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2012.

ABSTRACT

In this work, the oxidation reactions of ethylene glycol and glycerol on the surface of the intermetallics PtSb/C and PdSb/C electrodes were investigated in both alkaline (NaOH) and acidic (HClO₄) media. The intermetallics PdSb/C and PtSb/C nanoparticles were prepared via the polyol reduction method, and the resulting nanoparticles were characterized by XRD, SEM-EDS, and TEM techniques. The characterization data have indicated that the employed methodology indeed furnished materials with the desired chemical identity stoichiometry. Surface morphology analysis revealed the presence of particles with mean sizes of 1 nm and 2 nm for PdSb/C and PtSb/C, respectively, as well as the formation of agglomerates. Oxidation reactions of the investigated alcohols were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry at room temperature. The obtained results have demonstrated that the PtSb/C electrode performed better than Pt/C E-TEK for glycerol oxidation in alkaline medium. The intermetallic PdSb/C electrode did not display any electrochemical activity in acidic medium. However, in alkaline medium, the PdSb/C electrode exhibited higher tolerance to active site blockage, as compared to the Pt/C E-TEK electrode surface. Moreover, the PdSb/C electrode shifted the onset of glycerol oxidation to less positive potential values as compared to Pd/C. *In*

situ infrared spectroscopy experiments aided the proposal of reaction pathways for the studied oxidation reactions. The formation of CO₂, in acidic medium, and carbonate, in alkaline medium, were detected for the reaction taking place on the surface of the PtSb/C electrode for the oxidation of both alcohols, showing that the C-C bond cleavage effectively took place on the surface of this material. Nevertheless, glycolic acid was the main product from ethylene glycol oxidation on the surface of PtSb/C in both acidic and alkaline medium. This acid was also the major product from the oxidation of both alcohols on the surface of the PdSb/C electrode in alkaline medium. The mechanism of glycerol oxidation on the surface of PtSb/C electrodes is complex, due to the generation of several active intermediate species. In acidic medium, carboxylic acids like the glyceric, glycolic, glyoxylic, formic, and tartronic acids were the main reaction products, and CO₂ was also obtained. In alkaline medium, hydroxypyruvate ions were generated from glycerate, and carbonate and oxalate were also achieved as final products. The present study evidenced that the nature of the electrolyte strongly influenced the electrochemical activity of PtSb/C and PdSb/C. In fact, enhanced electrochemical activity and different oxidation reaction pathways were verified in alkaline medium.

Keywords: Intermetallic, electrocatalysis, ethylene glycol, glycerol, oxidation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Esquema do procedimento de síntese das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C. _____	39
Figura 02: Imagens da preparação do eletrodo de trabalho com o depósito do filme do pó intermetálico suportado em carbono. _____	43
Figura 03: Desenho da célula eletroquímica utilizada para caracterização e avaliação eletroquímica. _____	44
Figura 04: Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada nos experimentos de FTIR (IWASITA e NART, 1997). _____	46
Figura 05: Difrátogramas de raios X dos materiais (A) PtSb/C e (B) PdSb/C. _____	47
Figura 06: Estrutura cristalina da cela unitária hexagonal apresentada pelos materiais (A) PtSb/C e (B) PdSb/C. _____	50
Figura 07: Micrografias de MEV das nanopartículas intermetálicas de (A),(B),(C) PtSb/C e (D),(E),(F) PdSb/C. _____	53
Figura 08: Micrografias de MET das nanopartículas intermetálicas de (A),(B) PtSb/C e (C),(D) PdSb/C. _____	54
Figura 9: Histograma de distribuição estatística dos tamanhos dos diâmetros das nanopartículas intermetálicas (A) PtSb/C e (B) PdSb/C. _____	55
Figura 10: Voltamogramas cíclicos da Pt/C E-TEK em solução de (A) HClO_4 e (B) NaOH e do PtSb/C em solução de (C) HClO_4 e (D) NaOH , 20° ciclo, $T = 25^\circ\text{C}$. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de eletrólitos: $0,15\text{ mol L}^{-1}$. _____	57
Figura 11: Voltamogramas cíclicos do (A) Pd/C em solução de $\text{KOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ (Reproduzido com a autorização do <i>Prof. T.S.Zhao da The Hong Kong University of Science and Technology</i>), e do PdSb/C (B) em solução de $\text{HClO}_4 0,15\text{ mol L}^{-1}$ e (C) em solução de $\text{NaOH } 0,15\text{ mol L}^{-1}$, 20° ciclo, $T = 25^\circ\text{C}$. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$. _____	58
Figura 12: Voltamogramas cíclicos da Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C em (A) etileno glicol + HClO_4 (B) glicerol + HClO_4 , (C) etileno glicol + NaOH , (D) glicerol + NaOH , 20° ciclo, $T = 25^\circ\text{C}$. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de alcoóis e eletrólitos: $0,15\text{ mol L}^{-1}$. _____	65
Figura 13: Curvas cronoamperométricas da Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C em: (A) etileno glicol + HClO_4 , (B) glicerol + HClO_4 , (C) etileno glicol + NaOH e (D) glicerol + NaOH . Potencial de $0,6\text{V}$. Tempo de polarização 600s . $T = 25^\circ\text{C}$. Concentração da solução de alcoóis e eletrólitos: $0,15\text{ mol L}^{-1}$. _____	75

Figura 14: Gráfico comparativo entre a curva voltamétrica da varredura positiva (linha) e a densidade de corrente obtida na curva cronoamperométrica em 600s (ponto), em HClO_4 , para a oxidação de (A) etileno glicol, (B) glicerol, sobre Pt/C E-TEK; e (C) etileno glicol, (D) glicerol, sobre o PtSb/C. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de alcoóis e de eletrólito: $0,15\text{ mol L}^{-1}$. _____ 79

Figura 15: Gráfico comparativo entre a curva voltamétrica da varredura positiva (linha) e a densidade de corrente obtida na curva cronoamperométrica em 600s (ponto), em solução de NaOH, para a oxidação de (A) etileno glicol, (B) glicerol, sobre Pt/C E-TEK; (C) etileno glicol, (D) glicerol, sobre o PtSb/C; e (E) etileno glicol, (F) glicerol sobre o PdSb/C. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de alcoóis e de eletrólito: $0,15\text{ mol L}^{-1}$. _____ 80

Figura 16: Espectros de FTIR *in situ* obtidos do material PtSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15\text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15\text{ mol L}^{-1}$, em solução de HClO_4 $0,15\text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 128 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a $0,05\text{ V}$. _____ 83

Figura 17: Gráfico representativo das intensidades das bandas obtidas no espectro de infravermelho para o material PtSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15\text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15\text{ mol L}^{-1}$, em solução de HClO_4 $0,15\text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais. _____ 90

Figura 18: Esquema do mecanismo de reação proposto para (A) oxidação do etileno glicol e (B) glicerol sobre a superfície do material PtSb/C em meio ácido. _____ 91

Figura 19: Espectros de FTIR *in situ* obtidos do material PtSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15\text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15\text{ mol L}^{-1}$, em solução de NaOH $0,15\text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 128 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a $0,05\text{ V}$. _____ 93

Figura 20: Esquema do mecanismo de reação proposto para (A) oxidação do etileno glicol e (B) glicerol sobre a superfície do material PtSb/C em meio alcalino. _____ 99

Figura 21: Espectros de FTIR *in situ* obtidos do material PdSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15\text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15\text{ mol L}^{-1}$, em solução de NaOH $0,15\text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 128 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a $0,05\text{ V}$. _____ 104

Figura 22: Esquema do mecanismo de reação proposto para (A) oxidação do etileno glicol e (B) glicerol sobre a superfície do material PdSb/C em meio alcalino. _____ 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Parâmetros cristalográficos da cela unitária dos intermetálicos PtSb/C e PdSb/C. _____	51
Tabela 02: Razões atômicas e tamanho médio de cristalito dos materiais PtSb/C e PdSb/C. _____	52
Tabela 03: Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte. _____	62
Tabela 04: Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol e glicerol, sobre as superfícies de Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C. _____	70
Tabela 05: Valores de densidade de corrente obtidos por cronoamperometria no potencial de 0.6 V, após 600 s de polarização. _____	77
Tabela 06: Atribuição das frequências para as bandas observadas nos espectros de oxidação do etileno glicol e glicerol. _____	86

LISTA DE ABREVIATURAS

DEMS – Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

DRX - Difração de Raios X

DTP - Distribuição do Tamanho das Partículas

EDX - Energia Dispersiva de Raios X

EMIRS – Espectroscopia de Infravermelho por Modulação Eletroquímica

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

OP - *Onset Potential*

SEIRAS - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Realçada pela Superfície

TEG - Tetraetilenoglicol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4	EXPERIMENTAL	37
4.1	Síntese das Nanopartículas Intermetálicas	37
4.2	Caracterização Estrutural e Microestrutural	39
4.2.1	Difração de Raios X	39
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios X	40
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	40
4.3	Preparação dos Eletrodos de Trabalho	41
4.4	Voltametria Cíclica e Cronoamperometria	43
4.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho	45
5	RESULTADOS e DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização por Difração de Raios X	47
5.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios X	51
5.3	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão	54
5.4	Voltametria Cíclica	57
5.4.1	Caracterização Eletroquímica	57
5.4.2	Avaliação Eletroquímica	65
5.5	Cronoamperometria	74
5.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho	83
5.6.1	Eletrodo PtSb/C em meio ácido	83
5.6.2	Eletrodo PtSb/C em meio alcalino	93
5.6.3	Eletrodo PdSb/C em meio alcalino	104
6	CONCLUSÕES	109
7	REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais para a produção eficiente de energia, sem o desgaste dos recursos naturais e economicamente viável, tem sido um esforço contínuo da humanidade. Na área da eletrocatalise várias pesquisas têm sido dedicadas ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais com potencial emprego em tecnologias voltadas à expansão da geração alternativa de energia, como por exemplo, as células a combustível (MATSUOKA et al., 2002; LIMA et al., 2003; PINTO et al., 2008; SASAKI et al., 2009; HAAN et al., 2010; KIM et al., 2011). Neste contexto, estudos a respeito da oxidação de combustíveis orgânicos com o uso de eletrocatalisadores intermetálicos vêm demonstrando excelentes resultados (CASADO-RIVERA et al., 2003 e 2004; ZHANG e XIA, 2006; SILVA e ÂNGELO, 2010) e merecem maior aprofundamento pela possibilidade de impetrar viabilidade técnica ao funcionamento de dispositivos eletroquímicos, geradores de energia.

O interesse do uso de etileno glicol e glicerol como combustíveis em sistemas eletroquímicos, particularmente em células a combustíveis, (LIVSHITS, PHILOSOPH, e PELED, 2008; SEROV e KWAK, 2010; SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010) advêm de uma tentativa de se obter maior densidade de potência e eliminar os custos das etapas da reforma do hidrogênio, pois estes combustíveis exibem alta densidade energética além de uma série de vantagens como facilidades na manipulação, estocagem e transporte, por serem líquidos de baixa toxicidade e volatilidade com alta temperatura de ebulição. A estas vantagens adiciona-se o fato do Brasil ser detentor de infraestrutura bem estabelecida de armazenagem e distribuição de combustíveis líquidos, em função da produção e

comércio de etanol. O emprego destes polióis como combustíveis também apresenta benefícios para a economia. O etileno glicol pode ser obtido por meio de reações de hidrólise ácida e metanólise na reciclagem do tereftalato de polietileno - PET (BRANDRUP et al., 1996), e o aproveitamento deste resíduo polimérico torna ainda mais atraente a sua utilização. Quanto ao glicerol, a estimativa de produção, até o ano de 2035, é de 40 milhões de toneladas de glicerol derivados da obtenção do biodiesel pela rota de transesterificação etanólica (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2011). Nesta perspectiva, a busca por novas aplicações do glicerol é de suma importância; uma vez que o mercado alimentício, farmacêutico e de cosméticos; atualmente os grandes consumidores de glicerol, não comportarão a quantidade a ser produzida. Porém, estes polióis apresentam um mecanismo de reação complexo devido à presença da ligação C-C que dependendo da superfície eletródica e do eletrólito suporte, podem exibir uma variedade de rotas reacionais com distintos intermediários ativos e produtos finais, podendo ou não apresentar um bom desempenho eletroquímico e rendimento energético.

Grande parte dos estudos relacionados à oxidação do etileno glicol e glicerol, publicados recentemente na literatura, investigam estas reações sobre a superfície de platina (BAYER et al., 2010; KWON e KOPER, 2010; FERNÁNDEZ et al., 2012; MARTINS, GIZ e CAMARA, 2011). Contudo, o uso da platina pura como eletrocatalisador em células a combustíveis tem apresentado desvantagens, tais como ganhos menores de eficiência do que os previstos teoricamente e decaimento de desempenho durante o funcionamento (SASAKI, SHAO e ADZIC, 2009). A ocorrência destas perdas estão associadas a forte adsorção de intermediários da reação, como por exemplo o CO_{ad} , que inibem a reação suprimindo os sítios ativos da platina. Esforços no sentido de resolver este problema tem se refletido em

pesquisas que investigam a atividade eletroquímica do paládio (LIANG et al., 2009; FANG et al., 2010; WANG, XU e ZHAO, 2010), pois além da vantagem do menor custo do paládio em relação à platina, era esperado que o processo de oxidação dos alcoóis ocorresse de forma semelhante sobre a superfície destes dois metais, visto que as propriedades químicas do paládio e da platina são semelhantes (SHAO, 2011). No entanto, a oxidação de etileno glicol e glicerol sobre paládio apresenta a formação de hidróxiácidos como intermédios da reação, cuja posterior oxidação ou dessorção não ocorre facilmente (BIANCHINI e SHEN, 2009). Materiais intermetálicos estudados como eletrocatalisadores apresentam excelente estabilidade físico-química e não degeneram quando submetidos a processos eletroquímicos (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; SILVA e ÂNGELO, 2010), alçando a possibilidade de emprego em sistemas reais.

Neste panorama, nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C apresentam-se como uma atrativa alternativa aos metais constituintes puros, pois o metal antimônio forma fases intermetálicas estáveis com a platina e com o paládio (MASSALSKI, 1990). Outro benefício a ser considerado é a possibilidade de formação de espécies oxigenadas na superfície eletródica a potenciais menos positivos, devido à característica oxofílica do Sb. Este efeito implicaria em uma menor susceptibilidade ao bloqueio dos sítios ativos do metal nobre por intermediários adsorvidos. Nos últimos anos, os materiais PtSb/C e PdSb/C têm apresentado resultados promissores, frente à oxidação de orgânicos (ZHANG e XIA, 2006; SILVA e ÂNGELO, 2010; PENG et al., 2010; HAAN, et al. 2010; YU, e PICKUP, 2010a e 2011), atribuídos aos efeitos eletrônicos e geométricos, ou possivelmente a uma combinação de ambos, em decorrência de uma distinta configuração eletrônica e de uma estrutura cristalina que difere de seus metais

constituintes. Contudo, a realização de estudos mecanísticos é necessária para que se possa indicar quais as possíveis espécies químicas, entre produtos e adsorbatos, estão envolvidas no desempenho eletroquímico observado para estes materiais.

A fim de compreender este efeito e suas implicações, propõem-se neste trabalho o estudo da eletrooxidação do etileno glicol e glicerol sobre a superfície de nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C, preparadas pelo método de redução de poliol, na tentativa de desenvolver intermetálicos altamente ativos e estáveis. A princípio, este método foi escolhido pela facilidade de controle das condições de síntese, como por exemplo, o tempo e a temperatura, determinantes no tamanho e na distribuição da partícula obtida (SPINACÉ et al., 2008). Por fim, este trabalho busca estudar a ação catalítica das nanopartículas intermetálicas, sugerindo um mecanismo reacional destes materiais, nos diferentes meios, determinando se são capazes de realizar a oxidação completa das moléculas de etileno glicol e glicerol.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo estudar as reações de oxidação do etileno glicol e glicerol, nos meios ácido e alcalino, sobre as superfícies das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C.

2.2 Objetivos Específicos

Preparar e caracterizar nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C pelo método de redução de poliol e avaliar a atividade eletroquímica destes materiais, em meio ácido e alcalino, frente à reação de oxidação do etileno glicol e glicerol. Determinar quais os intermediários e produtos formados nestas reações, por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ*, e propor mecanismos reacionais para sugerir possíveis rotas preferenciais e paralelas de oxidação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Hauffe e Heitbaum (1978) estudaram a adsorção e a eletrooxidação de etileno glicol $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ em meio básico, com solução eletrolítica de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodo de Pt policristalina. Os autores propuseram por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria que o etileno glicol adsorve de forma dissociativa e a reação de oxidação ocorre via desidrogenação de intermediários adsorvidos, gerando oxalato como produto final da reação.

Kahyaoglu, Beden e Lamy (1984) estudaram a eletrooxidação do glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução ácida (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e alcalina (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sobre eletrodos de Pt e Au. Os autores observaram que o eletrodo de ouro não apresentou atividade em meio ácido, contudo em meio alcalino apresentou altos valores de densidade de corrente. Os autores determinaram o coeficiente de transferência e a ordem da reação, pela variação do potencial e pela concentração do glicerol e de íons hidroxilas; e obtiveram valores fracionados que foram interpretados como a existência de um mecanismo de reação que envolve intermediários adsorvidos.

Hahn e co-autores (1987) estudaram a oxidação eletrocatalítica de etileno glicol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a subsequente adsorção de CO quimissorvido sobre a superfície de Pt, em soluções de eletrodo suporte de HClO_4 , NaClO_4 , e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por meio da técnica de EMIRS (EMIRS – Espectroscopia de Infravermelho por Modulação Eletroquímica). Os autores concluíram que a adsorção do etileno glicol parece ser dissociativa, independente do pH da solução. Contudo, foram observadas alterações na camada adsorvida quando o pH da solução varia, sendo que para valores de pH ~ 1 , a formação de CO linearmente ligado observada foi dominante, e

para valores de pH ~13 foram encontradas quantidades semelhantes de CO linearmente ligado e CO ligado na forma de ponte.

Christensen e Hamnett (1989), utilizando a técnica de voltametria cíclica e espectroscopia do infravermelho, estudaram a eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodo de Pt em solução de H_2SO_4 e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores evidenciaram em meio ácido a formação de CO_2 como produto principal e ácido glicólico; e em meio básico foi observada a formação do CO_3^{2-} por rota preferencial de reação e também glicolato e oxalato.

Leung e Weaver (1990) estudaram a eletrooxidação de etileno glicol, glicerol e mais outros 20 alcoóis e aldeídos nos eletrodos de Pt e Pd em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando a técnica de voltametria cíclica e espectroscopia de infravermelho. Sobre a superfície de Pt os autores sugerem que durante a eletrooxidação do etileno glicol ocorre a formação de CO_2 , ácido oxálico e várias outras espécies parcialmente oxidadas que envolvem glicoaldeído, glioxal, ácido glicólico e ácido glioxálico. Na eletrooxidação do glicerol observaram maior facilidade na formação de CO_2 e também a formação de ácidos carboxílicos. Os autores atestam ainda que o Pd não apresentou atividade para a oxidação do etileno glicol e glicerol em meio ácido.

Dalbay e Kadirgan (1990) investigaram o mecanismo da reação de eletrooxidação do etileno glicol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sobre a superfície de Pd, em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A cinética da reação foi estudada por voltametria cíclica e curvas de Tafel. Os autores concluíram que a velocidade da reação depende diretamente do pH da solução, e que o pico de corrente é estritamente proporcional a concentração de íons hidroxila. Por fim, os autores sugerem que existe uma forte interação entre a adsorção da molécula de etileno glicol e/ou resíduos de etileno

glicol adsorvidos com hidrogênio adsorvido, com a formação de espécies fortemente adsorvidas que possam vir a bloquear a superfície ativa do eletrodo.

Chang, Ho e Weaver (1991) estudaram a eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Au, Pt e Ni em solução de KOH 0,5 mol L⁻¹. Os autores utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho e observaram a formação de glicolato, oxalato e carbonato sobre a superfície do eletrodo de Pt durante a oxidação do etileno glicol.

Dalbay e Kardigan (1991) estudaram a oxidação eletrocatalítica do etileno glicol 0,1 mol L⁻¹, em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sobre a superfície de Pt, Pd; e de ligas de Pt-Pd preparadas por eletrodeposição em diferentes composições. Experimentos de voltametria cíclica demonstraram que a liga de Pt-Pd, com 20% de massa atômica de Pd, apresentou maior densidade de corrente em relação aos valores obtidos para os metais puros, devido à efeitos sinérgicos. Segundo os autores este efeito foi atribuído à diminuição de resíduos fortemente adsorvidos oriundos da parcial oxidação do etileno glicol.

Avramov-Ivic e co-autores (1993) estudaram a eletrooxidação de glicerol em meio alcalino sobre eletrodos de Pt policristalina e nas orientações Pt(100), Pt(110) e Pt(111). Os autores estudaram a adsorção de glicerol e o efeito da estrutura eletrônica por meio de voltametria cíclica e EMIRS, e sugeriram que Pt(111) foi a superfície mais ativa. Neste trabalho foi determinado o Número de Elétrons por Sítio de Platina (N_{eps}), e os autores observaram durante a adsorção do glicerol, $N_{\text{eps}} = 1,5$ para a Pt policristalina, independente do tempo de adsorção; e cerca de $N_{\text{eps}} = 2$ para os monocristais de Pt, podendo atingir valores de $N_{\text{eps}} > 2$ para curtos tempos de adsorção. O valor de $N_{\text{eps}} = 2$ obtido está de acordo com os experimentos de EMIRS que indicam a presença de CO adsorvido linearmente, já

$N_{\text{eps}} > 2$ foram explicados como consequência da quebra da ligação C-C e $N_{\text{eps}} < 2$ pela formação de grupos aldeídicos.

Nos trabalhos de Shibata, Furuya e Watanabe (1993) e Shibata e Furuya (1994) foi estudada a atividade eletrocatalítica de eletrodos de Pt modificados por ad-átomos de Sb, em diferentes composições, frente à oxidação de glicolaldeído $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a temperatura de 40°C . Os autores analisaram os produtos solúveis da reação por meio da técnica de Cromatografia Líquida, e concluíram que a formação de glioxal e ácido glioxílico e ácido oxálico foi suprimida, ao passo que a formação de ácido glicólico aumentou, com o acréscimo de Sb no eletrodo. Por fim, os autores concluíram que a oxidação do grupo funcional -CHO para o grupo funcional -COOH foi notavelmente aumentada por Sb ad-átomos, embora a oxidação do grupo -CH₂OH para o -CHO foi pouco melhorada.

Wieland e co-autores (1996) estudaram o mecanismo eletroquímico da oxidação de etileno glicol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e de glicolaldeído, glioxal, ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido oxálico; que representam os possíveis produtos de reação, em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície de Pt policristalina, por meio de voltametria cíclica, coulometria e espectroscopia de infravermelho. Os autores identificaram o CO_{ad} , o CO_2 e o ácido glicólico como produtos da reação de oxidação do etileno glicol, sendo o ácido glicólico apontado como principal produto formado.

Pattabiraman (1997) estudou a atividade eletroquímica de eletrodos de Pd/C preparados pela redução de seus sais: PdCl_2 e $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ na presença de vários agentes redutores, tais como: NaBH_4 , hidrazina, formaldeído, etc. Neste trabalho foram feitos experimentos de curva de polarização no estado estacionário para investigar a oxidação de formaldeído, metanol e etileno glicol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O autor observou que o Pd/C apresentou alta atividade

eletroquímica para a oxidação de etileno glicol, e atribuiu esta atividade a efeitos que dependem das propriedades do cristalito, como por exemplo, a área superficial, a dispersão do material e o tamanho do cristalito formado.

Dailey, Shin e Korzeniewski (1998) estudaram os produtos e intermediários formados na eletrooxidação do etileno glicol sobre a superfície de Pt (111) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, através das técnicas de cromatografia e espectroscopia de infravermelho. Os autores observaram bandas características de ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido oxálico nos espectros de infravermelho, e por cromatografia identificaram o de ácido glicólico e em menor quantidade o ácido oxálico. A formação de glicolaldeído também foi detectada e em quantidade maior do que a verificada para os ácidos carboxílicos.

Matsuoka e co-autores (2002) estudaram a reação de oxidação de etileno glicol, glicerol, eritritol e xilitol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em soluções de H_2SO_4 , KOH e K_2CO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Pt. Neste estudo os autores, utilizando a técnica de voltametria cíclica, observaram maior reatividade e menor bloqueio por espécies CO_{ad} na oxidação de etileno glicol em comparação aos demais álcoois analisados. Os autores sugerem que soluções de K_2CO_3 são candidatas a serem utilizadas como eletrólitos em Células a Combustível de Álcool Direto, apesar de verificarem menor atividade nestas soluções elas apresentam resistência à carbonatação.

O grupo de Peled e Livshits publicou vários trabalhos (PELED, LIVSHITS e DUVDEVANI, 2002; LIVSHITS e PELED, 2006; LIVSHITS, PHILOSOPH e PELED, 2008) sobre o desenvolvimento de Célula a Combustível operando diretamente com etileno glicol, em meio ácido, utilizando PtRu no ânodo e Pt E-TEK no cátodo. De modo geral, os autores observaram que a Célula a Combustível alimentada por etileno glicol apresentou maior bloqueio da superfície do cátodo por espécies

parcialmente oxidadas, em comparação à Célula a Combustível de Metanol Direto. Estas espécies foram identificadas como sendo ácido glicólico e oxálico por meio de cromatografia de íons. Os autores concluíram que o etileno glicol demonstrou desempenho de 94% de eficiência como combustível e sugerem a sua utilização como candidato para aplicações em Células a Combustível.

Lima e co-autores (2005) estudaram a reação de oxidação de etileno glicol em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre PtRu/C utilizando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR). Os autores descreveram aumento na atividade catalítica com a adição de Ru na composição, porém observaram que a maior quantidade de Ru favorece a formação de ácido glicólico e ácido oxálico por vias paralelas da oxidação de etileno glicol e não a oxidação completa a CO_2 .

Matsuoka e co-autores (2005a) estudaram a reação de oxidação de etileno glicol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH 1 mol L^{-1} sobre platina platinizada, a temperatura de 40°C . Neste estudo, utilizando as técnicas de Cromatografia Iônica e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), observaram que a oxidação parcial a glicolato ocorre mais rápido que a oxidação completa a CO_2 . Os autores relataram que a oxidação do etileno glicol pode ocorrer por duas vias: (a) com a formação de espécies C1 que bloqueiam a superfície da platina e (b) com a formação de oxalato. Também compararam a oxidação do etileno glicol com a do metanol, e concluíram que no potencial de 400 mV o etileno glicol apresenta menor bloqueio dos sítios ativos da platina.

O etileno glicol e o glicerol foram estudados como prováveis combustíveis em Células a Combustível no trabalho de Matsuoka e co-autores (2005b). Os autores testaram uma configuração de célula a combustível alcalina de membrana

de troca aniônica, operando a 50°C, tendo Ag/C como cátodo e PtRu/C como ânodo. O etileno glicol apresentou maior densidade de potência ($9,8 \text{ mW cm}^{-2}$) em comparação ao glicerol, em concentrações de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Neto e co-autores (2005) estudaram a eletrooxidação do etileno glicol sobre nanopartículas de PtRu/C e PtSn/C em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os catalisadores foram preparados pelo método de redução por álcool e obtidas nanopartículas de 4 a 5 nm. Utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria os autores observaram a ativação da reação de oxidação do etileno glicol para ambos os eletrocatalisadores e potenciais de início de oxidação menos positivos com a adição de Sn e Ru na composição. Os autores concluíram que o PtSn/C apresentou maior atividade eletrocatalítica que o material PtRu/C, pois a oxidação do etileno glicol inicia em potenciais menos positivos e altos valores de densidade de corrente foram obtidos na região de interesse para Células a Combustível de Álcool Direto.

Wang, Jusys e Behm (2006) estudaram a eletrooxidação do etileno glicol sobre nanopartículas de Pt/C, PtRu/C e $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ E-TEK em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores, utilizando a técnica de DEMS (Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial), investigaram a formação de CO_2 em diferentes potenciais de adsorção do etileno glicol. Concluíram que (a) em potenciais menos positivos que 0,06V a adsorção dissociativa do etileno glicol é prejudicada pela adsorção de hidrogênio, (b) o CO_{ad} é a principal espécie formada da decomposição do etileno glicol e atinge o maior grau de recobrimento após 300s de adsorção do etileno glicol, (c) a oxidação completa a CO_2 corresponde a menos de 6% das correntes relevantes obtidas, sendo que a formação de espécies C2 prevalece e não são descartadas as espécies C1 como o formaldeído e ácido fórmico e (d) a adição de

Ru e Sn aumentou a atividade de oxidação do etileno glicol no intervalo de potenciais de 0,4 a 0,5V e apresentou formação do CO_2 em menores potenciais, porém reduziu a atividade na quebra da ligação C-C.

Zhang e Xia (2006) estudaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtSb frente à oxidação de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os autores concluíram que o intermetálico PtSb apresentou melhor desempenho em termos de densidade de corrente e de potencial de início de oxidação em relação ao eletrodo de Pt policristalina. Os autores consideram que efeitos eletrônicos e geométricos tem um papel chave no aumento da atividade eletrocatalítica observada durante a oxidação eletrocatalítica do metanol.

Demarconnay e co-autores (2007) estudaram a oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etileno glicol em solução eletrolítica de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, sobre eletrodos nanoestruturados de Pt/C, PtPd/C, PtBi/C, PtPdBi/C preparados pelo método de microemulsão de água em óleo. Os autores realizaram o estudo utilizando a técnica de voltametria cíclica, espectroscopia de FTIR e também por meio de ensaios em uma Célula a Combustível Alcalina. Nos experimentos realizados em Célula a Combustível os autores observaram que a densidade de potência máxima atingida foi de 19, 22 e 28 mW cm^{-2} para a Pt/C, PtBi/C e PtPdBi/C, respectivamente; e propuseram que o Bi favorece a adsorção de espécies OH e o aumento da atividade eletrocatalítica e o Pd reduz o efeito de bloqueio dos sítios de Pt, sendo que ambos os materiais alteram, em relação à Pt, a composição de intermediários quimissorvidos.

Wang, Jusys e Behm (2009) estudaram a adsorção e eletrooxidação de etileno glicol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e os possíveis produtos C_2 provenientes da reação, tais

como: glicolaldeído, glioxal, ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido oxálico, sobre a superfície de Pt/C, por meio da técnica de cronoamperometria e DEMS em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores propuseram diferentes rotas reacionais para a oxidação do etileno glicol, a saber: (I) oxidação direta à CO_2 ; (II) oxidação indireta à CO_2 via formação e posterior oxidação de CO_{ad} , e (III) oxidação incompleta gerando espécies C_2 oxidáveis, com a possibilidade de ocorrer re-adsorção e posterior oxidação destas espécies que possam vir seguir a rota (I) e (II). Contudo, o ácido oxálico é o produto final da oxidação incompleta, visto que não pode ser mais oxidado a temperatura ambiente, na região de potenciais $< 0,9\text{V}$.

Liang e co-autores (2009) estudaram o mecanismo de reação da oxidação de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodo de Pd/C, utilizando experimentos de voltametria cíclica. Os autores observaram que a adsorção dissociativa do etanol ocorreu de forma bastante rápida e, que a etapa determinante da velocidade da reação é a remoção de espécies etóxi adsorvidas na superfície do Pd, por adsorção de hidroxilas. Os autores concluíram que, em altos potenciais, a cinética da reação é afetada tanto pela adsorção de íons OH^- quanto pela formação de uma camada de óxido inativo sobre a superfície do Pd.

Bayer e co-autores (2010) investigaram a oxidação de etanol e etileno glicol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sobre a superfície de um eletrodo de Pt policristalina, em solução ácida e alcalina, de H_2SO_4 e KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os autores, utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria, observaram que as densidades de corrente na oxidação do etileno glicol eram superiores aos valores obtidos para o etanol em meio básico. Em meio ácido, ambos os alcoóis apresentaram desempenho eletroquímico semelhante. Nos estudos de DEMS concluíram que a oxidação do etileno glicol gera uma quantidade significativa de

CO₂ pela oxidação do seio da solução e não por adsorbatos. Os autores não rejeitam a presença de outras espécies envolvidas, mas estas não foram detectadas pela técnica de DEMS, sendo o CO₂ o único produto detectado em ambos os meios.

Fang e co-autores (2010) estudaram a influência do pH da solução na eletrooxidação de etanol 1,0 mol L⁻¹ em soluções de NaOH de diversas concentrações, sobre a superfície de Pd, utilizando voltametria cíclica e FTIR. O eletrodo de Pd apresentou melhor desempenho para a oxidação do etanol em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH=14). Os autores observaram a formação de acetato de sódio em soluções de NaOH de concentrações superiores a 0,5 mol L⁻¹, e a formação de CO₂ exclusivamente para valores de pH igual ou menores que 13. De posse destas informações os autores concluíram que a eficiência da oxidação do etanol sobre a superfície do Pd diminui com o aumento do pH da solução.

Wang, Xu e Zhao (2010) estudaram a adsorção e o mecanismo de oxidação de etanol sobre a superfície de Pd(111), Pd(110) e Pd(100) por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os autores observaram que a atividade e a seletividade da reação de oxidação do etanol sobre paládio são altamente sensíveis a estrutura. Por fim, os autores concluíram que as espécies OH_{ad} auxiliam na redução da barreira de energia, promovendo a oxidação de intermediários CH₂CHOH adsorvidos e formando ácido acético.

Feng e co-autores (2010) estudaram a eletrooxidação de etileno glicol 1,0 mol L⁻¹ em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, sobre a superfície do intermetálico ordenado de PtPb/C. O comportamento eletroquímico do material foi investigado por meio de voltametria cíclica, curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica. No trabalho foi observado que o PtPb/C apresentou melhor atividade eletrocatalítica, em comparação ao PtRu/C e Pt/C E-TEK, e um complexo mecanismo cinético. Os

autores concluíram que o fator chave na atividade eletrocatalítica foi o efeito causado pela formação e dessorção de espécies fortemente adsorvidas, que depende de muitos fatores como modificações na estrutura geométrica eletrônica, tamanho de cristalito, dentre outros, que influenciam na interação entre os átomos de Pt e Pb.

Know e Kopper (2010) estudaram a eletrooxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodos de Pt e Au policristalinos, em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste trabalho combinaram a técnica de voltametria cíclica com a técnica de CLAE *on line* com o intuito de monitorar quais os produtos solúveis são formados durante a reação de oxidação de glicerol. Os autores concluíram que sobre a superfície da Pt são formados ácido glicérico, ácido tartônico, ácido glicólico, ácido fórmico e ácido oxálico. As espécies foram detectadas a partir de 0,4V e atingiram a concentração máxima em 0,8V, sendo o ácido glicérico o principal produto formado, seguido do ácido fórmico e ácido glicólico e, em menor quantidade o ácido oxálico e tartônico.

Simões, Baranton e Coutanceau (2010) estudaram a oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sobre a superfície de catalisadores nanoestruturados de Pt/C, Pd/C, Au/C, PdAu/C e PdNi/C, preparados pelo método de microemulsão de água em óleo. Por meio de experimentos de voltametria cíclica, os autores observaram que os eletrodos de PdAu/C e PdNi/C exibiram atividade eletrocatalítica próxima da observada para a Pt/C. Os autores realizaram também experimentos de FTIR e propuseram um mecanismo reacional para a Pt/C, Pd/C e Au/C que envolve gliceraldeído, íons glicerato e 1,3-dihidróxi-2-propanona, com a possibilidade de formação de ácido tartônico e ácido mesoxálico com a continuidade da reação. Contudo, somente para a superfície de Au/C, os autores observaram a formação de íons hidróxi-piruvato em valores de potencial superiores a 0,7V.

Jeffery e Camara (2010) estudaram a oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sobre a superfície de Au policristalino, por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os autores relataram que o mecanismo da reação de oxidação de glicerol ocorre em várias etapas, com a formação de CO_2 , gliceraldeído, glicerato, carbonato, formato, glicolato e íons hidróxi-piruvato, não sendo detectado CO_{ad} sobre a superfície do Au. A formação de carbonato e de CO_2 é sugerida pela entrada de oxigênio na molécula intacta de glicerol ou pela formação prévia de formato. Os autores explicam que o esgotamento das espécies OH^- na camada fina, durante a oxidação do glicerol, acarreta na formação de CO_2 pela reação do glicerol e/ou de seus fragmentos com moléculas de água.

Peng e co-autores (2010) investigaram a atividade eletrocatalítica de eletrodos de Pt modificados por ad-átomos de Sb frente à oxidação de ácido fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Os autores utilizaram a técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Realçada pela Superfície *in situ* (SEIRAS) em conjunto com cálculos de DFT. Os experimentos revelaram que a densidade de corrente de pico obtida nos eletrodos de Sb/Pt é cerca de 10 vezes maior que a obtida para o eletrodo puro de Pt. Os autores sugerem que a rota principal de reação de oxidação do ácido fórmico sobre a superfície do Sb/Pt não ocorre via formato. Com base nos cálculos de DFT, os autores concluem que os ad-átomos de Sb inibem a adsorção da molécula de ácido fórmico pelo oxigênio, facilitando cineticamente a oxidação completa à CO_2 ; e reduzem a energia de adsorção do CO nos sítios de Pt, minimizando o efeito bloqueador destas espécies.

Silva e Ângelo (2010) estudaram a atividade eletrocatalítica de intermetálicos nanoestruturados de Pt/C, PtSb/C e PtSn/C, preparados pelo método de redução de poliálcool, frente às reações de oxidação de metanol, etanol e etileno

glicol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria, observaram que os materiais intermetálicos apresentaram melhor desempenho em termos de potencial de início de oxidação e densidade de corrente, em relação à Pt/C.

Yu e Pickup (2010a) estudaram a atividade eletrocatalítica da liga PdSb/C, em diferentes composições, frente à oxidação de ácido fórmico $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram avaliados por experimentos realizados em uma célula a combustível, operando a temperatura ambiente. Os autores observaram que os catalisadores de PdSb/C apresentaram alta voltagem e melhor desempenho por longos períodos, quando comparado ao Pd/C comercial. Segundo os autores, o material PdSb/C apresentou maior resistência à desativação da superfície por bloqueio de espécies adsorvidas, durante a oxidação de ácido fórmico. Por fim sugerem que a presença de Sb reduz o potencial necessário para a oxidação de CO_{ad} , diminuindo assim a acumulação de CO na superfície do catalisador.

Yu e Pickup (2010b) estudaram a atividade eletrocatalítica de eletrodos PtSb/C preparados, em diferentes composições, por deposição química do Sb sobre Pt/C 40% comercial, frente à oxidação de ácido fórmico $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram avaliados por experimentos realizados em uma célula a combustível, operando a temperatura ambiente. Os autores observaram que a atividade catalítica para a oxidação de ácido fórmico aumentou linearmente com cobertura adátomos de Sb, até atingir o máximo desempenho com a composição PtSb(5:1)/C. Com a célula operando à tensão de 0,5 V, os autores observaram densidades de correntes cerca de 8 vezes maiores para o eletrodo PtSb do que para o eletrodo de Pt/C não modificado. Por meio de estudos de CO

realizados, os autores concluíram que a presença de Sb facilita a oxidação de CO adsorvido, além de apresentarem efeitos eletrônicos que inibem o bloqueio dos sítios de Pt do eletrodo modificado.

Haan e co-autores (2010) estudaram a atividade de eletrodos de PdSb utilizados como ânodos em uma Célula a Combustível de Ácido Fórmico Direto, operando com ácido fórmico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo foi modificado eletroquimicamente com a imersão de um papel de carbono com negro de paládio sobre um lado, em uma solução de 1 mM Sb^{3+} e $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $0,2 \text{ V}$ por 5 min . Os autores observaram que a corrente, em $0,6 \text{ V}$, obtida na Célula a Combustível utilizando PdSb como ânodo, foi cerca de 14% maior que a obtida para o ânodo de Pd. Os autores observaram, em testes de corrente-constante, que o ânodo de PdSb produziu 18% maior voltagem que o ânodo de Pd, depois de 9h de operação. Por fim, os autores concluíram que a adição de átomos de antimônio melhorou significativamente a oxidação de ácido fórmico em experimentos realizados em célula eletroquímica, mas tem um impacto muito menor na Célula a Combustível, pois não suprimem a formação de CO como esperado.

Wang e co-autores (2010) estudaram a atividade do catalisador bimetálico Pd–Pb/C, frente à eletrooxidação de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram preparados, em diferentes composições, pelo método de co-redução, que consiste na redução dos sais dos metais precursores, utilizando NaBH_4 como agente redutor, em solução de água e isopropanol. Neste trabalho, a atividade eletrocatalítica dos materiais foi investigada por voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria. Os autores observaram que o material Pd–Pb (4:1)/C exibiu maior atividade catalítica, comparado ao Pd/C. Os autores concluíram que a adição de Pb facilitou a remoção oxidativa de CO_{ad} e atribuíram a este efeito,

a ocorrência de um mecanismo bi-funcional e os efeitos eletrônicos explicados pela teoria da banda d.

Yu e Pickup (2011) estudaram a atividade eletrocatalítica de eletrodos PtSb/C preparados, em diferentes composições, pela co-deposição desses metais sobre o carbono suporte, frente à oxidação de ácido fórmico $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos foram avaliados por experimentos realizados em uma célula a combustível, operando a temperatura ambiente, sendo que o eletrodo com a composição PtSb(4:1)/C apresentou o melhor desempenho. Os autores concluíram, por meio de estudos com CO, que a adição de Sb, suprime tanto a adsorção de CO quanto a adsorção/dessorção de H, além de promover a remoção oxidativa do CO_{ad} na superfície.

Kim e co-autores (2011) estudaram a oxidação de etileno glicol e glicerol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ sobre nanopartículas de $\text{Pt}_5\text{Ru}_4\text{Sn}/\text{C}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O catalisador ternário foi preparado pelo método coloidal e foram obtidas nanopartículas de 2,6 nm. Utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria observaram para ambos os alcoóis, aumento nos valores de densidade de corrente e potenciais de início de oxidação menos positivos em comparação a Pt/C E-TEK. Segundo os autores a mudança nos parâmetros de rede da Pt facilitou a quebra da ligação C-C e aumentou a tolerância ao bloqueio de CO_{ad} , também o efeito sinérgico do Ru e do Sn ajudou na oxidação do CO_{ad} liberando os sítios de Pt para a oxidação dos alcoóis.

Gomes e Tremiliosi-Filho (2011) estudaram a oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em meio ácido (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e alcalino (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sobre a superfície de Pt e Au policristalinos. Os autores realizaram ensaios de voltametria cíclica e experimentos espectroscópicos de FTIR e observaram que em meio

alcalino, tanto a Pt quanto o Au são mais reativos para a oxidação do glicerol. Os autores concluíram que a seletividade da reação de eletrooxidação de glicerol sobre Au policristalino depende do pH do meio reacional, pois em meio alcalino observaram a formação de 1,3-dihidroxi-2-propanona, ácido tartônico, ácido mesoxálico, ácido glioxílico e CO_2 ; enquanto que em meio ácido foram formados ácido tartônico, ácido fórmico e CO_2 . Contudo, sobre a superfície da Pt policristalina a seletividade da reação não depende do pH, pois em ambos os meios investigados, os autores observaram a formação de ácido tartônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e CO_2 .

Martins, Giz e Camara (2011) estudaram a eletrooxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Pt policristalina em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a técnica de voltametria cíclica e FTIR. Os autores observaram que durante a oxidação do glicerol foram formadas grandes quantidades de CO_2 , que iniciaram a baixos potenciais e dependem da prévia formação de CO_{ad} . Os autores evidenciaram que esta via de reação é acelerada a altos potenciais, podendo ser considerada a principal rota responsável pelas correntes observadas nos voltamogramas cíclicos para potenciais superiores a 1,0V. Contudo, foi detectada a formação minoritária de ácido carboxílico, apontado como sendo ácido glicérico, por uma rota paralela de oxidação. Por fim, os autores concluíram que o CO_2 é o principal produto formado através da análise das intensidades das bandas do espectro e sugerem a utilização de glicerol como um possível candidato a ser utilizado em Células a Combustível de Álcool Direto.

Neto e co-autores (2011) estudaram a atividade eletrocatalítica de PdBi/C , frente à oxidação de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH mol L^{-1} . Os materiais eletródicos foram preparados em diferentes composições por redução dos sais dos

metais precursores, utilizando NaBH_4 como agente redutor, em solução de água e 2-propanol. Os autores por voltametria cíclica e cronoamperometria, observaram que a liga com 5% de massa atômica de Bi PdBi/C (95:05), apresentou um significativo aumento de desempenho na eletrooxidação do etanol, comparada ao Pd/C e as outras composições de PdBi/C estudadas. O material PdBi/C (95:05) apresentou valores de densidade de corrente 11 vezes maiores do que os valores obtidos para a Pt/C e cerca de 1,5 vezes maior que eletrodos de PtBi/C (50:50). Os autores atribuíram a esta alta atividade, a remoção de intermediários por espécies OH_{ad} .

Fernández e co-autores (2012) estudaram a eletrooxidação de glicerol $0,255 \text{ mol L}^{-1}$ marcado com o isótopo ^{13}C nas posições 1 e 3, em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodo de Pt policristalina. Por meio de experimentos de FTIR *in situ*, os autores demonstraram a formação de $^{13}\text{CO}_2$ e $^{12}\text{CO}_2$ como produtos da reação de oxidação de glicerol. Os autores concluíram que a molécula de glicerol foi completamente dissociada sobre a superfície de Pt e, ambos os grupos ($^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ e $^{12}\text{CHOH-}$) contribuem para a formação de CO_2 . Contudo, observaram que os grupos das extremidades foram mais facilmente oxidados que o central, devido a posição mais favorável destes grupos para reagir com espécies Pt-OH_{ad} .

Zhang e co-autores (2012) estudaram a oxidação de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodos de Au, Pt e Pd, utilizando voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria. A atividade e a estabilidade da reação de oxidação de glicerol sobre a superfície de Au foram maiores em relação às observadas para a superfície do Pd. Já em comparação ao eletrodo de Pt, foi observada maior estabilidade para a oxidação de glicerol sobre a superfície de Au. Os autores concluem que o glicerol é um excelente combustível a ser aplicado em Células a Combustível, se ouro for utilizado como ânodo.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Síntese das Nanopartículas Intermetálicas

As nanopartículas intermetálicas foram obtidas por meio da redução dos sais dos metais precursores, de platina: $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}.6\text{H}_2\text{O}$ (Merck[®], ~40% Pt), de antimônio: SbCl_3 (Sigma-Aldrich[®], p.a.) e de paládio: PdCl_2 (Sigma-Aldrich[®], p.a.), dissolvidos em tetraetilenoglicol (TEG) (Merck[®], 98%) na presença de carbono Vulcan XC-72 (Cabot[®]). O carbono foi tratado previamente termicamente a 400 °C por 4 h, em forno resistivo, com atmosfera inerte de gás Argônio (White Martins[®], 4.8), para diminuir as impurezas presentes no reagente (GROLLEAU et al., 2008). O TEG foi utilizado como solvente devido ao seu alto ponto de ebulição (PE = 310 °C), permitindo a síntese direta de intermetálicos binários em uma única solução via reação *one-pot* (SRA, EWERS e SCHAAK, 2005), ou seja, a reação em diversas etapas ocorrendo todas no mesmo meio reacional. Com base no trabalho de Cable e Schaak (2005) foram utilizados PVP (Sigma-Aldrich[®]) como agente estabilizante e dispersante e NaBH_4 (Sigma-Aldrich[®], 98%) como agente redutor, para auxiliar na redução do Sb que possui menor potencial de oxirredução do que a Pt e o Pd. O PVP foi utilizado com o objetivo de diminuir a tensão interfacial do meio reacional através da estabilização estérica (NAPER, 1983) e controlar a DTP (Distribuição do Tamanho das Partículas), deslocando a DTP para tamanhos menores de partículas; a fim de facilitar a dispersão e evitar a aglomeração das partículas. Em um balão de três pescoços de vidro Pyrex[®] foram adicionados os reagentes previamente dissolvidos em TEG por meio de agitação no banho ultrassônico, conforme descrito a seguir. Primeiramente, a adição de 0,556 g de carbono (ou 0,400 g para a síntese

do PdSb/C) + 40 mL de TEG, depois a adição de 0,100 g de SbCl_3 + 20 mL de TEG, seguida da adição de 0,227 g de $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ou 0,078 g de PdCl_2 para a síntese do PdSb/C) + 20 mL de TEG e na sequência 0,680g de PVP + 20 mL de TEG. O sistema de refluxo foi montado e foram iniciadas a deaeração da solução, com gás N_2 (White Martins®, 5.0), e a agitação magnética, que seguiram durante toda a síntese, garantindo uma atmosfera inerte e agitação vigorosa constante. Uma solução contendo 0,025 g de NaBH_4 + 20 mL de TEG foi adicionada gota a gota lentamente com o auxílio de uma bureta, a temperatura ambiente. Após a adição de todos os reagentes foi iniciado o aquecimento com o uso de uma manta térmica elétrica com termostato. A temperatura de síntese foi de 260°C , que após 10 minutos estabilizou e foi mantida constante durante as 8 horas de síntese. As nanopartículas intermetálicas foram coletadas por centrifugação, lavadas com acetona (Merck®, 98%) e água destilada e deionizada (Barnstead®, 18,2 MΩcm) e secas em estufa a 80°C . Segundo descrito no trabalho de Cable e Schaak (2005), que realizaram análises cromatográficas de amostras intermetálicas obtidas pelo mesmo método, o produto final pode conter de 2 a 5 % do peso total de resíduo do polímero. Por esta razão, depois de seco, os pós dos materiais obtidos foram tratados termicamente a 300°C por 1 h, em forno resistivo, com atmosfera inerte de gás Ar (White Martins®, 4.8) para a remoção de resíduos orgânicos do estabilizante (GROLLEAU et al., 2008). Para melhor ilustrar o procedimento de síntese foi feito um esquema da preparação das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C, apresentado na Figura 01.

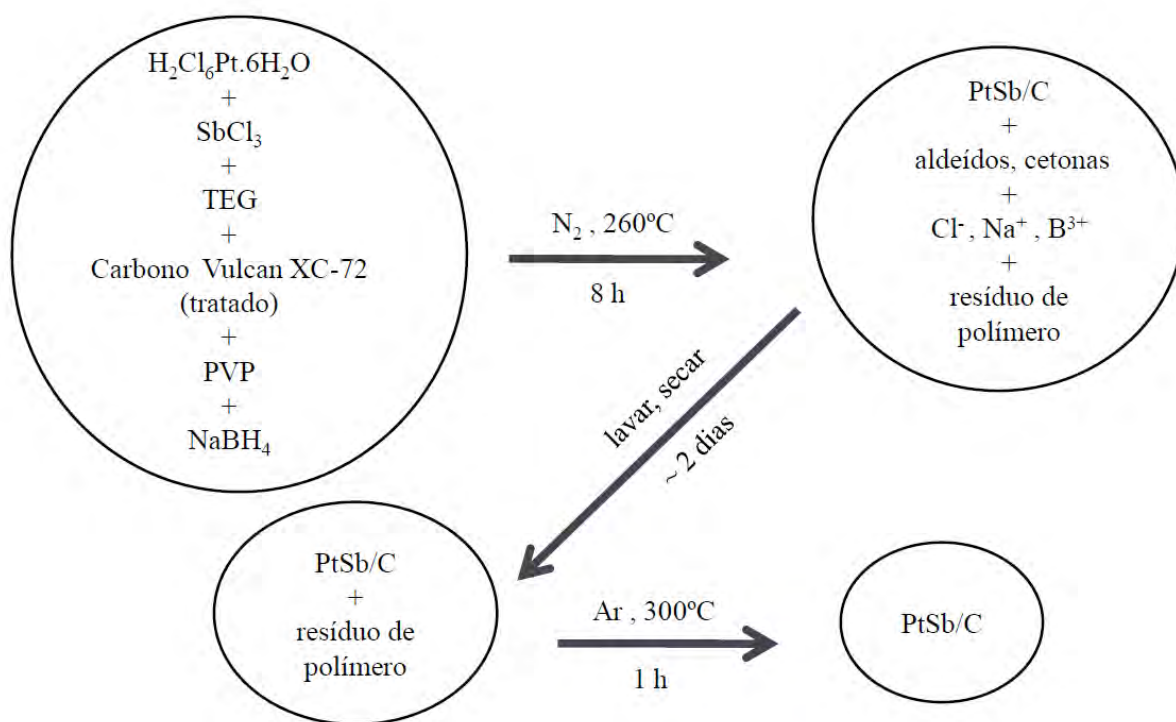


Figura 01: Esquema do procedimento de síntese das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C.

4.2 Caracterização Estrutural e Microestrutural

4.2.1 Difração de Raios X

Os experimentos de Difração de Raios X (DRX) foram realizados na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento X-Ray Diffractometer Rigaku, Ultima IV, operando com radiação incidente de cobre (Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerada em 40kV e 20mA. As amostras foram analisadas pelo método do pó, com velocidade de varredura de 1° min^{-1} e intervalo de 2θ entre 10 e 100° .

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios X

As fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20kV. As amostras foram recobertas com 5nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. A análise de EDX (Energia Dispersiva de Raios X) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV a 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 950pA.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2100 operando a 200 KW.

4.3 Preparação dos Eletrodos de Trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado, nas medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria, foi um disco de carbono vítreo de 0,3 cm de diâmetro embutido em teflon. Nas medidas de espectroscopia de infravermelho em meio ácido, foi utilizado um disco de ouro e em meio alcalino um disco de carbono vítreo, com 1,0 cm e 0,9 cm de diâmetro, respectivamente. O eletrodo de ouro pôde ser utilizado para obter um sinal de detecção forte do feixe de infravermelho durante o experimento, pois o ouro é totalmente inativo para a oxidação de etileno glicol e glicerol em ácido (KAHYAOGLU, BEDEN, LAMY, 1984). As superfícies dos eletrodos foram polidas com pasta de diamante (Arotec[®] 1/4 μ), para a obtenção de um acabamento especular, e limpas em banho ultrassônico por 15 minutos, ou por borbulhamento em água em cerca de 100°C, no caso dos eletrodos utilizados nas medidas de espectroscopia de infravermelho. A suspensão depositada no eletrodo de carbono vítreo, utilizado nas medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria, foi preparada com 10,0 mg dos pós intermetálicos de PtSb/C ou PdSb/C, 1,5 mL de água destilada e deionizada (Barnstead[®], 18,2 M Ω cm), 0,4 mL de álcool isopropílico (Mallinckrodt AR[®], 99,9%) e 20,0 μ L de solução Náfon[®] (Sigma-Aldrich[®]). Suspensões de Pt/C E-TEK (BASF[®] C1-20 HP Pt) 20% de massa, suportada em carbono Vulcan XC-72, também foram preparadas seguindo o mesmo protocolo. A composição e as quantidades de reagentes desta suspensão foram resultado de tentativas em se obter um filme homogêneo sobre a superfície do eletrodo. Para os experimentos de espectroscopia de infravermelho a suspensão foi preparada somente com álcool isopropílico, para evitar a sobreposição de bandas de absorção

características do Náfion[®] no espectro de infravermelho (MALEVICH et al., 2005). Para o preparo da suspensão adicionou-se 1,0 μL de álcool isopropílico para cada 2,0 μg de pó intermetálico suportado em carbono. Sobre a superfície dos eletrodos foi depositado um filme dos pós intermetálicos suportados em carbono com o auxílio de micropipetadores e ponteiros de precisão, garantindo que quantidade de material eletródico sobre a superfície dos eletrodos fosse conhecida. Para a realização dos ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria foi depositado 10,0 μL de suspensão sobre o eletrodo de trabalho, e para os ensaios de espectroscopia de infravermelho em meio ácido e alcalino, foram depositados 7,8 μL e 3,2 μL , respectivamente. Nos ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria, sobre a superfície do eletrodo, o filme de PtSb/C apresentou 6,0 μg de Pt, o filme de PdSb/C 4,7 μg de Pd e o filme de Pt/C E-TEK 10,0 μg de Pt. Nos ensaios de espectroscopia de infravermelho, sobre o disco de ouro, utilizado em meio ácido, foram depositados 20,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de material eletródico, e sobre o eletrodo de carbono vítreo 10,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ foram depositados. A quantidade de material eletródico depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo foi reduzida nos experimentos realizados em meio alcalino. Esta redução foi necessária para que a superfície de carbono vítreo refletisse melhor o feixe de infravermelho e aumentasse a detecção do sinal, possibilitando assim a realização dos experimentos. Os filmes depositados sobre a superfície dos eletrodos foram secos na presença de ar atmosférico, a sequência de imagens apresentadas na Figura 02, ilustra a preparação do eletrodo de trabalho utilizado nas medidas eletroquímicas.

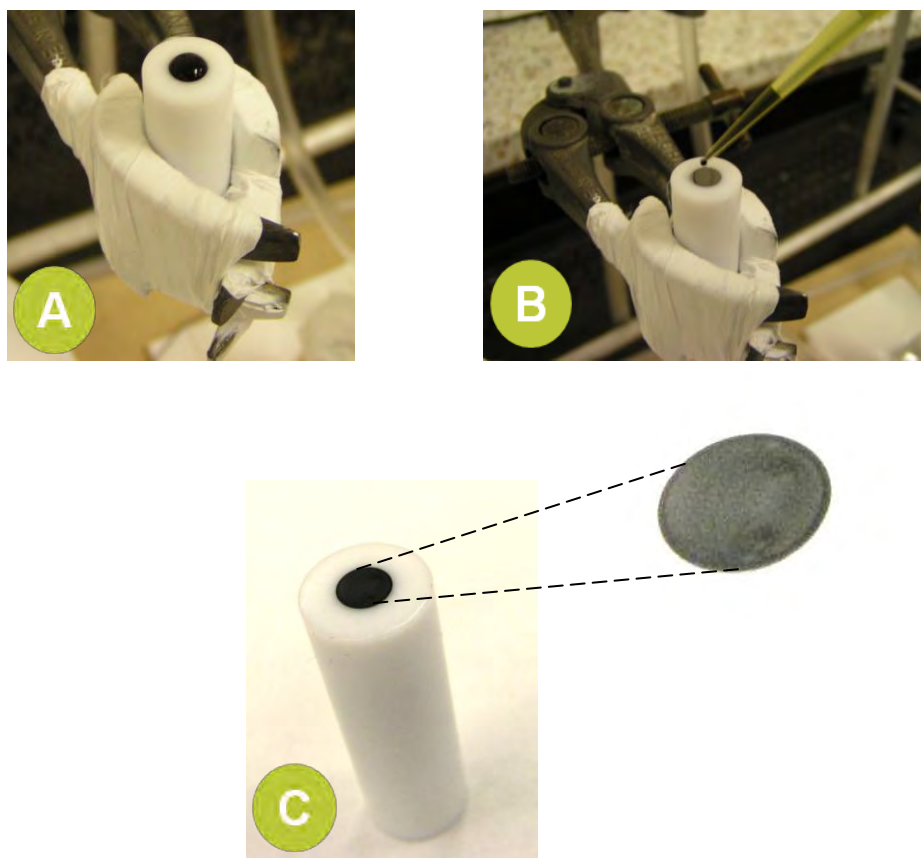


Figura 02: Imagens da preparação do eletrodo de trabalho com o depósito do filme do pó intermetálico suportado em carbono.

4.4 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

A caracterização eletroquímica das nanopartículas intermetálicas como materiais eletródicos foi realizada a temperatura ambiente ($25 \pm 1,0$ °C), por meio de voltametria cíclica, em soluções eletrolíticas de HClO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck®, 70-72%) e NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck®, 70-72%), preparadas com água destilada e deionizada (Barnstead®, $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) e deaeradas por borbulhamento durante 15 minutos, por

gás N_2 (White Martins®, 5.0), sendo que a passagem do gás foi mantida sobre a solução durante todo o experimento. As medidas foram efetuadas em célula eletroquímica de vidro Pirex® com capilar de Luggin, ilustrada na Figura 03, foram utilizados Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Em cada ensaio foram realizados 20 ciclos voltamétricos, com velocidade de varredura de 20 mV/s. As densidades de corrente apresentadas nos voltamogramas foram calculadas dividindo-se a corrente obtida no experimento pela quantidade de Pt ou Pd presente no filme e normalizadas pela corrente capacitiva observada nos voltamogramas. Um potenciostato, EG&E modelo 263A, conectado a um microcomputador foi utilizado para a realização e registro dos experimentos.

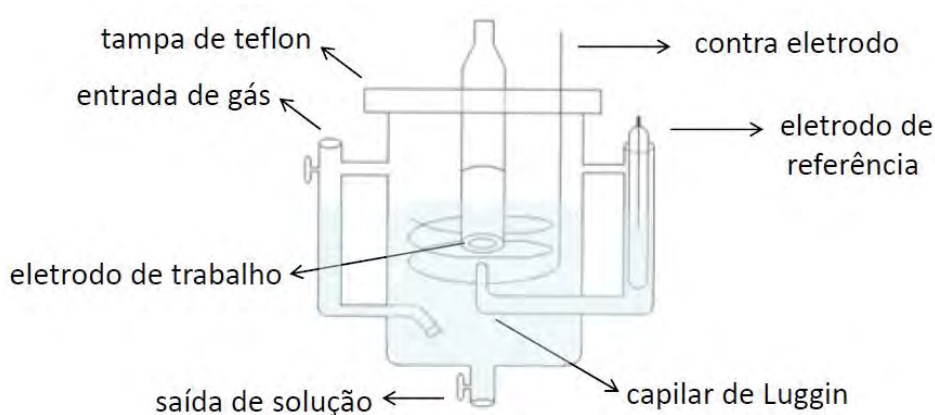


Figura 03: Desenho da célula eletroquímica utilizada para caracterização e avaliação eletroquímica.

A avaliação do desempenho eletroquímico das nanopartículas intermetálicas frente às reações de oxidação do etileno glicol e glicerol foi realizada por ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria. Para a realização destes experimentos foram adotadas as mesmas condições descritas acima para os

ensaios de caracterização eletroquímica, utilizando como eletrólitos soluções de 0,15 M L⁻¹ de NaOH (Merck®, 99%) e 0,15 M L⁻¹ de HClO₄ (Merck®, 70-72%), e como combustíveis soluções de 0,15 M L⁻¹ de etileno glicol (Merck®, p.a.) e 0,15 M L⁻¹ de glicerol (Merck®, p.a.). Os experimentos cronoamperométricos foram realizados utilizando um tempo de 600 s. Os transientes de corrente foram obtidos no intervalo de potencial de 0,4 V a 0,8 V, definidos com base na análise dos valores de potencial de início de oxidação e potencial de pico anódico observados nos voltamogramas cíclicos durante a oxidação do etileno glicol e glicerol.

4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises de FTIR *in situ* foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) em um espectrômetro Nicolet®, modelo 670, equipado com um detector MCT e um polarizador, interligado a um potenciostato Wenking® POS 73 e um gerador de funções Prodis 1/161; interligados a um PC com o software OMNIC E.S.P.® 5.2. Os ensaios foram realizados em uma célula espectroeletroquímica, ilustrada na Figura 04, de três eletrodos: eletrodo de trabalho, ERH e um fio de platina como contra-eletródo, equipada com uma janela de fluoreto de cálcio (CaF₂) para a detecção de intermediários adsorvidos.

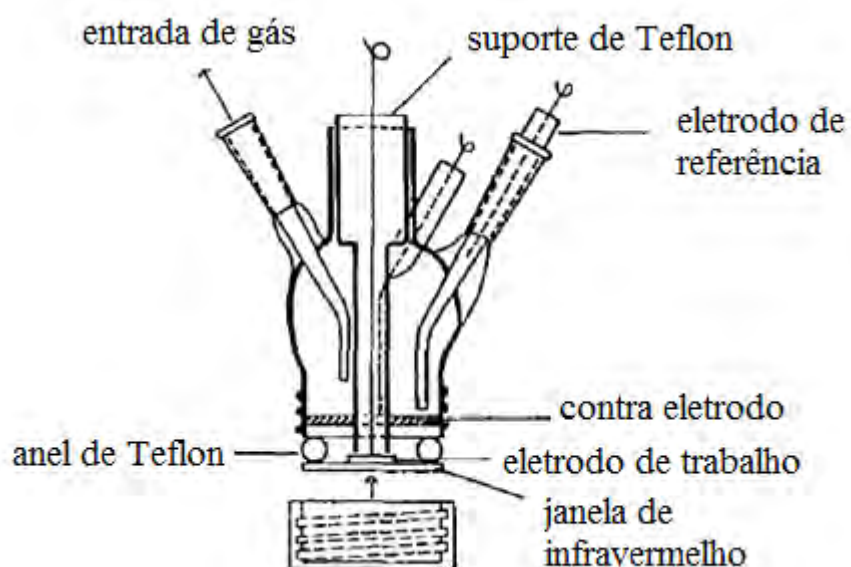


Figura 04: Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada nos experimentos de FTIR. (IWASITA e NART, 1997).

As soluções de trabalho foram preparadas com água milli-Q (Millipore®, 18,2 MΩcm) e deaeradas por gás Ar (White Martins®, 4.8), durante 15 minutos. Os eletrodos foram polarizados em 0,05 V e então o espectro referência (R_0) foi medido. Os espectros, nos potenciais desejados, foram coletados a uma velocidade de 128 varreduras interferométricas, com resolução de 8 cm^{-1} , a temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização por Difração de Raios X

Na Figura 05 estão apresentados os difratogramas de raios X dos materiais PtSb/C e PdSb/C, preparadas pelo método de redução de poliol.

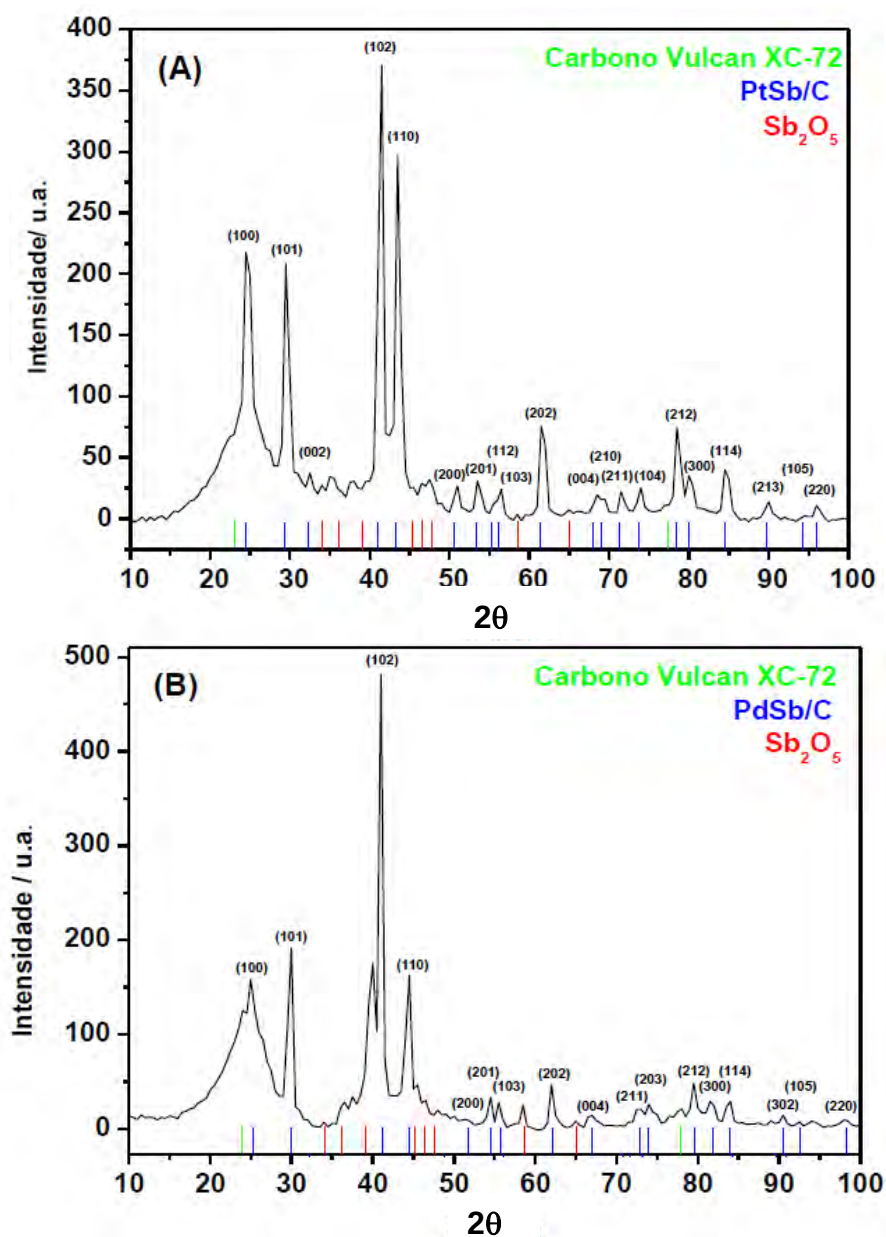


Figura 05. Difratogramas de raios X dos materiais (A) PtSb/C e (B) PdSb/C. As linhas verticais representam os valores de 2θ das fichas cristalográficas, sendo que as cores destas linhas correspondem aos materiais na legenda. Os planos descritos nos difratogramas correspondem aos picos de difração atribuídos aos materiais PtSb/C e PdSb/C.

A natureza dos materiais apresentados nos difratogramas da Figura 05, foi comprovada por meio de análise comparativa dos picos característicos com as fichas cristalográficas do PtSb/C (nº AL5068 - THOMASSEN, 1929) e do PdSb/C (nº 17106 - PRATT, 1968) disponíveis na base de dados Crysnet. Foi observado que os picos de difração obtidos nos difratogramas são análogos aos apresentados na ficha cristalográfica, demonstrando que o método de redução por poliol mostrou-se eficaz na síntese dos intermetálicos desejados. Em ambas as figuras foram observados dois picos característicos de difração, na região de $2\theta = 24^\circ$ e 78° , que podem ser atribuídos ao plano (002) e ao plano bi-dimensional (11), respectivamente, da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC – 72 utilizado como material suporte das nanopartículas intermetálicas (RADMILOVIC, GASTEIGER e ROSS, 1995). Picos de difração distintos dos materiais PtSb/C e PdSb/C, também foram detectados em ambos os difratogramas, e podem ser atribuídos à formação de óxido metálico Sb_2O_5 de estrutura monoclinica, identificado por meio de análise comparativa com a ficha cristalográfica (nº 8050 - JANSEN, 1979) disponível na base de dados ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Condições propícias para a formação de uma fase de óxido metálico foram relatadas no trabalho de Jiang e co-autores (2005), os autores prepararam SnO_2 com o aquecimento de etileno glicol contendo sais de $SnCl_2$. Estas condições são bastante similares às utilizadas na síntese dos materiais PtSb/C e PdSb/C, sendo possível que a formação da fase Sb_2O_5 ocorra por viabilidade do processo de síntese. Outra possibilidade seria a formação de óxidos metálicos durante o processo de lavagem e/ou secagem dos pós na estufa, pois nestas etapas o material ficou em contato com o ar atmosférico. Os picos de difração atribuídos aos óxidos apresentaram pequena intensidade, sendo possível desprezar a influência destas espécies na atividade eletroquímica dos materiais

frente à oxidação dos alcoóis a serem investigados. Na Figura 05b, o pico de difração na região de $2\theta = 40^\circ$, pode ser atribuído ao Pd, que também apresentaria picos em $2\theta = 47^\circ$, 68° e 82° (YU e PICKUP, 2010a). Porém, na região de $2\theta = 47^\circ$ foram visualizados picos de fraca intensidade que correspondem também ao material Sb_2O_5 ; em $2\theta = 68^\circ$ não foi detectada a presença de picos e na região de $2\theta = 82^\circ$ o material PdSb/C também apresenta um pico de difração atribuído ao plano (300). Desta forma não foi possível confirmar e nem descartar a presença de Pd como fase pura a partir da análise de DRX. O tamanho médio de cristalito dos materiais PtSb/C e PdSb/C foi calculado pela fórmula de Debye-Scherer (CULLITY e STOCK, 2001), conforme a equação:

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (01)$$

onde, k = é o fator de forma (0,9 para cristalito esférico)

λ = comprimento de onda da radiação ($k\alpha$ Cu 1,5406 Å)

B = largura do pico de reflexão máxima a meia altura

θ = ângulo da posição de seu máximo de intensidade

Para o cálculo foram utilizados os picos apresentados, em ambos os difratogramas, no plano (202) a fim de evitar a interferência do carbono utilizado como material suporte, o qual não apresenta picos na região deste ângulo (ZHOU et al., 2004). Os tamanhos de cristalito obtidos foram de cerca de 9,0 nm para o material PtSb/C e de 14,0 nm para o material PdSb/C, estes valores estão reunidos na Tabela 01. A partir da análise das fichas cristalográficas, foi possível verificar que os materiais PtSb/C e PdSb/C apresentam sistema cristalino hexagonal, indicando a ocorrência da desejada variação estrutural dos materiais em relação à Pt e Pd puros

que possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada. Com a finalidade de ilustrar a distinta estrutura cristalina dos materiais, foram feitos desenhos da cela unitária hexagonal do PtSb/C e PdSb/C a partir dos parâmetros cristalográficos extraídos das fichas cristalográficas dos materiais investigados, utilizando o software XCrySDen®. Os desenhos apresentados na Figura 06 foram feitos pela aluna Nágila Maluf como parte integrante de seu Relatório de Iniciação Científica (FAPESP. Proc. 2010/07796-7).

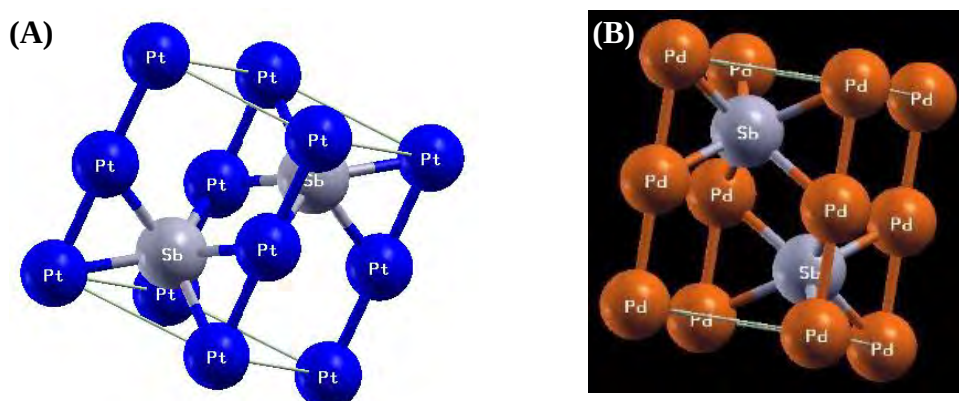


Figura 06: Estrutura cristalina da cela unitária hexagonal apresentada pelos materiais (A) PtSb/C e (B) PdSb/C.

Na figura 06, os desenhos representam apenas um terço de uma cela unitária hexagonal completa, com o intuito de facilitar a visualização da disposição dos átomos. Na figura 06a é possível observar dois átomos inteiros de Sb no interior da cela, e localizados nos oito vértices existem átomos de Pt que contribuem para o interior da cela com o correspondente a $1/8$ de cada átomo; também nas arestas há átomos de Pt que contribuem com $1/4$ de cada átomo para a cela; totalizando assim dois átomos inteiros de Pt, demonstrando a estequiometria desejada de 1:1. Os

mesmo pode ser observado para a Figura 06b que mostra o desenho da cela unitária do material PdSb/C.

Os parâmetros cristalográficos da célula unitária dos materiais intermetálicos foram obtidos por meio da comparação dos dados de DRX com a base de dados Crystmet (WHITE et al., 2002), e estão reunidos na Tabela 01.

Tabela 01: Parâmetros cristalográficos da cela unitária dos intermetálicos PtSb/C e PdSb/C.

Materiais	Sistema	Grupo	Estrutura	Distâncias (Å)		Volume (Å ³)
				a	c	
PtSb/C	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	B8 ₁	4,14	5,44	80,44
PdSb/C	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	B8 ₁	4,08	5,59	81,31

5.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDX

Os valores das razões atômicas dos materiais PtSb/C e PdSb/C, obtidas por medidas de EDX, são semelhantes às composições nominais de partida e estão apresentados na Tabela 02. A análise do desvio padrão mostrou que as composições dos materiais variaram de forma regular nos cinco diferentes pontos avaliados em cada material. As análises de EDX mostraram que o método de síntese empregado foi bastante efetivo na preparação das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C nas proporções estequiométricas desejadas, com variações dentro dos limites considerados aceitáveis.

Tabela 02. Razões atômicas e tamanho médio de cristalito dos materiais PtSb/C e PdSb/C

Materiais	Razão atômica Nominal			Razão atômica EDX * ± Desvio Padrão			Tamanho Médio do Cristalito (nm)
	Pt	Pd	Sb	Pt	Pd	Sb	
PtSb/C	50,0	-	50,0	55,4 ± 1,0	-	44,6 ± 1,0	9,0
PdSb/C	-	50,0	50,0	-	54,3 ± 1,9	45,7 ± 1,9	14,0

* Média de cinco pontos analisados.

Na Figura 07 são apresentadas imagens representativas de MEV dos materiais PtSb/C e PdSb/C preparados pelo método de redução de poliol. Nas imagens é possível observar que a topografia das superfícies do PtSb/C e do PdSb/C são bastante similares. Na Figura 07c e 07f foi observada a formação de agregados esferóide de diâmetros variando de 100 a 150 nm. Estes agregados de partículas esferóides suportadas em carbono tendem a formar monólitos densamente empacotados, observados nas Figuras 07a e 07d, característicos de compostos intermetálicos formados pelo método de redução de poliol (CABLE e SCHAACK, 2005).

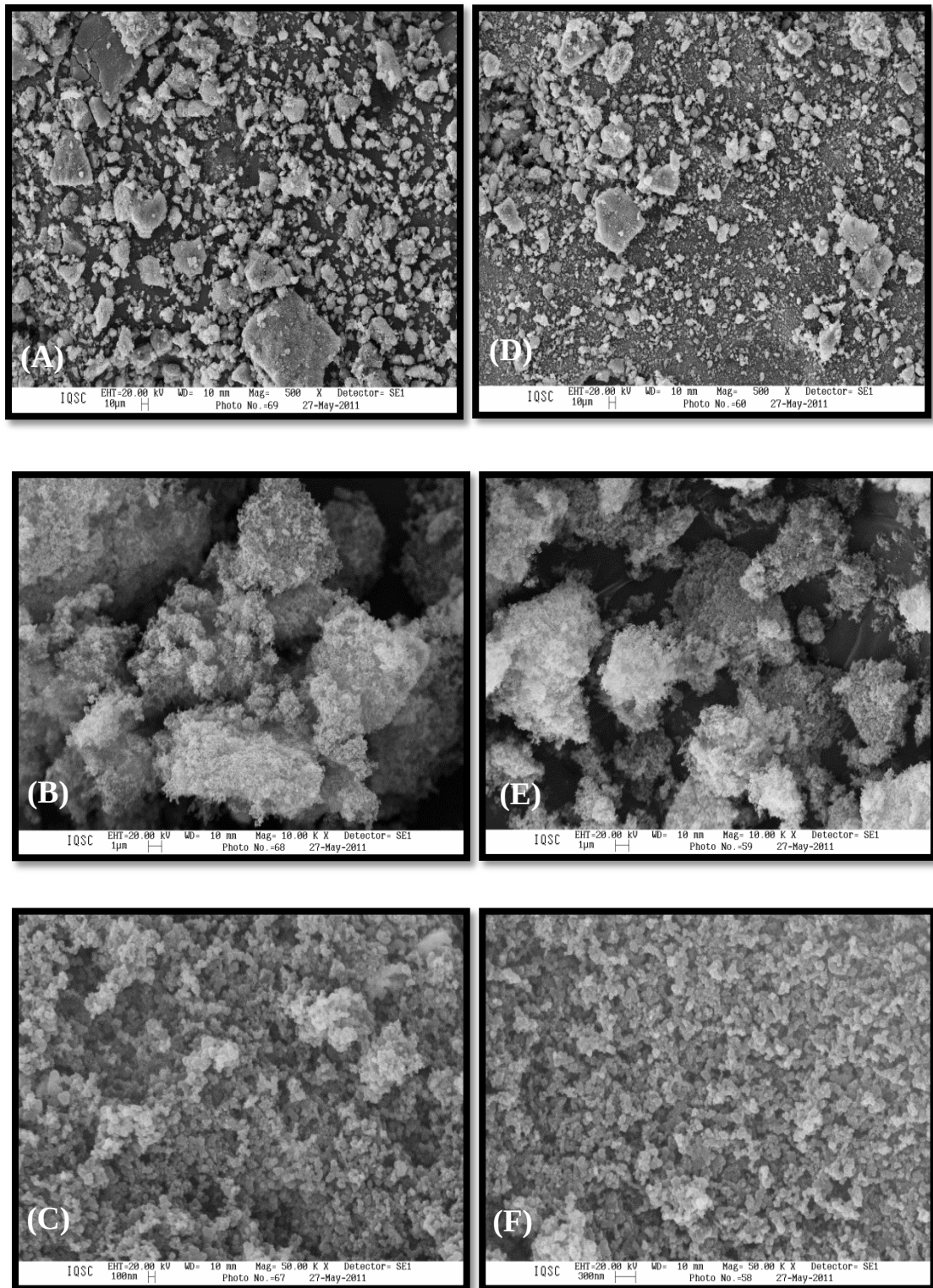


Figura 07: Micrografias de MEV das nanopartículas intermetálicas de (A),(B),(C) PtSb/C e (D),(E),(F) PdSb/C

5.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 08 apresenta as imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais PtSb/C e PdSb/C.

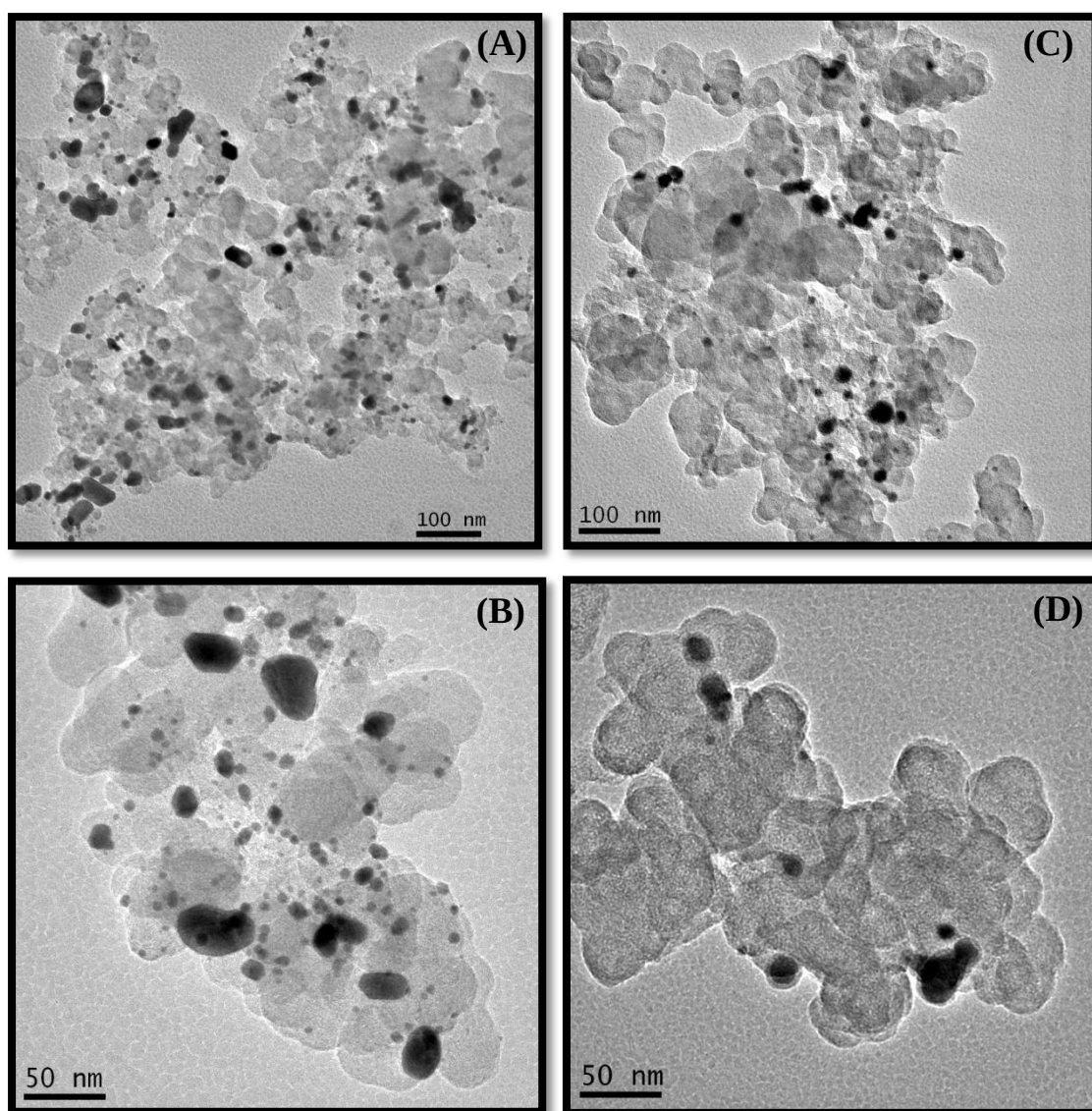


Figura 08: Micrografias de MET das nanopartículas intermetálicas de (A),(B) PtSb/C e (C),(D) PdSb/C.

Nas micrografias apresentadas na Figura 08 foi observado que as partículas intermetálicas apresentam formato esférico. Quanto à dispersão do material sobre o carbono suporte, foi observada a formação de aglomerados indesejáveis, que fica evidente nas imagens das Figuras 08b e 08d, nas quais é visível a sobreposição das partículas. O tamanho das partículas foi estimado manualmente, com o auxílio do software Image Tool[®], por meio da medição de 5.380 partículas presentes nas 10 micrografias do PtSb/C, e de 2.905 partículas presentes nas 06 micrografias do PdSb/C. Na Figura 09 está representada, na forma de histogramas, a distribuição do tamanho das partículas.

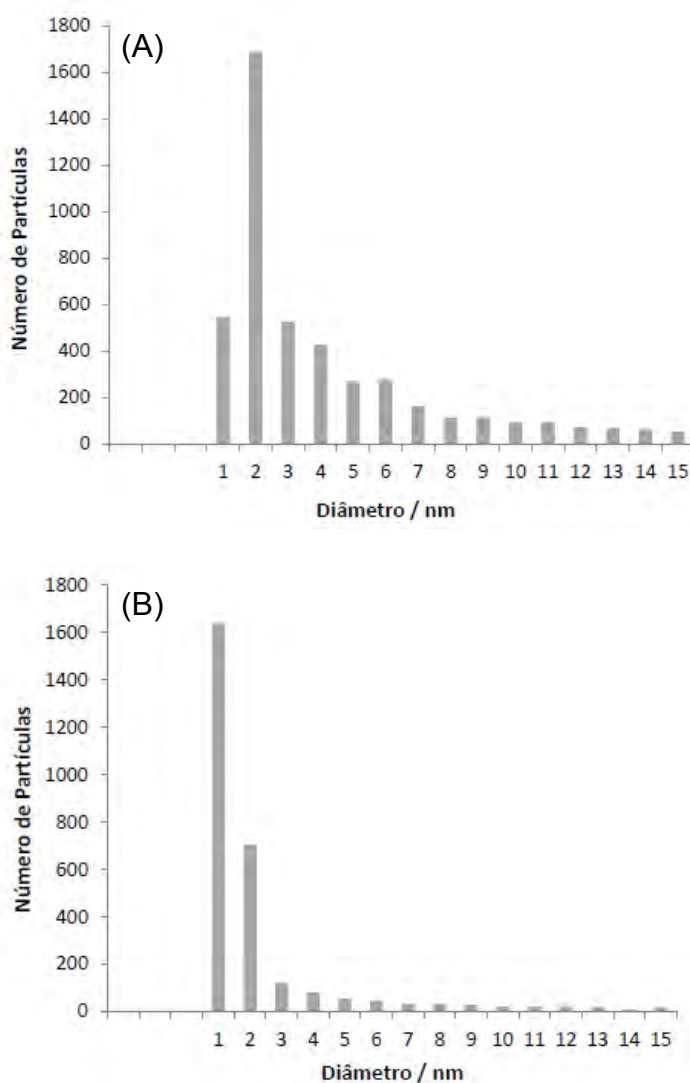


Figura 09: Histograma de distribuição estatística dos tamanhos dos diâmetros das nanopartículas intermetálicas (A) PtSb/C e (B) PdSb/C.

De acordo com as informações coletadas nas micrografias de MET, as nanopartículas de PdSb/C apresentaram o maior índice de partículas com tamanhos de diâmetro de 1 nm, exibindo menores valores de tamanho médio de partícula em relação ao material PtSb/C, que apresentou o maior número de partículas com tamanhos de diâmetro de 2 nm. O material PdSb/C apresentou partículas com tamanho de diâmetro de 20 nm que não entrou na análise estatística de distribuição do tamanho devido à baixa frequência de ocorrência, o mesmo foi adotado para o material PtSb/C que apresentou partículas com tamanhos de diâmetro de até 50 nm.

Os resultados da caracterização física mostraram que a composição atômica dos constituintes pode ser controlada e que o método de síntese de redução por poliol foi eficaz no preparo das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C. Além disso, tamanhos desejáveis de nanopartículas foram obtidos, sendo que a uniformidade no tamanho das partículas pode ser melhorada com modificações nas condições de síntese. Por fim, acredita-se que a formação de nanopartículas intermetálicas na faixa de 1 a 2 nm, de estrutura superficial hexagonal distinta da Pt/C e do Pd/C, que certamente influenciará na atividade eletroquímica do material frente às reações de oxidação do etileno glicol e glicerol.

5.4 Voltametria Cíclica

5.4.1 Caracterização Eletroquímica

A Figura 10 apresenta os perfis voltamétricos dos eletrodos de Pt/C E-TEK e PtSb/C, em soluções dos eletrólitos suportes.

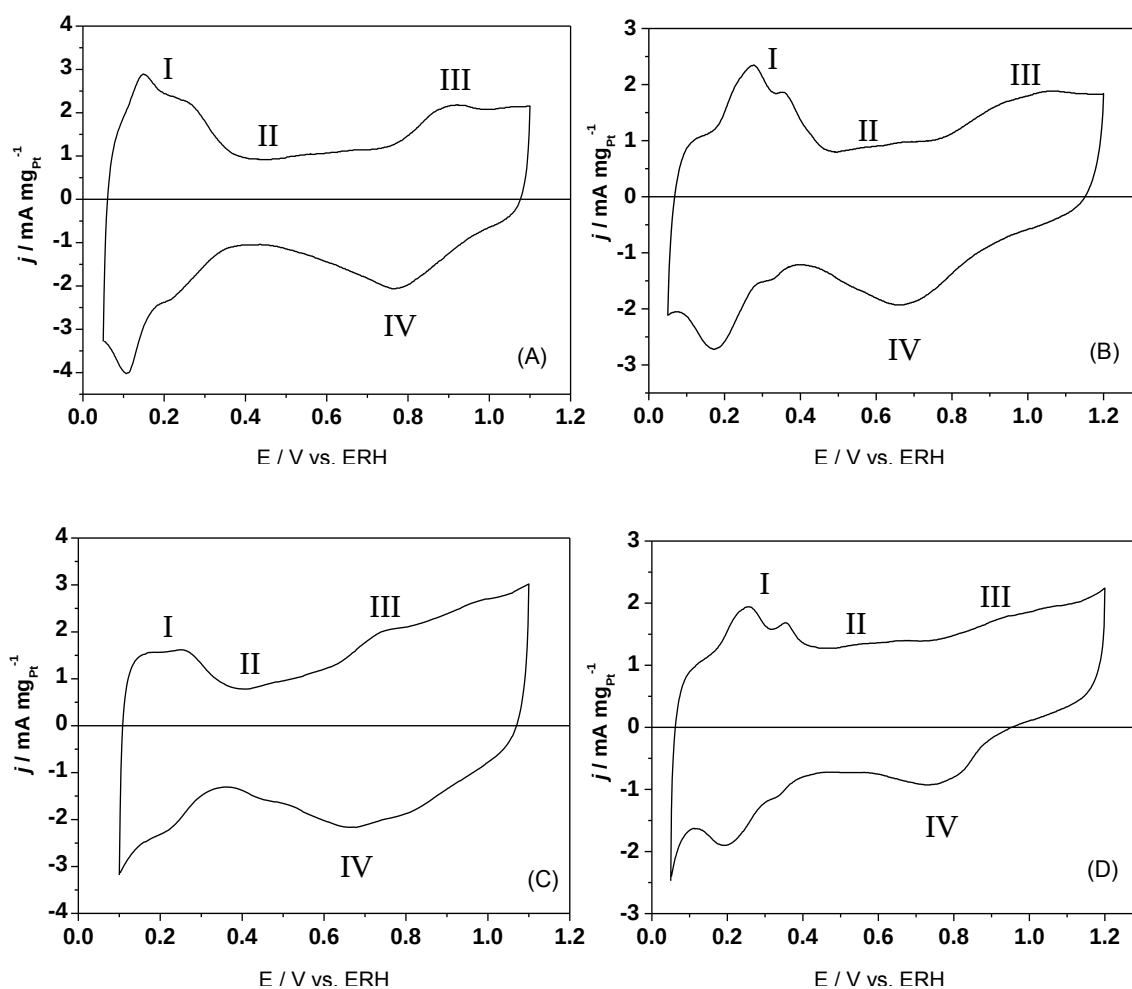


Figura 10: Voltamogramas cíclicos da Pt/C E-TEK em solução de (A) HClO_4 e (B) NaOH e do PtSb/C em solução de (C) HClO_4 e (D) NaOH , 20º ciclo, $T = 25^\circ\text{C}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de eletrólitos: $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 11 apresenta os perfis voltamétricos dos eletrodos de Pd e PdSb/C, em soluções dos eletrólitos suportes.

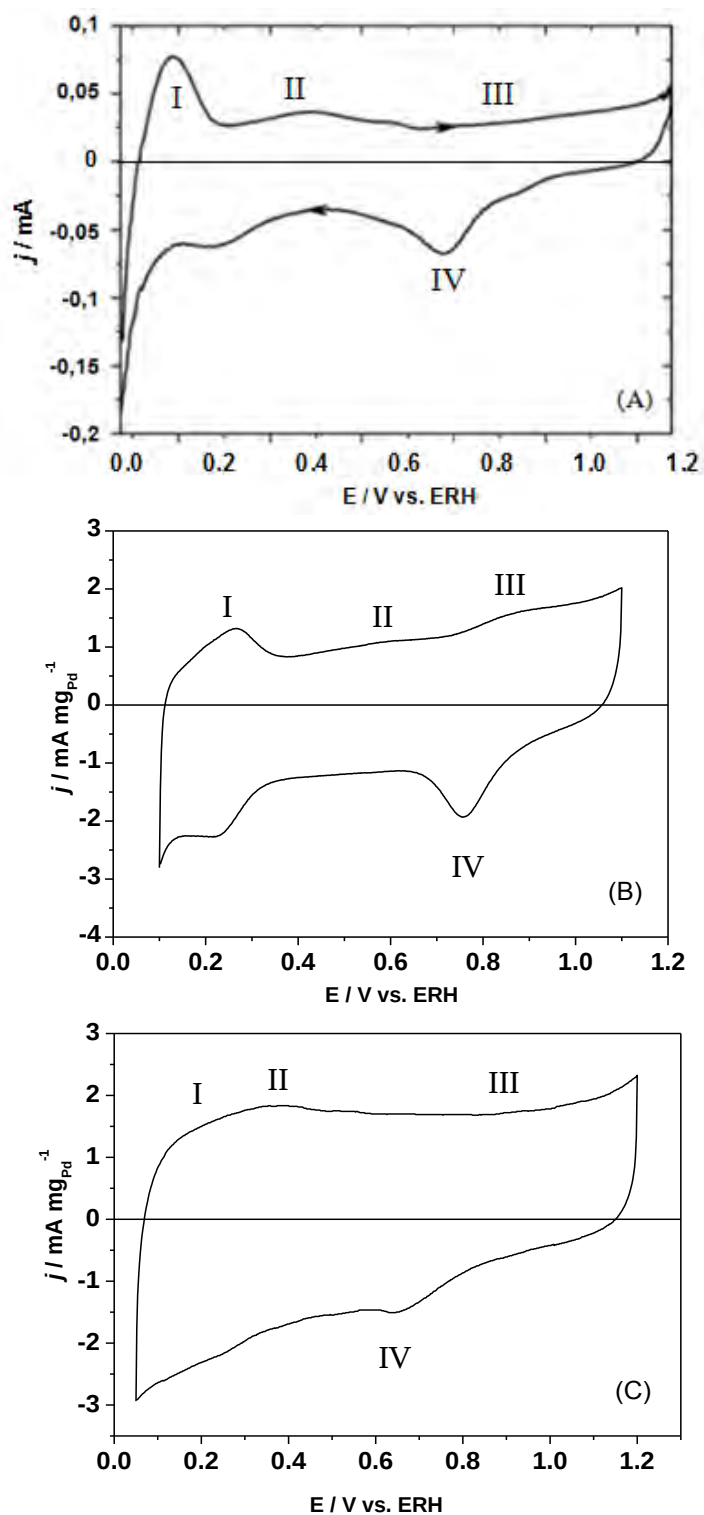


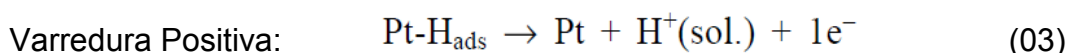
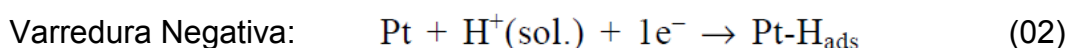
Figura 11: Voltamogramas cíclicos do (A) eletrodo de Pd em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ (Reproduzido com a autorização do Prof. T.S.Zhao de The Hong Kong University of Science and Technology), e do PdSb/C (B) em solução de HClO₄ 0,15 mol L⁻¹ e (C) em solução de NaOH 0,15 mol L⁻¹, 20º ciclo, T = 25 °C. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A caracterização eletroquímica das superfícies do PtSb/C e do PdSb/C foi realizada por voltametria cíclica em solução eletrolítica na ausência de qualquer outra espécie eletroativa, conforme apresentado nas Figuras 10 e 11. Curvas voltamétricas da Pt/C E-TEK e do eletrodo de Pd foram apresentadas com a finalidade de atestar as condições experimentais, como por exemplo, a limpeza da célula eletroquímica, da solução eletrolítica de trabalho, o potencial do eletrodo de referência; mas principalmente para fornecer, por comparação, informações sobre os processos que acontecem na interface eletrodo/solução das nanopartículas intermetálicas preparadas. A linha perpendicular ao zero do eixo da densidade de corrente foi traçada com o intuito de verificar a presença de oxigênio dissolvido nas soluções eletrolíticas. Foi possível observar que as soluções foram deaeradas de forma eficiente, pois não há deslocamento dos voltamogramas para valores de densidade de corrente mais negativos na parte catódica da curva. Os perfis voltamétricos dos materiais investigados não apresentaram alterações durante as repetidas ciclagens de potenciais, no intervalo indicado. Não foi observada deterioração da superfície ou aumento das correntes envolvidas, indicando excelente estabilidade dos materiais nas condições empregadas.

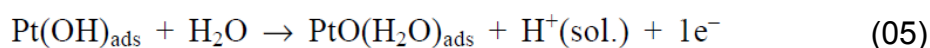
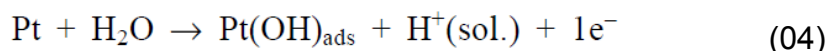
A seguir serão realizadas explanações, com informações extraídas da literatura, para ilustrar as reações que ocorrem sobre a superfície da platina, em eletrólito ácido, de acordo com os trabalhos de Ticianelli e Gonzalez (2005) e Santos e Tremiliosi-Filho (2001), e sobre a superfície do paládio, em eletrólito alcalino, conforme descrito no trabalho de Liang e co-autores (2009). Estas informações servirão para caracterizar eletroquimicamente as nanopartículas de PtSb/C e PdSb/C, foco de estudo desse trabalho.

Nos voltamogramas da Figura 10 foi possível observar dois picos na

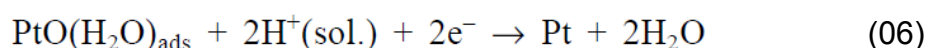
região I tanto na varredura positiva quanto na negativa, exceto para o voltamograma do PtSb/C em solução de HClO_4 (Figura 10c), no qual os picos não ficaram definidos. Segundo, Ticianelli e Gonzalez (2005) estes picos correspondem à adsorção e dessorção de hidrogênio na chamada região do hidrogênio. Na varredura positiva, ocorre a oxidação de hidrogênio atômico adsorvido e, na varredura negativa, a adsorção de hidrogênio formado a partir da redução de espécies H^+ presentes na solução, conforme ilustram as equações:



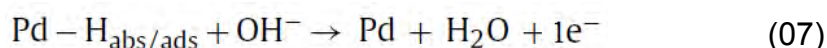
A região II dos voltamogramas, segundo Santos e Tremiliosi-Filho (2001), corresponde à região da dupla camada elétrica que apresenta apenas corrente capacitiva oriunda da acomodação de íons e/ou dipolos. Processos de oxidação superficial do eletrodo relacionados à adsorção de espécies OH^- formadas pela oxidação da água, e em potenciais mais positivos, à formação de uma monocamada de óxidos de Pt hidratados, ocorrem na região III dos voltamogramas, de acordo com as equações abaixo:



Na varredura negativa, região IV dos voltamogramas, foram observados picos que correspondem a redução dos óxidos formados na varredura positiva, conforme a equação:



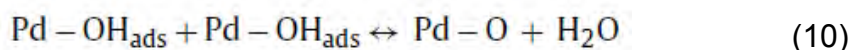
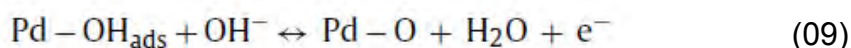
No voltamograma apresentado na Figura 11a, as regiões destacadas correspondem a um processo eletroquímico distinto ocorrendo na superfície do paládio. Segundo Liang e co-autores (2009), o pico observado na região I, compreendida entre 0 e 0,2V, corresponde a oxidação de hidrogênio absorvido e adsorvido, de acordo com a equação abaixo:



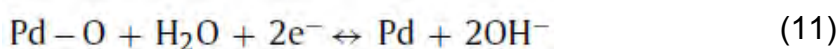
Na região II pode ser observado o pico de dessorção do hidrogênio com a parcial sobreposição do pico correspondente a adsorção de OH^- , conforme equação abaixo:



Na região III, após 0,68 V ocorre a formação de uma camada de óxido de paládio (II) na superfície do material. Este processo ainda não foi totalmente elucidado, mas a explicação aceita envolve a quimissorção dos íons OH^- na etapa inicial de formação dos óxidos, e a transformação em óxidos de maior valência em potenciais mais elevados, conforme descrito nas equações:



Na varredura negativa, o pico em 0,7V, região IV, é atribuído à redução do óxido de Pd (II), tal como mostrado nas equações:



Os parâmetros eletroquímicos extraídos dos perfis voltamétricos da caracterização eletroquímica estão reunidos na Tabela 03. No voltamograma apresentado pelo material PdSb/C em meio alcalino, Figura 11c, não foi possível distinguir com clareza a presença de um pico e/ou patamar na região III, por este motivo não foram listados valores de densidade de pico anódica (j_p) e o potencial de pico de oxidação (E_p) para este material na Tabela 03.

Tabela 03: Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte.

	Eletrólito [0,15 mol L ⁻¹]	Varredura Positiva		Varredura Negativa	
		j_p (mA/mg Pt,Pd)	E_p (V)	j_p (mA/mg Pt,Pd)	E_p (V)
Pt/C E-TEK	HClO ₄	2,2	0,90	-2,1	0,77
	NaOH	1,7	0,95	-1,9	0,66
PtSb/C	HClO ₄	2,1	0,75	-2,2	0,67
	NaOH	1,8	0,95	-0,9	0,75
PdSb/C	HClO ₄	1,7	0,90	-1,9	0,75
	NaOH	-	-	-1,5	0,65

A partir do exposto na Tabela 03, o material PtSb/C pode ser considerado um promissor material eletródico, pois apresentou pico relacionados à adsorção de espécies OH⁻ em potencial cerca de 150 mV mais negativo do que o observado para a Pt/C E-TEK, em meio ácido. Isto indica que sobre a superfície do PtSb/C a adsorção de espécies OH⁻ e a formação de óxidos foi facilitada, e poderá favorecer o processo de oxidação de intermediários ativos e subprodutos, resultantes da oxidação do etileno glicol e glicerol, que possam vir a bloquear a superfície eletródica. Foi observado ainda para o material PtSb/C, em meio ácido,

Figura 10c, que os picos na região do hidrogênio são menos definidos, indicando que a estrutura cristalina do PtSb difere da estrutura da Pt, visto que diferentes empacotamentos superficiais apresentam distintas energias de adsorção de hidrogênio (ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, CONWAY e SHARP, 1973 apud SANTOS e TREMILIOSI-FILHO, 2001).

Na Figura 10b e 10d foram apresentados os voltamogramas em solução de NaOH 0,15 mol L⁻¹ sobre a superfície de PtSb/C e da Pt/C E-TEK. Na varredura positiva os perfis voltamétricos são similares, apresentando os picos e patamares praticamente nas mesmas regiões de potencial. Porém, na varredura negativa, a redução de óxidos sobre a superfície do PtSb/C foi observada, cerca de 100 mV antes, do que a observada sobre a superfície da Pt/C E-TEK, demonstrando que a presença do Sb influencia nas propriedades da superfície eletródica da platina de forma benéfica, pois promove em potenciais mais negativos do que os observados para a Pt/C E-TEK, a adsorção de espécies OH⁻ e a formação de óxidos em meio ácido; e, assim antecipa a redução da camada de óxidos superficiais.

Ao comparar os voltamogramas apresentados na Figura 11a e 11b, verifica-se que as regiões descritas no voltamograma do Pd/C também foram observadas no perfil voltamétrico do PdSb/C, em meio ácido, com patamares e picos bem definidos, demonstrando a similaridade dos voltamogramas. Porém, no perfil voltamétrico do PdSb/C, em meio alcalino, Figura 11c, observa-se que a região relativa a oxidação de hidrogênio adsorvido e absorvido é inexpressiva para o PdSb/C em meio alcalino, não sendo possível determinar picos. Isto indica que a forte absorção de hidrogênio observada na superfície de paládio foi enfraquecida sobre a superfície do material PdSb/C, possivelmente, a diferente estrutura cristalina seja responsável por este comportamento. Dois patamares mais visíveis foram

observados na região II, em 0,4V e 0,5V, que correspondem a dessorção do hidrogênio e a adsorção de OH^- . Na varredura negativa, o pico relacionado à redução dos óxidos, destacado na região IV, apresentou área, intensidade e formato diferente do voltamograma apresentado sobre a superfície do Pd, isto significa que a área ativa da superfície é distinta para os materiais comparados (MOUGENOT et al., 2011).

Após os promissores resultados apresentados na caracterização eletroquímica das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C, é plausível a investigação destes materiais nas reações de oxidação do etileno glicol e glicerol. A menor taxa de absorção e adsorção do hidrogênio sobre o material PdSb/C em meio alcalino, e a adsorção de espécies OH^- com a formação de óxidos facilitada sobre a superfície do PtSb/C, em meio ácido, são indicativos de uma excelente atividade eletroquímica.

5.4.2 Avaliação Eletroquímica

A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletrooxidação do etileno glicol e do glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C, em HClO_4 e $\text{NaOH } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

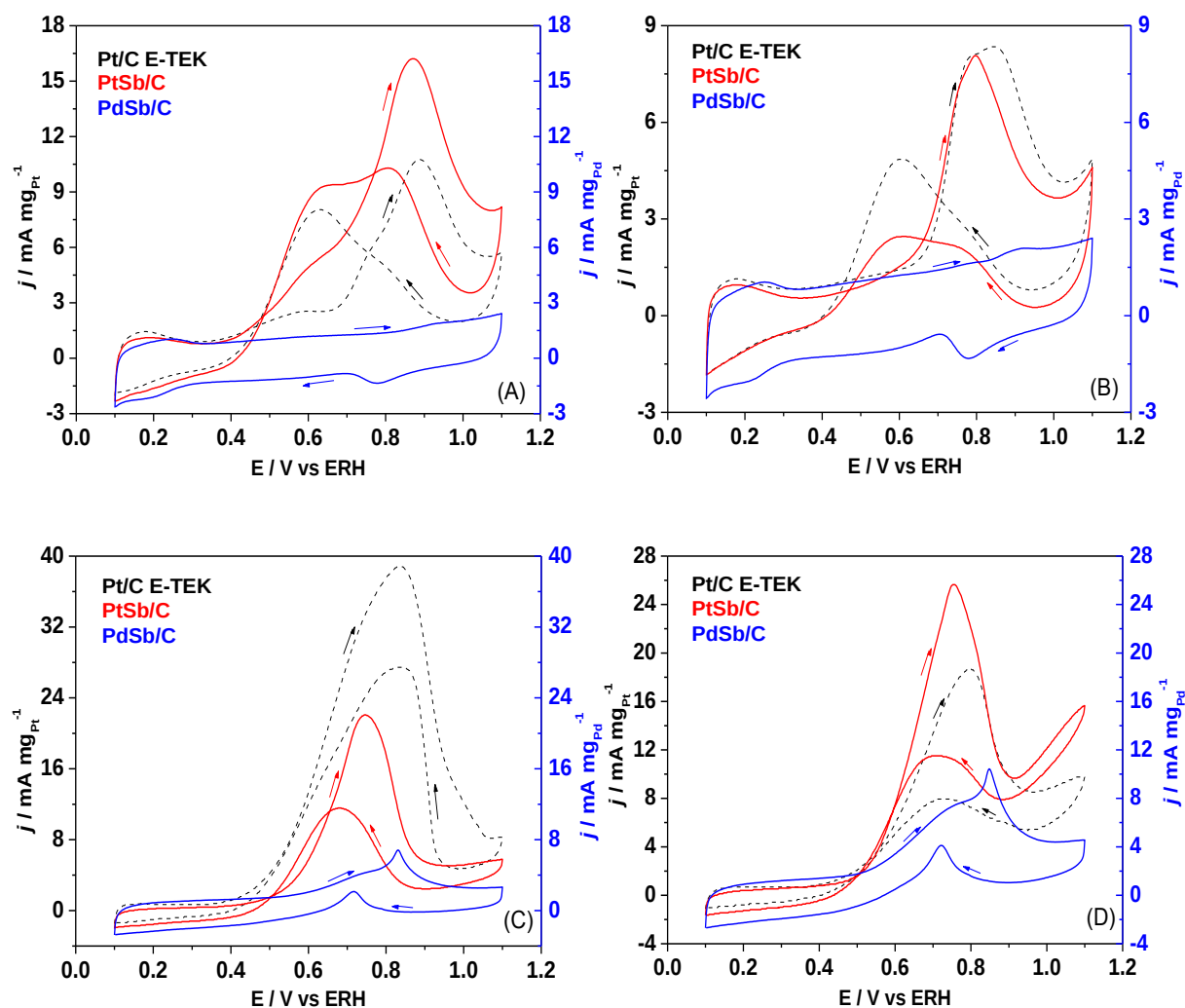


Figura 12: Voltamogramas cíclicos da Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C em (A) etileno glicol + HClO_4 (B) glicerol + HClO_4 , (C) etileno glicol + NaOH , (D) glicerol + NaOH , 20º ciclo, $T = 25^\circ \text{C}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de alcoóis e eletrólitos: $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos referentes ao material Pt/C E-TEK foram realizados com o intuito de comparar a atividade eletroquímica de um material comercialmente disponível com os materiais sintetizados neste trabalho. As curvas voltamétricas dos materiais PtSb/C e PdSb/C apresentaram reprodutibilidade após repetitivas ciclagens de potencial, sugerindo que não houve modificações na superfície do eletrodo e os materiais apresentam estabilidade, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, para a oxidação de etileno glicol e glicerol, nos potenciais investigados. Não foram observadas alterações nas curvas voltamétricas, como por exemplo, redução da curva de densidade de corrente anódica, indicando que possivelmente as superfícies dos materiais não sofreram desativação por adsorção de espécies que eventualmente possam bloquear os sítios ativos. A alta estabilidade verificada nos materiais investigados é imprescindível para a aplicação destes materiais em um sistema real de células a combustível.

Os voltamogramas na Figura 12 apresentam perfis voltamétricos típicos da reação de oxidação de alcoóis. Para a melhor compreensão dos dados apresentados nos voltamogramas, será feito um detalhamento do comportamento voltamétrico de uma reação de oxidação de alcoóis, sobre a superfície de platina, com base nas informações disponíveis na literatura. Na região de 0,1 a 0,35V, na chamada “região de hidrogênio”, observa-se a inibição da adsorção de hidrogênio devido à adsorção das moléculas de alcoóis sobre a superfície do eletrodo (HUSER, LEGER e LAMY, 1985). Durante a varredura positiva, a oxidação dos alcoóis não tem início até que espécies oxigenadas resultantes da adsorção de água, ou do eletrólito, começam a adsorver na superfície do material eletródico e a reagir com os resíduos adsorvidos do etileno glicol (HAHN et al., 1987). A partir de 0,4V observa-se o aumento da curva de densidade de corrente com o início do processo de

oxidação, que atinge valor máximo, na região de 0,7 a 0,9V, com a formação de um pico anódico típico para muitos compostos orgânicos eletroquimicamente oxidáveis. O decréscimo deste pico ocorre devido ao início da adsorção de espécies oxigenadas na superfície do material eletródico. Na varredura negativa, depois que a camada de óxido formada na varredura positiva é reduzida liberando os sítios ativos da superfície, surge o pico de corrente anódica (HUSER, LEGER e LAMY, 1985).

Uma análise dos perfis das curvas voltamétricas apresentas na Figura 12, indicam a existência de pré-picos durante a oxidação do etileno glicol em meio ácido (Figura 12a), sobre a superfície do PtSb/C e da Pt/C E-TEK, na região de 0,55V; e, sobre a superfície do PdSb/C na oxidação de ambos os alcoóis, em torno de 0,75V (Figura 12c e 12d). Kadirgan, Beden e Lamy (1982) estudaram a formação deste pré-pico, na superfície de platina, e sugeriram que este pré-pico é resultado de uma forte interação existente entre o etileno glicol (ou seus resíduos adsorvidos) e o hidrogênio adsorvido, que resulta em espécies fortemente adsorvidas, como por exemplo, CO adsorvido linearmente (HAHN et al., 1987). Por analogia ao que ocorre sobre a superfície da platina, é possível que a presença deste pré-pico, sobre a superfície do PtSb/C, indique uma adsorção dissociativa do etileno glicol. Porém, isto só poderá ser confirmado com estudos mecanísticos da reação a serem apresentados no decorrer do texto. O pré-pico observado na região em 0,75V, no voltamograma do material PdSb/C, não foi detectado no voltamograma do paládio durante a oxidação etileno glicol, no estudo realizado por Dalbay e Kadirgan (1990). Isto indica que este distinto processo de oxidação, observado em 0,75V, está diretamente relacionado a efeitos da natureza do material eletródico PdSb/C. Shibata, Furuya e Watanabe (1993) , mostraram que a adição de Sb no material eletródico favorece a formação de glicoaldeído e ácido glicólico, desta forma é

possível que o pré-pico observado esteja relacionado à oxidação destas espécies. Contudo, somente a realização de estudos mecanísticos da reação pode esclarecer esta hipótese.

Em todos os perfis voltamétricos, exceto para o material PdSb/C em meio ácido, foram observados picos, na varredura positiva, que indicam que a oxidação dos alcoóis tem início em potenciais menos positivos do que os potenciais de início de formação de óxidos, e podem estar relacionados a formação de CO_2 para o caso da oxidação completa em meio ácido, e, carbonato como produto da oxidação completa em meio alcalino. Possivelmente espécies aldeídicas, carboxiladas e carboniladas, também contribuem para o aparecimento destes picos, no caso da oxidação incompleta dos alcoóis (BIANCHINI e SHEN, 2009).

Nas Figuras 12a e 12b foi observado que o material PdSb/C exibe curvas voltamétricas que indicam uma pequena reativação na eletrooxidação do etileno glicol e do glicerol em meio ácido. A baixa atividade do material PdSb/C, constatada nos voltamogramas, demonstra que o efeito eletrônico do Sb como doador de elétrons não ocorre conforme pretendido em meio ácido; pois a atividade observada é semelhante ao relatado nos trabalhos de Lamy (1984) e Leung e Weaver (1990) que investigaram a eletrooxidação destes alcoóis sobre a superfície do paládio. Segundo Wang, Xu e Zhao (2010) que estudaram a reação de oxidação do etanol sobre a superfície de Pd, a transferência parcial de elétrons do átomo de Pd para o adsorbato é o processo responsável pela ocorrência da desidrogenação do etanol. Os autores relatam que a barreira energética é elevada para que a desidrogenação do etanol ocorra sobre a superfície do Pd à temperatura ambiente, e propõem esta explicação para a inatividade observada nos catalisadores baseados em Pd utilizados na oxidação do etanol em meio ácido (FANG e SHEN, 2009).

Porém, o efeito eletrônico explicado pela teoria da banda d (SANTOS e SCHMICKLER, 2006) é possivelmente a explicação para a baixa atividade do PdSb/C. O Grupo de Eletrocálise da UNESP de Bauru vem realizando, ao longo de 6 anos, estudos sobre de estrutura eletrônica dos intermetálicos, e sabe-se por meio de cálculos teóricos que o Sb desempenha o papel de doador de elétrons para os metais constituintes da fase intermetálica, como por exemplo, neste trabalho a Pt e o Pd. Sabe-se que a configuração eletrônica desses elementos é Pd: $Kr[4d^{10}]$ e Pt: $Xe[4f^{14} 5d^9 6s^1]$, deste modo os elétrons doados pelo Sb tem passagem livre nos orbitais d semi-preenchidos da Pt, mas não nos orbitais d do Pd que já estão completamente preenchidos. Isto significa que será necessária energia extra para ocupar níveis de maior energia no Pd; e aliado a este custo energético soma-se o gasto de energia para romper as ligações das moléculas de água (H-OH) e prover espécies oxigenadas, necessárias no processo de oxidação dos alcoóis. O resultado disto é uma fraca interação, entre a superfície do PdSb/C e as moléculas de álcool que resulta em uma quantidade de energia insuficiente para ultrapassar a barreira de energia potencial necessária para que a quebra das ligações das moléculas dos alcoóis ocorra sobre a superfície do PdSb/C, sendo esta a possível causa da inatividade do material observada nos voltamogramas frente à oxidação do etileno glicol e glicerol, em meio ácido.

Os perfis voltamétricos dos materiais fornecem informações sobre a atividade eletroquímica do eletrodo, demonstrando o desempenho máximo a determinada quantidade de energia aplicada. O potencial de início de oxidação, também conhecido como *onset potential* (OP), a densidade de pico anódica (j_p) e o potencial de pico de oxidação (E_p); são parâmetros eletroquímicos analisados neste trabalho com o objetivo de averiguar a atividade eletroquímica dos materiais

investigados. Os valores dos parâmetros extraídos dos voltamogramas cíclicos estão listados na Tabela 04.

Tabela 04: Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol e glicerol, sobre as superfícies de Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C.

Eletrólito		Etileno Glicol			Glicerol		
[0,15 mol L ⁻¹]		<i>OP</i> (V)	<i>J_p</i> (mA/mg Pt,Pd)	<i>E_p</i> (V)	<i>OP</i> (V)	<i>J_p</i> (mA/mg Pt,Pd)	<i>E_p</i> (V)
Pt/C E-TEK	HClO ₄	0,37	10,8	0,89	0,50	8,3	0,85
	NaOH	0,38	38,8	0,83	0,37	18,7	0,80
PtSb/C	HClO ₄	0,38	16,2	0,87	0,40	8,1	0,80
	NaOH	0,40	22,1	0,74	0,40	25,6	0,75
PdSb/C	HClO ₄	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	NaOH	0,49	6,8	0,83	0,45	10,4	0,85

NA: não ativo

Os dados extraídos dos voltamogramas, apresentados na Tabela 04, mostram que para a eletrooxidação do: **(a) etileno glicol em meio ácido:** foi observado no voltamograma do PtSb/C aproximadamente os mesmos valores de *OP* e de *E_p* que os observados para o da Pt/C E-TEK, mas o valor de *j_p* foi superior em cerca de 34%; **(b) glicerol em meio ácido:** foram observados no voltamograma do PtSb/C deslocamentos de *OP* e de *E_p* para valores menos positivos, 100 mV e 50 mV, respectivamente, comparado ao da Pt/C E-TEK e, em termos de *j_p* foram observados valores próximos; **(c) etileno glicol em meio alcalino:** o voltamograma da Pt/C E-TEK apresentou valor de *OP* similar ao do PtSb/C, e menos positivo em relação ao material PdSb/C, em termos de *j_p*, o voltamograma da Pt/C E-TEK apresentou valor bastante superior em relação aos outros materiais, no entanto, o do

PtSb/C apresentou valor de E_p quase 100 mV menos positivo comparado à Pt/C E-TEK; e, **(d) glicerol em meio alcalino:** o voltamograma do PtSb/C, apresentou maior valor de j_p , menor valor de E_p , e valores próximos de OP em relação a Pt/C E-TEK.

Neste panorama é possível observar que maiores valores de densidade de corrente de pico e valores menos positivos de potenciais de pico de oxidação foram apresentados pelos materiais eletródicos em meio alcalino, quando comparados aos valores obtidos em meio ácido. Provavelmente isto ocorre porque o meio alcalino favorece a formação de uma sub-monocamada de grupos hidroxilas adsorvidos, que facilitam a oxidação dos alcoóis a carbonatos ou à espécies carboxiladas, em potenciais mais negativos (BEDEN et al., 1987). Outra constatação foi de que a atividade eletroquímica observada para o material PtSb/C, tem grande similaridade à atividade apresentada pela Pt/C E-TEK, com a vantagem de que o material PtSb/C foi mais ativo para a oxidação do etileno glicol em meio ácido, e para a do glicerol em meio alcalino. Tal constatação permite sugerir que a formação expressiva de espécies OH_{ad} ligadas à superfície está sendo favorecida sobre a superfície do PtSb/C, ocorrendo em potenciais menos positivos a remoção oxidativa de resíduos de adsorbatos, de intermediários ativos e produtos formados durante a adsorção e oxidação parcial das moléculas de alcoóis (YU e PICKUP, 2010b). A atividade eletroquímica observada para o material PtSb/C, pode ser provavelmente atribuída à estrutura eletrônica do material, pois mudanças na densidade eletrônica podem resultar no enfraquecimento da força de interação dos adsorbatos com a superfície, como por exemplo, a diminuição da interação Pt-CO, bem como alterações nas rotas reacionais, com intermediários envolvidos, por caminhos diretos e indiretos (MAVRIKAKIS, HAMMER, E NØRSKOV, 1998). Tal fenômeno poderia

ser aplicado à maior tolerância ao acúmulo de espécies na oxidação dos alcoóis, pois a forte adsorção das espécies pelos sítios de platina parece ser minimizada com os átomos de Sb que viabilizam a oxidação de uma parcela maior destas espécies, evitando o acúmulo e a conseqüente desativação da superfície, o que implica na obtenção da maior densidade de corrente observada nos voltamogramas. De modo geral o PtSb/C apresentou uma acentuada atividade eletroquímica, exibindo na oxidação do glicerol em meio alcalino, o melhor desempenho eletroquímico.

O eletrodo de PdSb/C apresenta fraco desempenho, em termos de OP, j_p e E_p , quando comparado ao PtSb/C e a Pt/C E-TEK, frente à oxidação do etileno glicol e glicerol. Porém, foi observado que o potencial de início de oxidação é deslocado, cerca de 150 mV, para potenciais mais negativos do que o relatado na literatura para o Pd/C na oxidação do glicerol (SIMÕES, BARANTON e COUTANCEAU, 2010). A baixa atividade do material Pd/C para a oxidação do etanol em meio alcalino (FANG et al., 2010), tem sido atribuída respectivamente a um alto recobrimento dos sítios de paládio por espécies OH que desfavorecem a adsorção das moléculas de álcool (LIANG et al., 2009). Desta forma é possível que uma modificação na densidade eletrônica dos sítios de adsorção superficiais do PdSb/C, em relação ao Pd/C, pode ter provocado um aumento da adsorção das moléculas de álcool pelos sítios de paládio, associado à facilidade que os sítios do metal de transição oxofílico (Sb) oferecem em adsorver espécies OH em potenciais menos positivos, pois com a adsorção das hidroxilas pelos sítios de Sb, os sítios de Pd estariam livres de um recobrimento intenso destas espécies e liberados para adsorver os alcoóis. Segundo Yu e Pickup (2010a), o aumento na atividade eletroquímica do PdSb/C em relação ao Pd/C, pode ser explicado pelo mecanismo

bifuncional, anteriormente descrito. Isto significa que a adição do Sb ao Pd afeta favoravelmente a atividade eletroquímica (HAAN et al., 2010; YU e PICKUP, 2010a) sendo necessário menor conteúdo energético para iniciar a oxidação dos alcoóis. Recentemente, tem sido mostrado na literatura que a modificação da superfície de Pd com Sb proporciona aumento na atividade inicial do material e diminui a desativação desta superfície, em relação à superfície do paládio, embora a presença de Sb não suprima a formação de CO (HAAN et al., 2010). Isto sugere a existência de um forte efeito eletrônico do Sb sobre as propriedades do Pd (YU e PICKUP, 2010b e 2011).

5.5 Cronoamperometria

As curvas cronoamperométricas apresentadas na Figura 13, foram obtidas durante a eletrooxidação do etileno glicol e do glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície dos eletrodos de Pt/C E-TEK, PtSb/C, e PdSb/C, em solução de HClO_4 e $\text{NaOH } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de $0,6\text{V}$. A Figura 13 mostra de forma representativa o estudo cronoamperométrico realizado, afim de facilitar a comparação da atividade eletroquímica dos materiais investigados, pois foram investigados treze potenciais diferentes no intervalo de $0,4$ a $0,8\text{V}$, para cada material, em eletrólito ácido e alcalino, para a oxidação do etileno glicol e glicerol; o que totaliza uma grande quantidade de informações. O potencial de $0,6\text{V}$ foi selecionado entre os potenciais estudados, pois apresentou resultados reprodutíveis, em termos de estabilidade e densidade de corrente, comparado aos outros potenciais nas mesmas condições experimentais. Uma avaliação mais detalhada dos cronoamperogramas pode fornecer informações cinéticas sobre os processos de oxidação do etileno glicol e glicerol, sobre a superfície das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C. Porém, devido à complexidade destas reações esta análise não será abordada neste trabalho. As medidas cronoamperométricas apresentadas na Figura 13 foram realizadas com o intuito de obter-se informações adicionais sobre a atividade eletroquímica e a estabilidade dos materiais PtSb/C e PdSb/C na eletrooxidação do etileno glicol e glicerol em condições de estado estacionário, em comparação ao desempenho observado para o material Pt/C E-TEK.

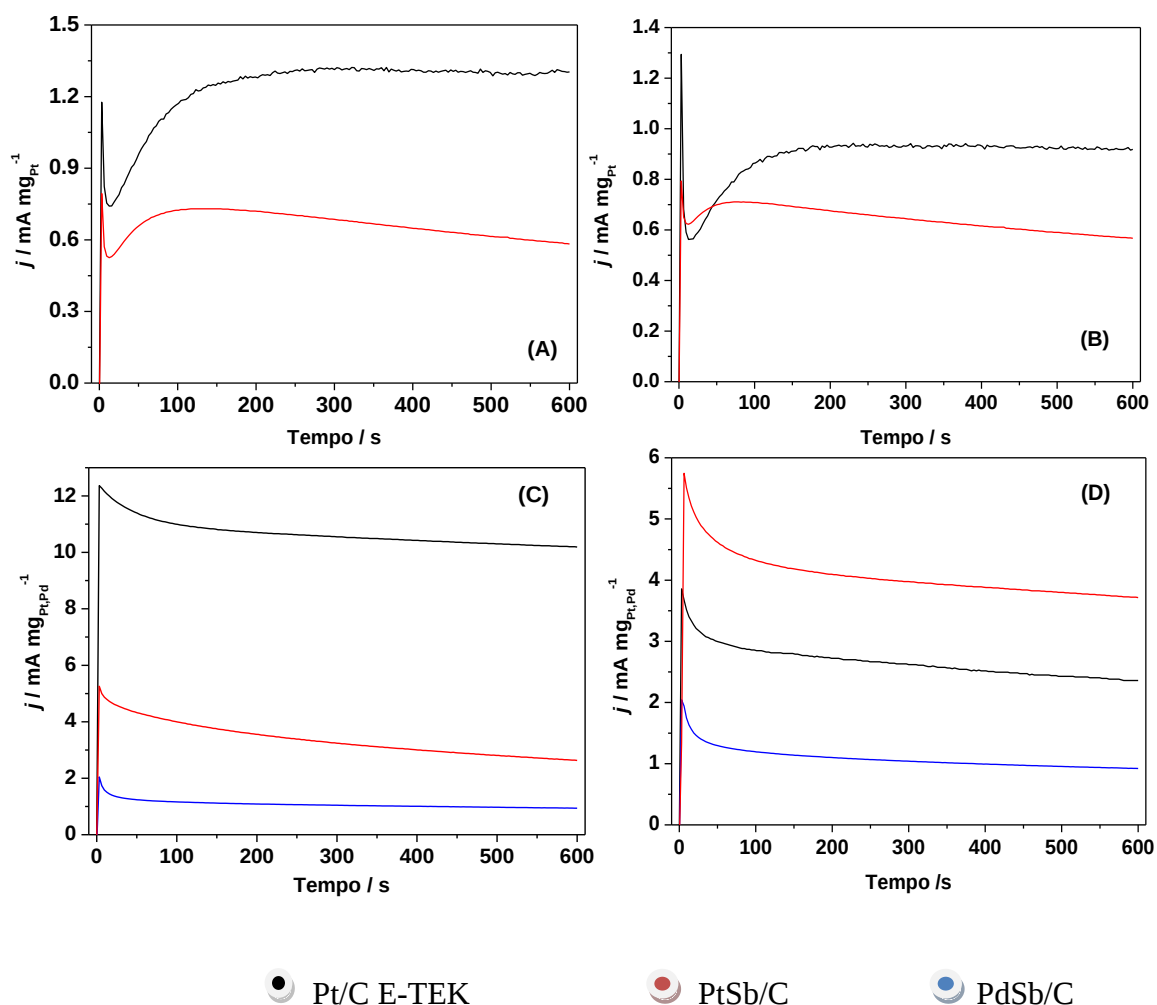


Figura 13: Curvas cronoamperométricas da Pt/C E-TEK, PtSb/C e PdSb/C em: (A) etileno glicol + HClO_4 , (B) glicerol + HClO_4 , (C) etileno glicol + NaOH e (D) glicerol + NaOH . Potencial de 0,6V. Tempo de polarização 600s. $T = 25^\circ\text{C}$. Concentração da solução de alcoóis e eletrólitos: $0,15\text{ mol L}^{-1}$.

Nos cronoamperogramas, da Figura 13, foi observado um pico de densidade de corrente em aproximadamente 3 s de tempo, referente à oxidação das espécies presentes na superfície do eletrodo, em seguida foi observado um decaimento lento da curva de densidade de corrente gerada devido à oxidação das espécies que difundem até a superfície do eletrodo. Nos cronoamperogramas em meio ácido, Figuras 13a e 13b, foi possível observar, um aumento da densidade de corrente após o decaimento da curva durante a eletrooxidação de ambos os alcoóis.

Isto significa que os materiais PtSb/C e Pt/C E-TEK experimentaram uma ativação da superfície eletródica nas condições experimentais empregadas, provavelmente devido à liberação de espécies superficiais adsorvidas. Analisando ainda os cronoamperogramas em meio ácido, observa-se que o decaimento da curva é mais intenso do que o decaimento observado em meio alcalino, Figuras 13c e 13d, durante a oxidação de ambos os alcoóis, sobre a superfície do PtSb/C e da Pt/C E-TEK. O decaimento da curva menos acentuado em meio alcalino, demonstra que a cinética da reação de oxidação dos alcoóis é mais rápida em meio alcalino (MATSUOKA et al., 2002). Sugere-se que o menor decaimento da curva cronoamperométrica observado em meio alcalino ocorra devido a maior disponibilidade das espécies OH^- em solução, que adsorvem na superfície do material eletródico e aceleram a reação de oxidação dos alcoóis, pois a difusão das espécies e a adsorção dos alcoóis com a reação de transferência de carga podem ser descartadas como as etapas mais rápidas do processo (HAUFFE e HEITBAUM, 1978). Nas curvas cronoamperométricas foi observado um contínuo decréscimo nos valores de densidade de corrente para todos os materiais investigados, exceto para a Pt/C E-TEK em meio ácido, que em aproximadamente 150 segundos apresentou uma densidade de corrente praticamente constante para a eletrooxidação do etileno glicol e glicerol. A queda contínua observada nas curvas de densidade de corrente, demonstra que o tempo de 600 s não foi suficiente para a estabilização da atividade eletroquímica dos materiais. Isto sugere que intermediários da reação de oxidação dos alcoóis podem estar adsorvendo na superfície do material, diminuindo a disponibilidade de sítios livres para efetuarem a oxidação. Os valores de densidade de corrente extraídos dos cronoamperogramas da Figura 13 estão reunidos na Tabela 05.

Tabela 05: Valores de densidade de corrente obtidos por cronoamperometria no potencial de 0.6 V, após 600 s de polarização.

	Etileno Glicol		Glicerol	
	HClO ₄	NaOH	HClO ₄	NaOH
	$j_{600s} \text{ (mA/mg}_{Pt,Pd}^{-1})$			
Pt/C E-TEK	1,3	10,2	0,9	2,4
PtSb/C	0,6	2,6	0,6	3,7
PdSb/C	NA	0,9	NA	0,9

NA: não ativo

Analisando os dados expostos na Tabela 05, observa-se que o material PtSb/C apresentou densidade de corrente no estado estacionário cerca de 60% maior do que o valor observado para a Pt/C Etek na oxidação do glicerol, em meio alcalino, Figura 13d. Este resultado é ainda superior ao obtido no voltamograma cíclico da Figura 12d, no qual a densidade de corrente de pico apresentada para a oxidação do glicerol em meio alcalino pelo PtSb/C foi de aproximadamente 40% maior do que a observada para a Pt/C E-TEK. Vale ressaltar que valores superiores de densidade de corrente foram observados para o material PtSb/C em todos os potenciais estudados no intervalo de 0,4 a 0,8V. Isto demonstra que o material PtSb/C apresenta desempenho superior em estado estacionário comparado à Pt/C E-TEK, frente a eletrooxidação do glicerol em meio alcalino.

O material PdSb/C exibiu densidade de corrente comparável na oxidação de ambos os alcoóis. Ao final de 600 s de polarização, apresentou densidade de corrente cerca de 1,8 vezes menor do que o valor observado para o PtSb/C, para a

oxidação do etileno glicol, e aproximadamente 3,0 vezes menor na oxidação do glicerol. Segundo Fang e co-autores (2010), soluções mais concentradas do que $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH tendem a formar sobre a superfície do Pd uma densa camada de grupos hidroxilas que desfavorece a adsorção do álcool, enquanto que para soluções com baixa concentração de NaOH, com valores de pH menores que 14, os autores observaram diminuição da atividade oxidativa do Pd, sendo que com pH 12 a atividade observada foi extremamente baixa. Os baixos valores de densidade de corrente apresentados pelo PdSb/C, nas Figuras 13c e 13d, podem estar associados ao pH fortemente alcalino da solução de NaOH utilizada neste trabalho, que provoca a diminuição da atividade eletroquímica dos sítios de Pd presentes no material.

Na eletrooxidação do etileno glicol em meio alcalino, Figura 13c, a densidade de corrente observada para a Pt E-TEK é cerca de 3 vezes maior do que a observada para o PtSb/C. Esta relação é ainda superior ao valor obtido nos voltamogramas cíclicos, nos quais a Pt/C E-TEK apresentou densidade de corrente cerca de 75% maior em comparação ao material PtSb/C. Esta alta densidade de corrente estacionária apresentada pela Pt/C E-TEK, pode ser fruto de um bloqueio menos intenso sofrido pelos sítios de platina. Segundo Matsuoka e co-autores (2005), a oxidação do etileno glicol sobre platina em meio alcalino pode ocorrer por uma via “não envenenadora”, que a partir de íons glicolato forma oxalato como produto final, não bloqueando os sítios de platina pela adsorção de espécies C1, como por exemplo, o CO fortemente adsorvido.

Para ilustrar melhor os resultados obtidos neste estudo, foram construídos gráficos de corrente *versus* potencial a partir dos valores de densidade de corrente, em 600s, das curvas cronoamperométricas. Nas Figuras 14 e 15 apresenta-se uma comparação destes gráficos com as curvas já obtidas na varredura positiva da voltametria cíclica.

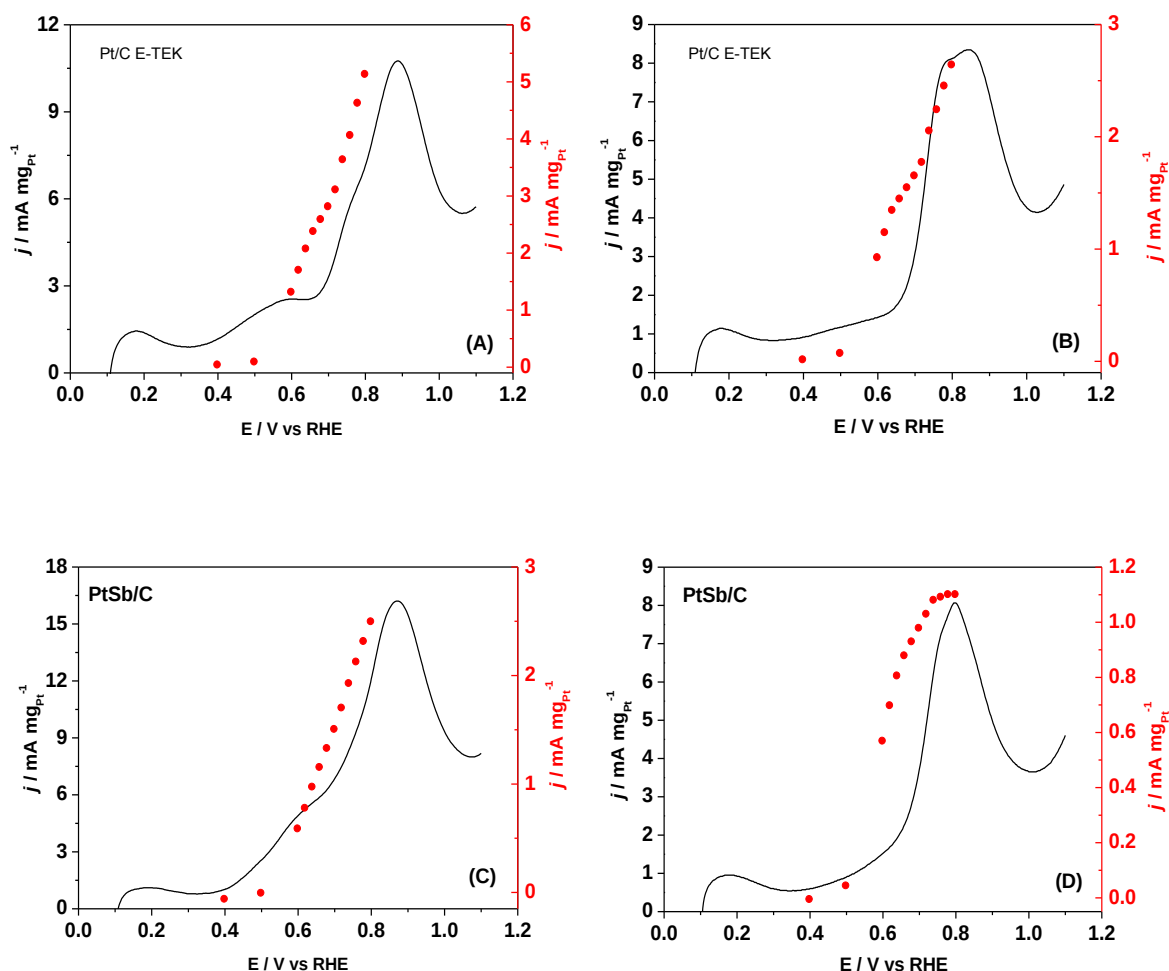


Figura 14: Gráfico comparativo entre a curva voltamétrica da varredura positiva (linha) e a densidade de corrente obtida na curva cronoamperométrica em 600s (ponto), em HClO_4 , para a oxidação de (A) etileno glicol, (B) glicerol, sobre Pt/C E-TEK; e (C) etileno glicol, (D) glicerol, sobre o PtSb/C. $T = 25^\circ\text{C}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de alcoóis e de eletrólito: $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

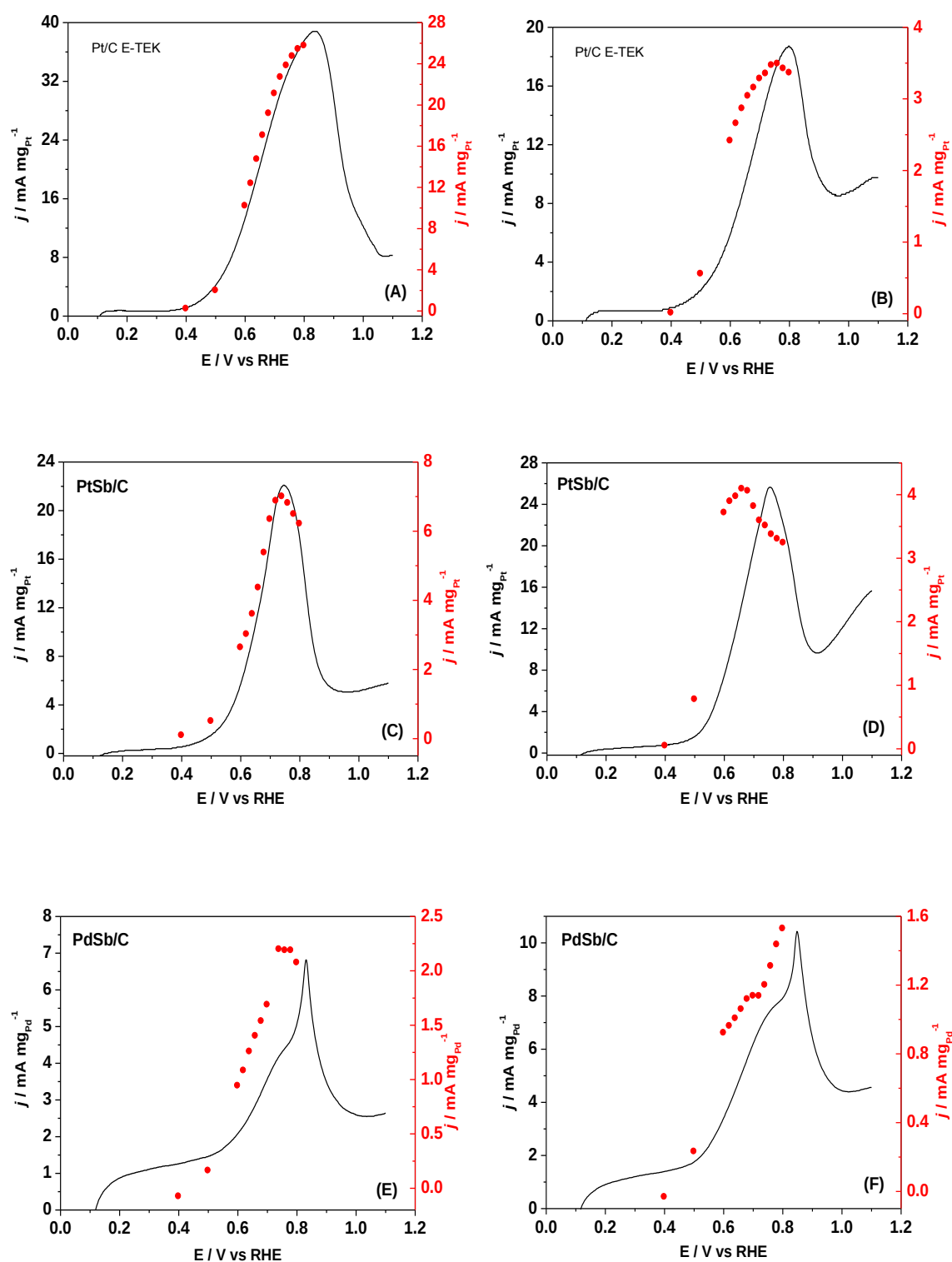


Figura 15: Gráfico comparativo entre a curva voltamétrica da varredura positiva (linha) e a densidade de corrente obtida na curva cronoamperométrica em 600s (ponto), em solução de NaOH, para a oxidação de (A) etileno glicol, (B) glicerol, sobre Pt/C E-TEK; (C) etileno glicol, (D) glicerol, sobre o PtSb/C; e (E) etileno glicol, (F) glicerol sobre o PdSb/C. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$. Concentração da solução de alcoóis e de eletrólito: $0,15\text{ mol L}^{-1}$.

Nos gráficos das Figuras 14 e 15 os perfis de densidade de corrente estacionária parecem acompanhar o comportamento das curvas da voltametria cíclica, nos potenciais aplicados. Nos voltamogramas cíclicos é observada a oxidação das espécies na superfície do eletrodo no instante em que se aplica o potencial, enquanto que nos cronoamperogramas observa-se em potencial constante, o transporte de massa e em seguida a transformação das espécies que chegam à superfície, durante certo período de tempo. A análise destes gráficos revela que os processos observados nas duas técnicas, apesar de diferentes, fornecem informações semelhantes em termos da posição do potencial de início de oxidação e da ordem em que os materiais apresentam os valores de densidade de corrente de pico, como por exemplo, para a oxidação do glicerol em meio alcalino, $\text{PtSb/C} > \text{Pt/C} > \text{PdSb/C}$; e a ordem dos valores de potencial de pico de oxidação: $\text{PtSb/C} < \text{Pt/C} < \text{PdSb/C}$. Com base nos gráficos é possível observar que o processo de oxidação dos alcoóis sobre a superfície dos materiais investigados só tem início a partir 0,4V. Na Figura 14b, os pontos dos cronoamperogramas indicam a formação de um pré-pico durante a oxidação do glicerol em meio ácido, sobre a superfície da Pt/C E-TEK, não observado na curva do voltamograma. No trabalho de Fernández e co-autores (2012) este pré-pico foi identificado como CO_2 formado a partir dos carbonos da posição 1 e 3 da molécula de glicerol. Na Figura 15f também foi observado um pré-pico sobre a superfície do material PdSb/C , tanto no perfil voltamétrico quanto pelos pontos dos cronoamperogramas. Este pré-pico formado na região de 0,6V a 0,7V, como discutido anteriormente, pode estar relacionado à oxidação do glicolaldeído (LEUNG e WEAVER, 1990). Nos gráficos das Figuras 14d, 15b, 15c, 15d e 15e foi possível determinar o potencial de pico de oxidação (E_p) pela análise dos pontos dos cronoamperogramas, visto que a densidade de corrente

máxima é registrada em potenciais mais negativos do que os registrados nos voltamogramas cíclicos. Em estado estacionário o material PtSb/C apresenta valores de E_p cerca de 100mV e 60mV mais negativos para a oxidação de glicerol, em meio alcalino e ácido, respectivamente. O material PdSb/C também apresenta redução de 100 mV no valor de E_p para a oxidação do etileno glicol, em relação ao valor obtido nos voltamogramas cíclicos. Este comportamento permite sugerir que a presença do metal Sb, na composição das nanopartículas intermetálicas, aumenta a característica oxofílica da superfície, facilitando a formação de espécies OH em potenciais mais negativos, que promovem a oxidação de intermediários da reação. O material PtSb/C exibiu melhor desempenho para a oxidação do glicerol, em meio alcalino, em condições estacionárias, que são condições próximas das empregadas em sistemas eletroquímicos aplicados. Segundo Peng e co-autores (2010), o Sb promove a adsorção numa configuração em que a ligação CH tem contato direto com sítios ativos de Pt inibindo a adsorção do oxigênio, cineticamente facilitando a oxidação completa da molécula. Os autores também relatam que a presença de Sb reduz a energia de adsorção do CO em Pt, ajudando a minimizar o efeito bloqueador do CO sobre estes sítios. O desempenho observado pelo material PtSb/C pode ser atribuído, a uma possível alteração na densidade eletrônica dos sítios de adsorção da superfície, na qual a adição de Sb sobre Pt causa um dipolo de superfície $[Sb]^{\delta+} - [Pt]^{\delta-}$ que contribui para a adsorção do CH via interação eletrostática (PENG et al., 2010), tornando-a mais aprimorada na adsorção das moléculas dos alcoóis e, como consequência, aumentando a velocidade do processo de oxidação global em comparação à Pt/C E-TEK.

5.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

5.6.1 Eletrodo PtSb/C em meio ácido

Na Figura 16 são apresentados os espectros de infravermelho *in situ* obtidos durante a eletrooxidação do etileno glicol e glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ sobre PtSb/C em solução ácida de HClO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ coletados no intervalo de 0,1 a 1,0V.

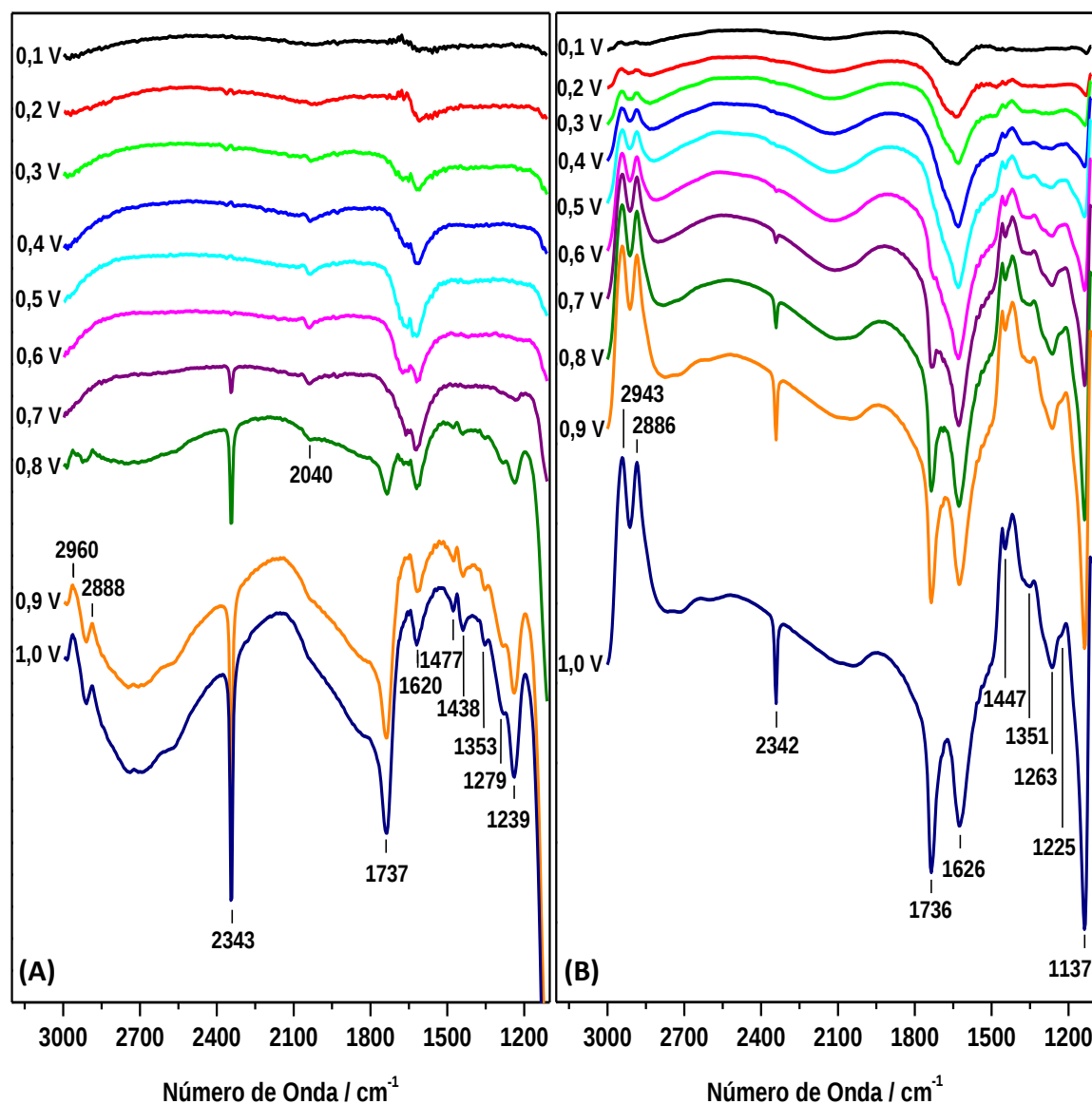


Figura 16: Espectros de FTIR *in situ* obtidos do material PtSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, em solução de HClO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais, a 25°C , 128 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a 0,05 V.

As bandas de absorção detectadas nos espectros mostram a presença de distintos produtos e espécies químicas intermediárias resultantes da oxidação do etileno glicol e glicerol. Nas Figuras 16a e 16b foram observadas bandas positivas, em 2960 e 2943 cm^{-1} e em 2888 e 2886 cm^{-1} , respectivamente; referentes ao estiramento simétrico e assimétrico (C-H) do grupo CH_2 (SÓCRATES, 1994, p.51). A presença de bandas positivas no espectro de infravermelho indica o consumo da espécie na camada fina (CAMARA e IWASITA, 2005). Estas bandas podem ser entendidas como adsorbatos do glicolaldeído e gliceraldeído, cujas moléculas possuem o (- CH_2) ligado a outro carbono, permitindo que estes modos de vibração sejam observados e também como o consumo dos alcoóis na camada fina (IWASITA e VIELSTICH, 1988). As bandas em 2343 e 2342 cm^{-1} são atribuídas à formação de CO_2 . A banda em 2040 cm^{-1} , visível apenas para a oxidação de etileno glicol (Figura 16a), indica a formação de monóxido de carbono covalentemente ligado ao átomo do metal (CO_{ad}) na forma linear (SÓCRATES, 1994, p.315). O aparecimento das bandas intensas em 1737 e 1736 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da carbonila (C=O) presente nos ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas (SÓCRATES, 1994, p.120, 124, 126). Em 1620 e 1626 cm^{-1} é possível observar bandas da deformação (H-O-H) em moléculas de água adsorvidas (BEDEN et al., 1990). As bandas na região de 1477 e 1447 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico (O-C-O) dos íons carboxilatos (SÓCRATES, 1994, p.316) formados pela oxidação parcial dos alcoóis. A presença de íons carboxilato (COO^-) pode estar associada à formação do glicolato (ácido glicólico), glioxalato (ácido glioxílico), oxalato (ácido oxálico) e formato (ácido fórmico); além de glicerato (ácido glicérico) e íons tartonato (ácido tartônico), que também podem ser formados para o caso da oxidação do glicerol. A banda em 1438 cm^{-1} , detectada somente na oxidação de

etileno glicol (Figura 16a), corresponde à combinação do estiramento (C-O) com a deformação (O-H) de ácidos carboxílicos dímeros, que normalmente existem nessa forma em soluções aquosas devido à forte ligação intermolecular das pontes de hidrogênio (SÓCRATES, 1994, p.127). As bandas em 1351 e 1353 cm^{-1} podem estar associadas à rotação (C-H) no plano de aldeídos alifáticos (SÓCRATES, 1994, p.124), possivelmente o glicolaldeído e gliceraldeído, intermediários na oxidação de etileno glicol e glicerol, respectivamente. Também a esta banda pode ser atribuído o estiramento simétrico do grupo carboxilato (COO^-) de íons formato (CHANG, HO e WEAVER, 1991), indicando que a via de oxidação completa à CO_2 pode passar pela etapa de formação de ácido fórmico. Além da possibilidade de formação de aldeídos e íons formatos, trabalhos publicados na literatura (SIMÕES, BARANTON E COUTANCEAU, 2010 e JEFFERY e CAMARA, 2011) atribuem à banda em 1350 cm^{-1} a formação de íons hidróxi-piruvato na oxidação do glicerol em meio alcalino. A detecção desta banda no espectro de oxidação de etileno glicol e a falta das bandas em 1335 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} , correspondentes a 1,3-dihidróxi-2-propanona e ao glicerato, respectivamente, tornam menos provável a formação destes íons em meio ácido. As bandas observadas em 1279 e 1239 cm^{-1} para a oxidação de etileno glicol, e em 1263 e 1225 cm^{-1} para o glicerol, correspondem ao estiramento (C-O) de ácido carboxílico dímero (SÓCRATES, 1994, p.127). Segundo Dailey, Shin e Korzeniewski (1998) o ácido glicólico e o ácido oxálico são possíveis produtos da oxidação parcial de etileno glicol. O ácido oxálico parece ser um dos produtos da oxidação de etileno glicol devido à presença da banda em 1239 cm^{-1} atribuída ao estiramento (C-OH) deste ácido carboxílico específico (LEUNG e WEAVER, 1990; CABANISS, et al., 1998). As bandas de ácido carboxílico observadas durante a oxidação do glicerol podem estar relacionadas com a formação do ácido glicérico (MARTINS, GIZ e

CAMARA, 2011). No espectro da oxidação de glicerol (Figura 16b) foi observada uma banda intensa em 1137 cm^{-1} , atribuída à provável sobreposição do estiramento (C-O) de alcoóis (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011) com o estiramento (Cl-O) dos íons percloratos presentes no eletrólito (SÓCRATES, 1994, p 287). Na Tabela 06 estão listadas as bandas detectadas nos espectros durante a oxidação dos alcoóis, sobre a superfície do PtSb/C e PdSb/C, em meio alcalino e ácido. Símbolos foram utilizados para indicar os seguintes modos vibracionais: ν – estiramento; ν_a – estiramento assimétrico; ν_s – estiramento simétrico e δ - deformação angular.

Tabela 06: Atribuição das frequências para as bandas observadas nos espectros de oxidação do etileno glicol e glicerol.

Bandas (cm ⁻¹)						Atribuições
PtSb/HClO ₄		PtSb/NaOH		PdSb/NaOH		
Etileno Glicol	Glicerol	Etileno Glicol	Glicerol	Etileno Glicol	Glicerol	
2960,2888	2943,2886					v _s e v _a (C-H) de CH ₂
2343	2342					v _a (C=O) de CO ₂
2040						CO _{ad} linear
1737	1736					v(C=O) de Ácido Carboxílicos, Aldeídos e Cetonas
		1650	1642	1670	1662,1641	δ(H-O-H) de H ₂ O
1620	1626	1620				v _s (OH) de H ₂ O _{ad}
		1581	1587	1587		v _a (COO ⁻) de íons Formato, Glicolato e Glioxalato v _a (C-O) de Glioxal
1477	1447					v _s (O-C-O) íons Carboxilatos
1438						v(C-O) + δ(O-H) de Ácido Carboxílico dímero
		1411				CO ₃ ²⁻ v _s (COO ⁻) de íons Glicolato
			1390			CO ₃ ²⁻
			1385			v _s (COO ⁻) de íons Glicerato e Formato
1353	1351		1351			rotação no plano (C-H) de Aldeído; v _s (COO ⁻) de íons Formato e Hidróxi-piruvato
		1326				v _s (COO ⁻) de íons Glicolato e Oxalato
1279	1263					v(C-O) de Ácido Carboxílico dímero
1239		1234	1235		1238	v _s (C-O) de Ácido Carboxílico dímero; v(C-O) de íons Glicolato
	1225			1224		v(C-O) de Ácido Carboxílico dímero
	1137				1114	v(C-O) de álcool v(Cl-O) de íons Perclorato
			1108			Outros modos vibracionais de Glicolaldeído e Glioxalato
		1077	1080	1087		
			1040	1047	1050	v(C-O) de álcool Outros modos vibracionais de Glicolaldeído

Na eletrooxidação de etileno glicol sobre a superfície do eletrodo PtSb/C em meio ácido, a formação de CO_2 não parece estar exclusivamente relacionada à prévia adsorção de CO, que ocorre a partir de 0,3V. Com a formação de CO adsorvido linearmente, fica evidenciada que a quebra da ligação C-C ocorre a baixos potenciais. Porém, a conversão a CO_2 só foi observada com a aplicação de mais energia, em potenciais a partir de 0,6V. Considerando que a banda na região de 1350 cm^{-1} pertença ao íon formato (Figura 16a e 16b), é possível sugerir que a oxidação do etileno glicol à CO_2 ocorra, em parte, via ácido fórmico (íons formato).

As bandas em 1438 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} e 1239 cm^{-1} , relacionadas à formação dos ácidos carboxílicos na eletrooxidação do etileno glicol (Figura 16a), são perceptíveis a partir do potencial 0,8V e coincidem com o aparecimento da banda em 1737 cm^{-1} , sugerindo que a intensidade desta banda pode ser associada, em grande parte, aos ácidos carboxílicos. O mais provável é que os ácidos carboxílicos formados sejam provenientes da adsorção e posterior oxidação do glicolaldeído, originado a partir da eletrooxidação parcial do etileno glicol (TRASATTI e FORMARO, 1968). A eletrooxidação de glicolaldeído pode, via oxidação completa, produzir CO_2 e vários outros produtos provenientes da oxidação parcial. Segundo Shibata, Furuya e Watanabe (1993) que estudaram a superfície de eletrodos de platina modificados com ad-átomos de Sb, a adição de Sb à Pt suprime a formação de glioxal, ácido glioxílico e ácido oxálico durante a eletrooxidação do glicolaldeído, e por outro lado, aumenta significativamente a formação de ácido glicólico (SHIBATA e FURUYA, 1994). Sugere-se então que o ácido glicólico é provavelmente o principal produto formado na oxidação do glicolaldeído. A formação de CO_2 via oxidação do ácido glicólico, explicaria o aumento da intensidade da banda de CO_2

com o concomitante surgimento da banda em $1279\text{-}1239\text{ cm}^{-1}$, característica dos ácidos carboxílicos.

Na eletrooxidação do glicerol (Figura 16b), a banda em 1447 cm^{-1} atribuída aos íons carboxilatos foi observada a partir de 0,2V. Isto sugere que possivelmente o íon glicerato seja formado a baixos potenciais. Se as bandas positivas, observadas em $2943\text{ e }2886\text{ cm}^{-1}$, forem consideradas como adsorbatos de aldeídos, pode-se sugerir a conversão do gliceraldeído em íons glicerato ocorrendo também a partir de 0,2V. A partir do potencial 0,4V, são observadas bandas atribuídas aos ácidos carboxílicos, na região de $1330\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$, sugerindo que os íons glicerato estão sendo convertidos a ácido glicérico, com base no trabalho de Kown e Koper (2010) e Martins, Giz e Camara (2011). No trabalho de Gomes e Tremiliosi-Filho (2011), os autores assumem para as bandas na região de $1330\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$, a formação de ácido tartônico, ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido fórmico, como principais candidatos a oxidação parcial do glicerol. Neste trabalho, além da presença de ácido glicérico relatada no trabalho de Kown e Koper (2010) e Martins, Giz e Camara (2011); é levada em consideração a possível formação de ácido tartônico, ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido fórmico em concordância com o trabalho de Gomes e Tremiliosi-Filho (2011). Foi observado por meio de comparação com os espectros padrão das substâncias puras, consultados na biblioteca de espectros HR Aldrich FT-IR Collection Ed. I, que estes ácidos carboxílicos apresentam bandas correspondentes às bandas observadas nos espectros obtidos durante a oxidação do glicerol.

A produção de CO_2 na eletrooxidação do glicerol foi observada a partir de 0,6V. Segundo Leung e Weaver (1990), esta produção é favorecida pela presença do grupo OH, nas posições 1,2 e 2,3, que promovem a quebra da ligação

C-C. Então é possível que a formação do CO_2 ocorra via a oxidação de íons formato (JEFFERY e CAMARA, 2010), cuja banda é detectada na região de 1370 cm^{-1} a partir de 0,4V (CHANG, HO e WEAVER, 1991). Bandas relacionadas ao CO adsorvido não foram detectadas nos espectros da Figura 16b. Contudo, neste trabalho considera-se que a formação de CO_2 também possa ocorrer via CO_{ad} , por dois motivos. Primeiro, a região em 2040 cm^{-1} , nos espectros da Figura 16b, está “abaulada” e possivelmente poderia encobrir bandas de pequena intensidade de CO_{ad} ; em segundo lugar, o CO_{ad} formado poderia estar sendo rapidamente convertido a CO_2 não sendo possível a detecção da banda.

A partir dos espectros de infravermelho *in situ*, com a integração das bandas características de cada grupo funcional, foi possível obter informações que permitem comparar as intensidades de bandas obtidas no mesmo espectro e assim, estimar a incidência das espécies resultantes da eletrooxidação do etileno glicol e glicerol. Nos espectros coletados (Figura 16a e 16b) não foi possível selecionar uma banda que representasse unicamente a presença de aldeídos; por este motivo a formação de CO_2 é comparada somente com a formação de CO_{ad} e de ácidos carboxílicos. Para calcular a intensidade das bandas de ácidos carboxílicos foram utilizadas aquelas na região de $1330\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$. As intensidades foram obtidas por meio do cálculo das áreas dos picos utilizando ferramentas do software OMNIC 7.2, e normalizadas assumindo-se 10 u.a. para a área da banda de maior intensidade. As intensidades de absorção características do CO_{ad} linearmente, CO_2 e ácidos carboxílicos estão apresentadas no gráfico da Figura 17.

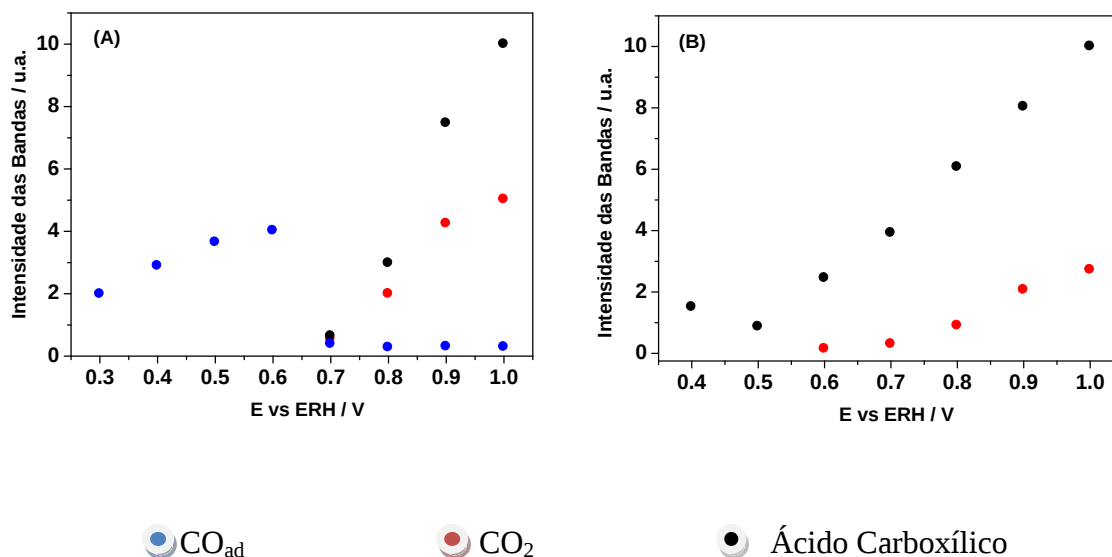


Figura 17: Gráfico representativo das intensidades das bandas obtidas no espectro de infravermelho para o material PtSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol 0,15 mol L⁻¹ e (B) glicerol 0,15 mol L⁻¹, em solução de HClO₄ 0,15 mol L⁻¹ para diferentes potenciais.

De posse destas informações, é possível verificar que a formação dos ácidos carboxílicos responde pela principal rota de oxidação, tanto para etileno glicol quanto para glicerol. No caso do etileno glicol, há predominância na formação de CO_{ad} até o potencial de 0,6V, e, a partir deste potencial, a formação de CO₂ é detectada. A formação de CO₂ foi observada com a concomitante diminuição na intensidade de CO_{ad}, sugerindo que a formação de CO₂ ocorre via CO_{ad}. Na Figura 17b, a formação de ácidos carboxílicos inicia em potenciais menos positivos do que observado para o etileno glicol, sendo verificada a partir de 0,4V. Foi possível constatar que a formação de CO₂ é detectável a partir 0,6V, mas os valores obtidos de intensidade da banda de CO₂ foram menores que os valores observados para a formação dos ácidos carboxílicos nos potenciais analisados. Isto demonstra que a rota preferencial de eletrooxidação do etileno glicol e do glicerol, sobre a superfície do PtSb/C em meio ácido, não ocorre na direção de formação de CO₂.

Com base na análise das bandas coletadas nos espectros de infravermelho para a eletrooxidação do etileno glicol e glicerol (Figura 16a e 16b), foram propostos mecanismos de reação, apresentados na Figura 18, considerando as possíveis rotas de oxidação dos alcoóis.

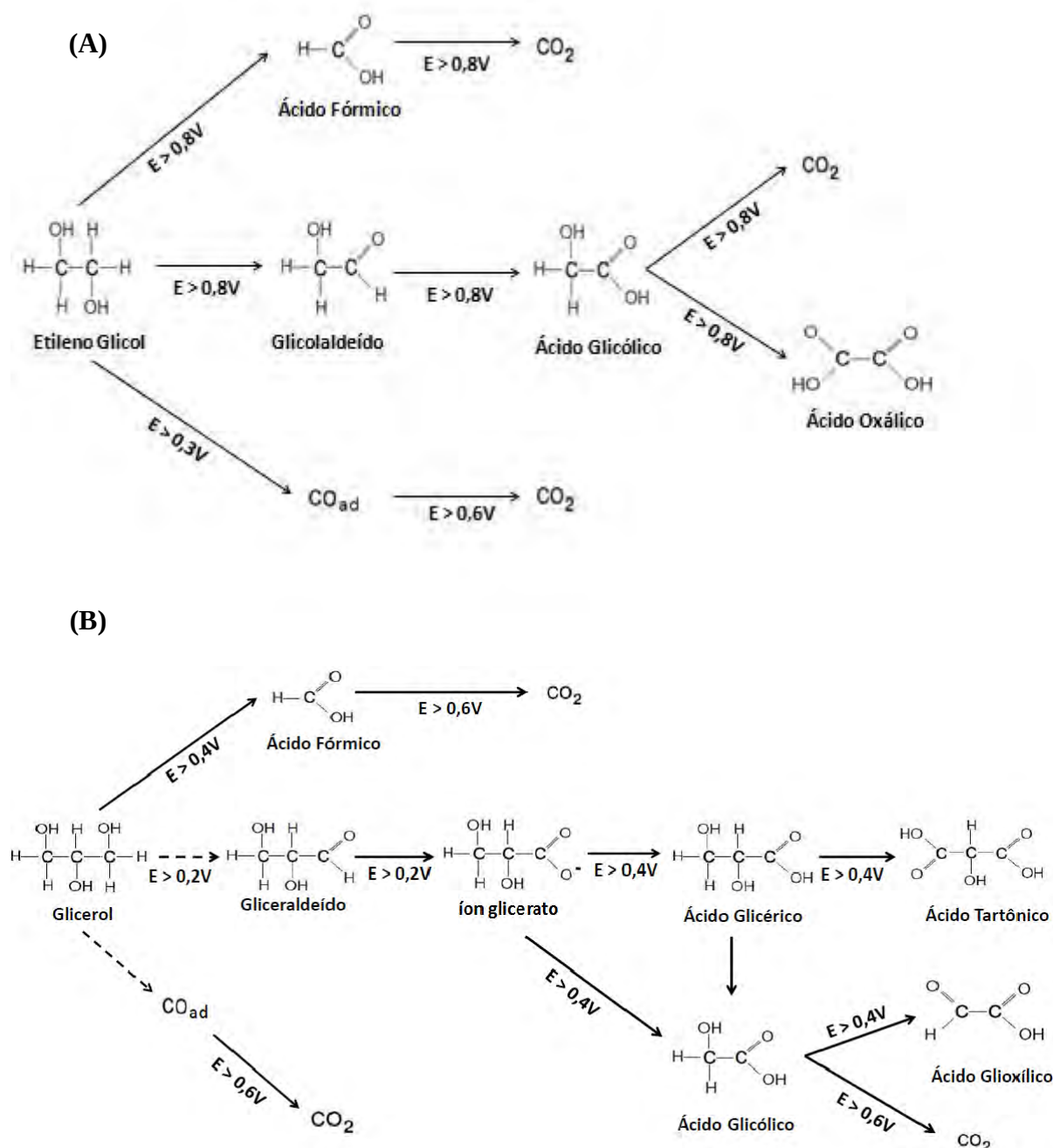


Figura 18: Esquema do mecanismo de reação proposto para (A) eletrooxidação do etileno glicol e (B) glicerol sobre a superfície do material PtSb/C em meio ácido. A linha tracejada corresponde a possíveis caminhos da reação.

Na Figura 16a, a formação de CO observada, no potencial de 0,3V, para a eletrooxidação do etileno glicol, coincide com a região de potencial em que foi observado o aumento da densidade de corrente anódica no voltamograma do PtSb/C da Figura 12a. Isto sugere que o pré-pico observado no voltamograma seja decorrente do início da adsorção dissociativa do etileno glicol. Os picos de corrente anódica observados na região de 0,9V durante a varredura positiva, no voltamograma do PtSb/C (Figura 12a), representam principalmente a oxidação de espécies carboxiladas, além de espécies aldeídicas que possivelmente resultam na formação de ácido glicólico, ácido fórmico e ácido oxálico, e, em menor parte, CO₂. Na varredura negativa, nos picos de corrente anódica observados em 0,8V e 0,65V, ocorre a oxidação dos íons carboxilatos, como o formato, o glicolato e o oxalato, parcialmente oxidados.

Na oxidação do glicerol, a formação de CO₂ juntamente com a possível formação e a sucessiva oxidação de espécies, como o gliceraldeído e principalmente as carboxiladas como o ácido glicérico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido tartônico; são propostos como responsáveis pela formação do pico de corrente anódica em 0,8V, observado na varredura positiva, no voltamograma do PtSb/C da Figura 12b. Neste perfil voltamétrico também foram observados picos de corrente anódica na região de 0,75V e 0,6V, durante a varredura negativa. À estes picos podem ser atribuídas as oxidações dos resíduos carboxilados como o formato, o glicerato, o glicolato, o glioxalato e os íons tartonato, parcialmente oxidados.

5.6.2 Eletrodo de PtSb/C em meio alcalino

Na Figura 19 são apresentados os espectros de infravermelho *in situ* obtidos durante a eletrooxidação do etileno glicol e glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ sobre PtSb/C em solução básica de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ coletados no intervalo de 0,1 a 1,0V.

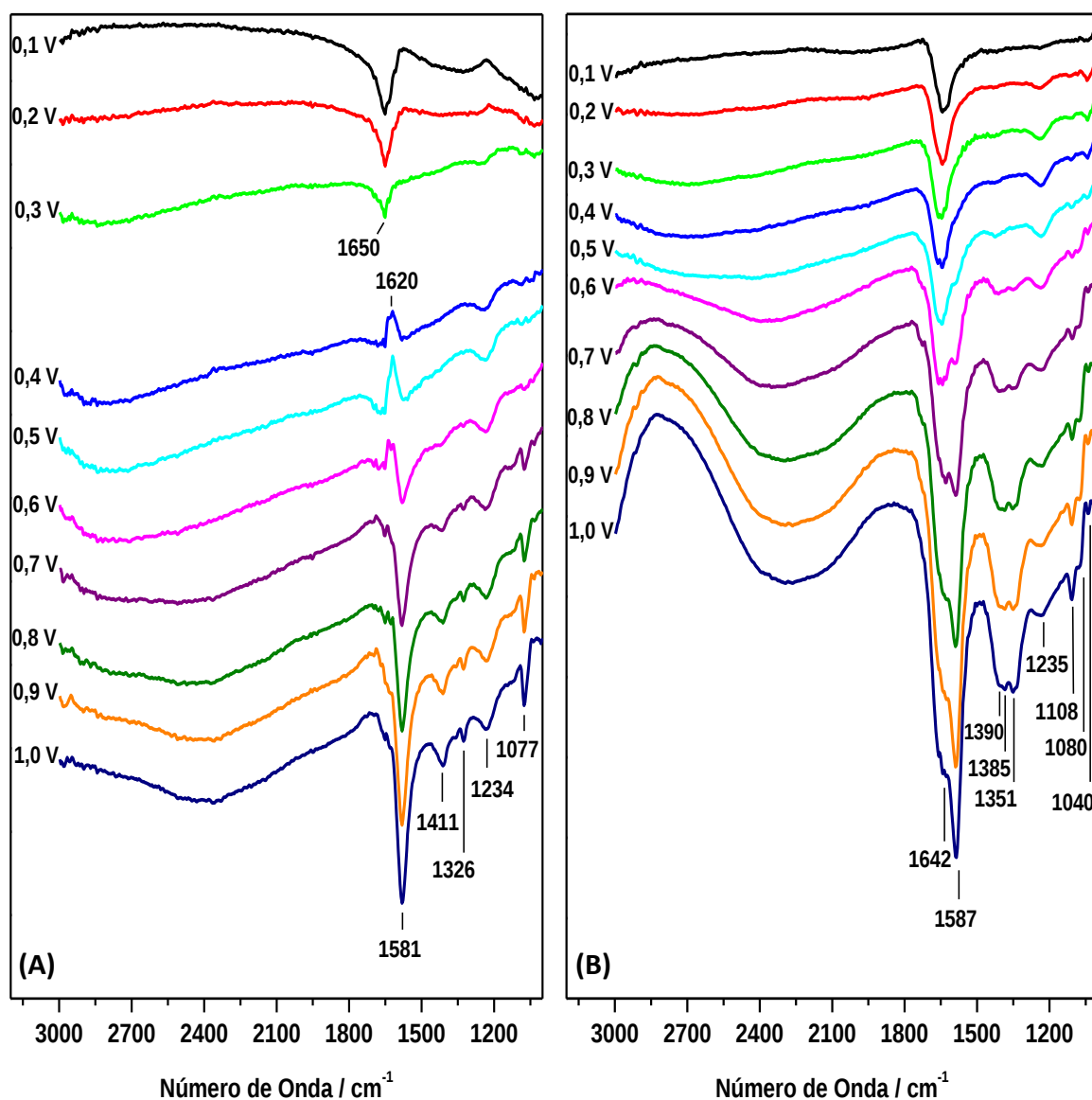


Figura 19: Espectros de FTIR *in situ* obtidos do material PtSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, em solução de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais, a 25°C , 128 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a 0,05 V.

Nos espectros apresentados na Figura 19 foram observadas bandas relacionadas à deformação angular (H-O-H) da molécula de H_2O em 1650 cm^{-1} e em 1642 cm^{-1} , para a oxidação do etileno glicol e glicerol, respectivamente (SÓCRATES, 1994, p.5). Bandas próximas a 1650 cm^{-1} também podem ser atribuídas ao estiramento (C=O) de glicolaldeído e glioxal (LEUNG e WEAVER, 1990), e ao estiramento assimétrico (OCO) de outras espécies contendo o grupo carbonila, como por exemplo, íons formato adsorvidos (BEDEN et al., 1990). Porém, para que fosse comprovada a presença destas espécies pela análise desta banda, seria necessário realizar os experimentos com água deuterada para que não houvesse sobreposição das bandas de H_2O , presentes na solução da camada fina. A banda positiva em 1620 cm^{-1} , observada no espectro do etileno glicol, é atribuída à deformação (H-O-H) em moléculas de $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ (BEDEN et al., 1990). As bandas observadas em 1587 cm^{-1} e 1581 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico do (COO^-) ou do (C-O) de glioxal, íons formato, glicolato e glioxalato, segundo Chang, Ho e Weaver (1991), e apenas glicolato no trabalho de Christensen e Hamnett (1989). No espectro de oxidação do etileno glicol (Figura 19a), foi observada uma banda em 1411 cm^{-1} atribuída à formação de carbonato (CO_3^{2-}) (CHRISTENSEN e HAMNETT, 1989), esta banda também pode estar associada ao estiramento simétrico (COO^-) do glicolato (CHANG, HO e WEAVER, 1991). Na oxidação do glicerol (Figura 19b), a formação de carbonato (CO_3^{2-}) é evidenciada pela presença da banda em 1390 cm^{-1} . Porém, tanto a banda em 1411 cm^{-1} quanto à banda em 1390 cm^{-1} , estão abrangidas pela região de $1460\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$, que compreende além da formação de carbonato e íons glicolato, também a formação de íons glicerato, pois a banda em 1385 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do (COO^-) de íons glicerato (SIMÕES, BARANTON E COUTANCEAU, 2010) e ao estiramento simétrico do

(COO⁻) de íons formato (CHANG, HO e WEAVER, 1991). No espectro de oxidação do glicerol, a banda observada em 1351 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico (COO⁻) de íons formato (CHANG, HO e WEAVER, 1991) e também parece estar associada à formação de íons hidróxi piruvato (ácido hidróxi-pirúvico) via oxidação de íons glicerato (SIMÕES, BARANTON E COUTANCEAU, 2010 e JEFFERY e CAMARA, 2011). A banda em 1326 cm⁻¹, observada na oxidação de etileno glicol, é atribuída ao estiramento simétrico (COO⁻) de íons glicolato no trabalho de Chang, Ho e Weaver (1991). Por outro lado, com base no trabalho de Demarconnay e co-autores (2007), a banda também pode ser atribuída à presença de íons oxalato. As bandas na região de 1235 cm⁻¹ e 1234 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (C-O) de ácidos carboxílicos (SÓCRATES, 1994, p.127), e ao estiramento (C-O) de íons glicolato (DEMARCONNAY et al., 2007), formados pela oxidação parcial dos alcoóis. O ácido glicólico é provavelmente o principal produto da oxidação parcial do etileno glicol, sendo possivelmente responsável pelo aparecimento da banda em 1234 cm⁻¹, visto que bandas atribuídas aos íons glicolato foram observadas em outras três regiões do espectro: 1581 cm⁻¹, 1411 cm⁻¹ e 1326 cm⁻¹. No trabalho de Shibata, Furuya e Watanabe (1993) foi verificado que a adição de Sb à superfície de Pt favorece a formação de ácido glicólico, corroborando para a idéia de que o ácido glicólico seja a espécie detectada na banda em 1234 cm⁻¹. Por outro lado, não pode ser descartada a formação de ácido oxálico na oxidação de ambos os alcoóis, pois a presença da banda na região de 1235 cm⁻¹ tem sido atribuída ao estiramento (C-OH) do ácido oxálico (LEUNG e WEAVER, 1990; CABANISS, et al., 1998). No espectro obtido na oxidação de glicerol, é provável que a banda de ácido carboxílico observada em 1235 cm⁻¹ esteja relacionada à formação do ácido glicérico (MARTINS, GIZ e CAMARA, 2011; KOWN e KOPER, 2010), tendo

sido observada a formação de íons glicerato em 1385 cm^{-1} . A banda observada em 1108 cm^{-1} , no espectro de oxidação do glicerol, pode ser atribuída à formação de glicolaldeído (LEUNG e WEAVER, 1990), íons glioxalato (CHANG, HO e WEAVER, 1991). As bandas visíveis na região de 1080 cm^{-1} e 1077 cm^{-1} , em ambos os espectros, correspondem à formação de íon glicolato (CHRISTENSEN e HAMNETT, 1989; CHANG, HO e WEAVER, 1991; JEFERRY e CAMARA, 2010). No espectro de oxidação do glicerol, a banda observada em 1040 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de glicolaldeído (LEUNG e WEAVER, 1990), e ao estiramento C-O do glicerol (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011). Um resumo das bandas detectadas foi anteriormente apresentado na Tabela 06.

Na Figura 19 não foi observada uma banda de absorção característica do CO_2 e do CO_{ad} , para ambos os alcoóis. Segundo, Zeffery e Camara (2011), a formação de CO_2 em meio alcalino só ocorre se o consumo de espécies OH^- for tão grande que leve ao esgotamento desta espécie na camada fina. Logo, o carbonato (CO_3^{2-}) não poderia mais ser formado por falta de OH^- , durante o experimento de espectroscopia de infravermelho, e a molécula de glicerol e/ou seus respectivos fragmentos poderiam reagir com a água, formando CO_2 . No caso da eletrooxidação do etileno glicol a formação de carbonato pôde ser confirmada pela presença da banda de em 1411 cm^{-1} , mas a produção desta espécie parece não ser a rota principal de oxidação, devido à ausência das bandas de CO_2 que indicam uma intensa formação do CO_3^{2-} .

Nos espectros referentes à oxidação do etileno glicol (Figura 19a), ácidos carboxílicos e íons glicolato são detectáveis a partir de 0,4V, pela banda na região de 1235 cm^{-1} . Em 0,5V inicia a formação da banda localizada na região de 1580 cm^{-1} , referente à presença de glioxal, formato, glicolato e glioxalato, e, em 0,6V

a intensidade desta banda já é bastante significativa. Ainda em 0,6V é possível observar as bandas, nas regiões de 1411 cm^{-1} e 1077 cm^{-1} , atribuídas ao carbonato e aos íons glicolato, respectivamente; e, em 1326 cm^{-1} a banda que corresponde à formação de íons oxalato e glicolato.

A intensidade das bandas de carbonato, ácidos carboxílico, glioxal e dos íons: glicolato, glioxalato, formato e oxalato; não foi calculada devido à possível presença de íons glicolato em todas as bandas detectadas. Contudo, as informações coletadas indicam que o ácido glicólico é o principal produto da eletrooxidação do etileno glicol em eletrodos de PtSb/C, em meio alcalino.

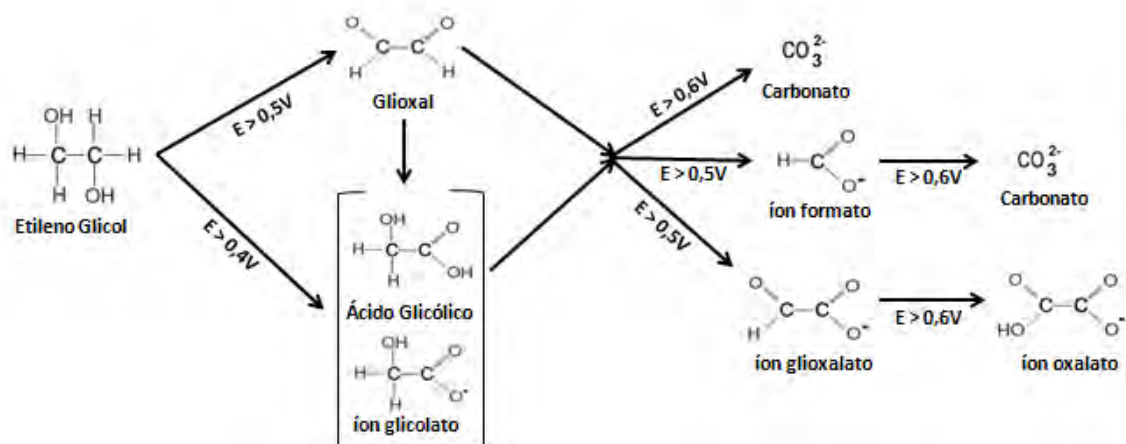
Nos espectros referentes à oxidação do glicerol (Figura 19b) foi observada a formação de ácido carboxílico e/ou glicolato, a partir de 0,2V, com o aparecimento da banda em 1235 cm^{-1} . A possível presença de íons glicolato indica que a quebra da ligação C-C da molécula de glicerol, sobre a superfície do PtSb/C, ocorre em potenciais bastante baixos. Ainda em 0,2V, é observada a banda em 1040 cm^{-1} atribuída ao glicolaldeído e às moléculas de glicerol. Esta banda, a partir de 0,6V, tende a assumir um aspecto de banda positiva sugerindo que o consumo do glicerol da camada fina está se sobrepondo a formação do glicolaldeído. A partir de 0,4V é possível observar a banda em 1108 cm^{-1} atribuída ao glicolaldeído e íons glioxalato. Da mesma forma que observado no espectro de oxidação do etileno glicol, para a oxidação do glicerol também inicia em 0,5V, a formação da banda localizada na região de 1580 cm^{-1} , referente à presença de glioxal, formato, glicolato e glioxalato. Também a partir de 0,5V, é possível visualizar a banda, na região de 1400 cm^{-1} , referente à formação de glicolato, glicerato e carbonato. A banda atribuída aos íons hidróxi-piruvato e formato, foi observada a partir de 0,6V, na

região de 1350 cm^{-1} . Ainda em 0,6V, a presença de íons glicolato foi observada com a manifestação da banda na região de 1080 cm^{-1} .

Não foi possível a construção de um gráfico comparativo das intensidades das bandas das espécies envolvidas nas rotas de eletrooxidação do glicerol, visto que três regiões do espectro: $1770\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, $1470\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ e $1130\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$; apresentam bandas sobrepostas que dificultam a integração de suas áreas. Porém, é possível observar que a banda em 1235 cm^{-1} , correspondente aos ácidos carboxílicos e/ou íons glicolato, apresenta maior intensidade na faixa de potencial de 0,4V a 0,6V, passando a diminuir gradativamente a intensidade com o aumento de potencial. A banda em 1040 cm^{-1} , relativa à glicolaldeído apresenta valores de maior intensidade na faixa de potencial de 0,2V a 0,4V, e depois também decai, atingindo o valor mínimo em 0,7V com a sobreposição da banda positiva na mesma região referente ao consumo de glicerol. A banda em 1108 cm^{-1} , atribuída à formação de glicolaldeído e íons glioxalato, tem a intensidade aumentada com o acréscimo de potencial, sendo o maior incremento observado de 0,8V para 0,9V.

A partir da análise das bandas coletadas nos espectros de infravermelho para a eletrooxidação do etileno glicol e glicerol (Figura 19a e 19b), foram propostos mecanismos de reação, apresentados na Figura 20, considerando as possíveis rotas de oxidação dos alcoóis sobre a superfície do eletrodo de PtSb/C, em meio alcalino.

(A)



(B)

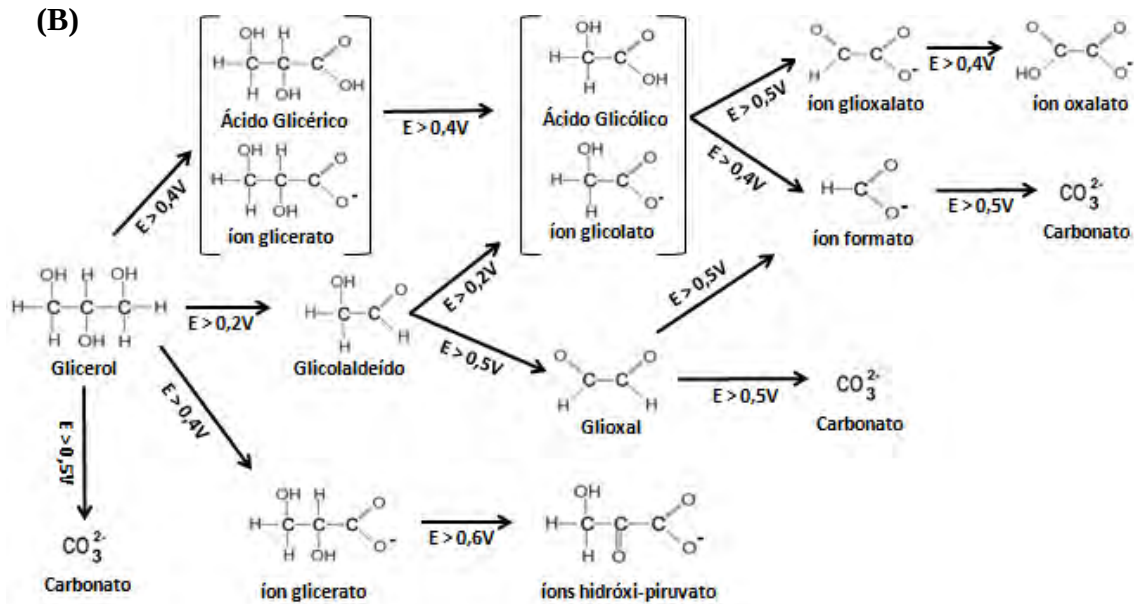
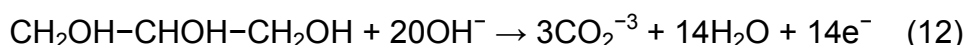


Figura 20: Esquema do mecanismo de reação proposto para (A) eletrooxidação do etileno glicol e (B) glicerol sobre a superfície do material PtSb/C em meio alcalino.

O mecanismo de reação proposto sugere que o início da ascensão da curva de densidade de corrente no voltamograma (Figura 12c), em aproximadamente 0,45V, seja fruto da oxidação do etileno glicol gerando ácido glicólico e íons glicolato, que antecedem a formação de um pico largo de forte intensidade à custa da oxidação do etileno glicol a glioxal, ácido glicólico, íons glicolato, e a sucessiva oxidação destas espécies, gerando íons formato e glioxalato, que na seqüência podem gerar íons oxalato.

Nos espectros de infravermelho, durante a oxidação do glicerol, foi observado que o eletrodo PtSb/C promove a adsorção dissociativa da molécula do álcool, uma vez que ocorre a quebra da ligação C-C, e glicolaldeído é formado na região de hidrogênio. Contudo, uma parte das moléculas de glicerol permanece com a cadeia carbônica intacta, pois íons glicerato foram detectados em 0,4V e mantiveram a intensidade até o potencial mais positivo investigado, 1,0V. Isto indica que é válida a rota de oxidação do glicerol a carbonato e/ou a íons oxalato, via formação de íons glicerato. Outra rota possível é a formação de carbonato via glioxal, visto que bandas relativas à presença destas espécies são formadas no mesmo potencial de 0,5V. E é exatamente a partir deste potencial, que ocorre a ignição da curva de densidade de corrente observada no voltamograma (Figura 12d), provavelmente devido à alta energia liberada na formação de carbonato, uma vez que, teoricamente, a oxidação de uma molécula de glicerol a carbonato, em meio alcalino, forneceria 14 elétrons, segundo demonstrado na equação:



Além de carbonato e ácido oxálico como produtos finais da oxidação do glicerol, uma terceira possibilidade é o ácido hidróxi-pirúvico, cuja formação contribui

igualmente para que a curva de densidade de corrente, apresentada no voltamograma da Figura 12d, tenha maiores valores do que observado para a Pt/C E-TEK sob as mesmas condições.

Com as informações coletadas é possível realizar uma análise comparativa dos mecanismos de reação propostos para a oxidação do etileno glicol e glicerol nos diferentes meios, pois diferentes intermediários e produtos finais da reação foram formados de acordo com o eletrólito em que ocorreu a oxidação. Para a eletrooxidação do etileno glicol, em solução de HClO_4 , os produtos finais formados foram CO_2 , o ácido oxálico e principalmente o ácido glicólico. A reação apresentou como intermediários e subprodutos o CO_{ad} , o ácido fórmico e o glicolaldeído. Segundo Bianchini e Shen (2009), estudos que tratam da reação de oxidação de etileno glicol, mostram que CO_{ad} e CO_2 são formados sobre a platina, bem como ácidos carboxílicos, tais como ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido oxálico, sendo que geralmente os autores têm dificuldade em distinguir um do outro (HAHN et al., 1987; WIELAND et al., 1996; DAILEY, SHIN e KORZENIEWSKI, 1998 e CHRISTENSEN e HAMNETT, 1989). Em solução de NaOH , durante a eletrooxidação do etileno glicol, foi observada a formação de glioxal, íons formato, glicolato, glioxalato e oxalato; sendo o ácido glicólico o principal produto formado desta reação. Traçando um paralelo entre os dois mecanismos, observa-se que em meio alcalino a quebra da ligação C-C parece ocorrer só a partir de 0,5V com a possibilidade de formação de íons formato. Isto significa que em meio alcalino não houve a adsorção dissociativa da molécula de etileno glicol sobre a superfície de PtSb/C, a baixos potenciais, como foi observado em meio ácido. Ao contrário do observado no trabalho de Hahn e co-autores (1987), que mostra que a adsorção do etileno glicol sobre a platina é dissociativa a qualquer pH com a formação de CO_{ad} .

Nos dois meios investigados, o principal produto da eletrooxidação do etileno glicol é o ácido glicólico, indicando que a oxidação completa da molécula com a formação de CO_2 ou de carbonato, não é a principal rota de reação seguida sobre a superfície do PtSb/C. No trabalho de Christensen e Hamnett (1989), foi estudada a eletrooxidação do etileno glicol sobre a superfície de platina. Em meio ácido, os autores relatam a formação de ácido glicólico e CO_2 , como principais produtos e CO_{ad} como intermediário da reação, e, em meio alcalino, os principais produtos detectados foram os íons glicolato, oxalato e o carbonato. Os autores descrevem o mecanismo com oxalato produzido a partir do glicolato dessorvido, e o carbonato formado diretamente a partir da molécula de etileno glicol adsorvida na superfície de platina pelos dois carbonos. Neste trabalho, assumimos que sobre a superfície do PtSb/C a produção de carbonato, durante a eletrooxidação do etileno glicol, envolve sucessivas etapas de oxidação de intermediários, como o glioxal, glicolato, glioxalato e formato, de acordo com o proposto para a superfície de platina no trabalho de Chang, Ho e Weaver (1991); e, Demarconnay e co-autores (2007).

O mecanismo proposto neste trabalho para a oxidação do glicerol, sobre a superfície de PtSb/C, em meio ácido, é mais complexo devido à cadeia carbônica permanecer ainda intacta em 0,4V, com a formação de intermediários como o gliceraldeído e o ácido glicérico, além do ácido tartônico como produto final. Uma concorrência entre os caminhos reacionais foi estabelecida a partir de 0,4V com a quebra da ligação C-C e a formação de ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido fórmico. A formação de CO_2 também foi proposta no mecanismo, admitindo o CO_{ad} como intermediário desta rota de reação. Comparando os mecanismos de oxidação do glicerol, sobre a superfície do PtSb/C, em meio ácido e alcalino, (Figuras 18b e 20b) observa-se que a quebra da ligação C-C ocorre em potenciais 200 mV mais

negativos, em meio alcalino, formando carbonato em potenciais mais negativos do que foi observada a formação de CO_2 . Isto demonstra que o PtSb/C é mais ativo na oxidação do glicerol em meio alcalino. Gomes e Tremiliosi-Filho (2011) também propõem maior atividade da Pt em meio alcalino para a oxidação do glicerol, e descrevem como produtos da reação, em ambos os meios, CO_2 e ácidos carboxílicos. A formação de CO_2 em meio alcalino, durante a oxidação do glicerol sobre platina, também foi evidenciada no trabalho de Fernández e co-autores (2012). O material PtSb/C, em meio alcalino, além de facilitar o rompimento da ligação C-C, apresenta uma rota adicional de reação com a formação de íons hidróxi piruvato. A formação destes produtos foi observada no trabalho de Simões, Baranton e Coutanceau (2010) e Zeffery e Camara (2010) para a oxidação do glicerol, em meio alcalino, sobre a superfície de ouro. Este estudo demonstra que o mecanismo de eletrooxidação do glicerol, em meio alcalino, sobre a superfície do PtSb/C diverge do mecanismo descrito para a Pt (FERNÁNDEZ et al., 2012; GOMES e TREMILOSI-FILHO, 2011), pois não ocorre a formação de CO_2 , mas em contrapartida, íons hidróxi piruvato são formados. Certamente isto ocorre pelo fato dos intermetálicos consistirem em materiais distintos dos metais que os compõem, com efeitos eletrônicos superficiais próprios de sua estrutura cristalina e, portanto distinta atividade eletroquímica em relação à Pt.

5.6.3 Eletrodo de PdSb/C em meio alcalino

Na Figura 21 são apresentados os espectros de infravermelho *in situ* obtidos durante a eletrooxidação do etileno glicol e glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrodo de PdSb/C em solução básica de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ coletados no intervalo de 0,1 a 1,0V.

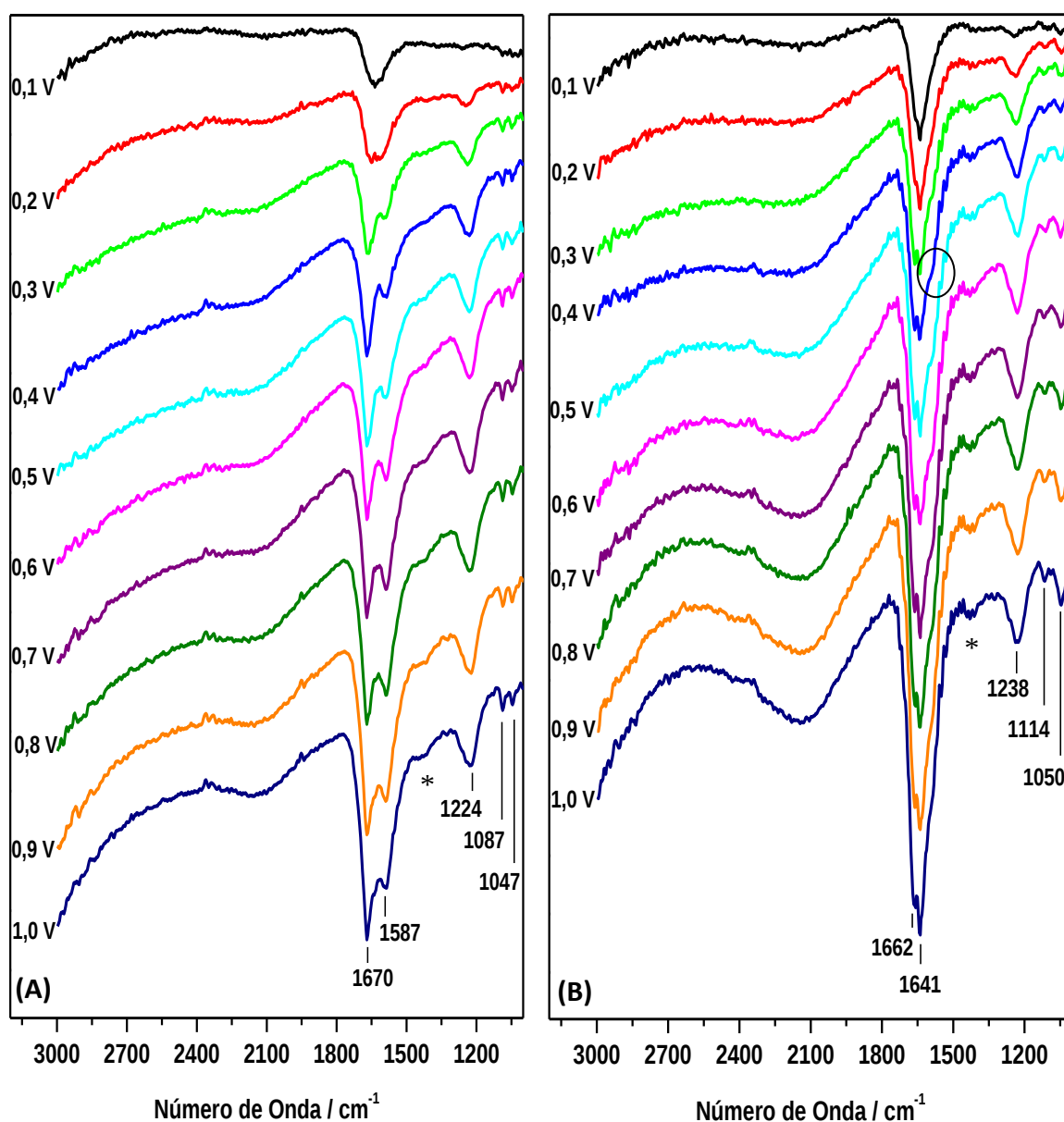


Figura 21: Espectros de FTIR *in situ* obtidos do material PdSb/C durante a oxidação de (A) etileno glicol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) glicerol $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, em solução de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes potenciais, a 25°C , 128 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a 0,05 V.

Nos espectros apresentados na Figura 21 foram observadas intensas bandas relacionadas à deformação angular (H-O-H) da molécula de H_2O em 1670 cm^{-1} e em $1662\text{-}1641\text{ cm}^{-1}$ (SÓCRATES, 1994 p.5), para a oxidação do etileno glicol e glicerol, respectivamente. A banda observada em 1587 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do (COO^-) ou do (C-O), principalmente de íons glicolato (DEMARCONNAY et al., 2007), sendo também relacionada à formação de glioxal, íons formato e glioxalato (CHANG, HO e WEAVER, 1991). A forte intensidade das bandas de água dificulta a visualização da banda na região de 1580 cm^{-1} , para a eletrooxidação do glicerol, devido à sobreposição de bandas. Contudo, é possível distinguir o pico, apesar de não estar tão bem definido, a partir do potencial de 0,4V, circulado no gráfico. A região de $1400\text{ a }1460\text{ cm}^{-1}$, destacada com asterisco em ambos os espectros, pode ser atribuída ao estiramento simétrico (O-C-O) de íons carboxilatos (SÓCRATES, 1994, p. 316; CARBANISS et al., 1998), em especial à formação do glicolato (CHANG, HO e WEAVER, 1991); também pode estar associada ao estiramento (C-O) + deformação (O-H) de ácidos carboxílicos (SÓCRATES, 1994, p. 127) e à formação de carbonato (CO_3^{2-}) (CHRISTENSEN e HAMNETT, 1989). Nestas condições não foi possível distinguir com clareza a formação destas espécies e, por este motivo a formação de carbonato não foi sugerida. As bandas em 1224 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} podem ser atribuídas tanto ao estiramento simétrico (C-O) de ácidos carboxílicos (SÓCRATES, 1994, p.127) quanto de íons glicolato (DEMARCONNAY et al., 2007). Na eletrooxidação do etileno glicol, o ácido glicólico pode ser considerado o ácido carboxílico detectado nesta banda (SHIBATA E FURUYA, 1994). A banda em 1231 cm^{-1} , observada no espectro da oxidação de glicerol, pode indicar a formação de ácido glicólico (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011) e de ácido glicérico (MARTINS, GIZ e

CAMARA, 2011; KOWN e KOPER, 2010). A banda observada em 1114 cm^{-1} , no espectro de oxidação do glicerol, pode ser a sobreposição do estiramento (Cl-O) dos íons percloratos com o estiramento (C-O) de alcoóis (FERNÁNDEZ et al., 2012). No espectro de oxidação do etileno glicol (Figura 21a), foi observada uma banda em 1087 cm^{-1} , que pode estar associada à formação de íon glicolato (CHANG, HO e WEAVER, 1991; DEMARCONNAY et al., 2007; JEFERRY e CAMARA, 2010). As bandas visíveis na região de 1047 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , em ambos os espectros, correspondem à presença de glicolaldeído (LEUNG e WEAVER, 1990), e ao estiramento C-O dos alcoóis (GOMES e TREMILIOSI-FILHO, 2011). Na Tabela 06 foram listadas as frequências das bandas e as espécies químicas a elas atribuídas.

Com base nos espectros apresentados na Figura 21, verifica-se que glicolaldeído, íons glicolato, ácido glicólico são formados sobre a superfície do eletrodo de PdSb/C a partir de 0,2V e 0,1V, durante a oxidação do etileno glicol e do glicerol, respectivamente. Na Figura 22 abaixo, foi proposto um mecanismo de reação que ilustra a reação de oxidação do etileno glicol e glicerol, sobre a superfície do PdSb/C, com base nas informações obtidas nos espectros de infravermelho.

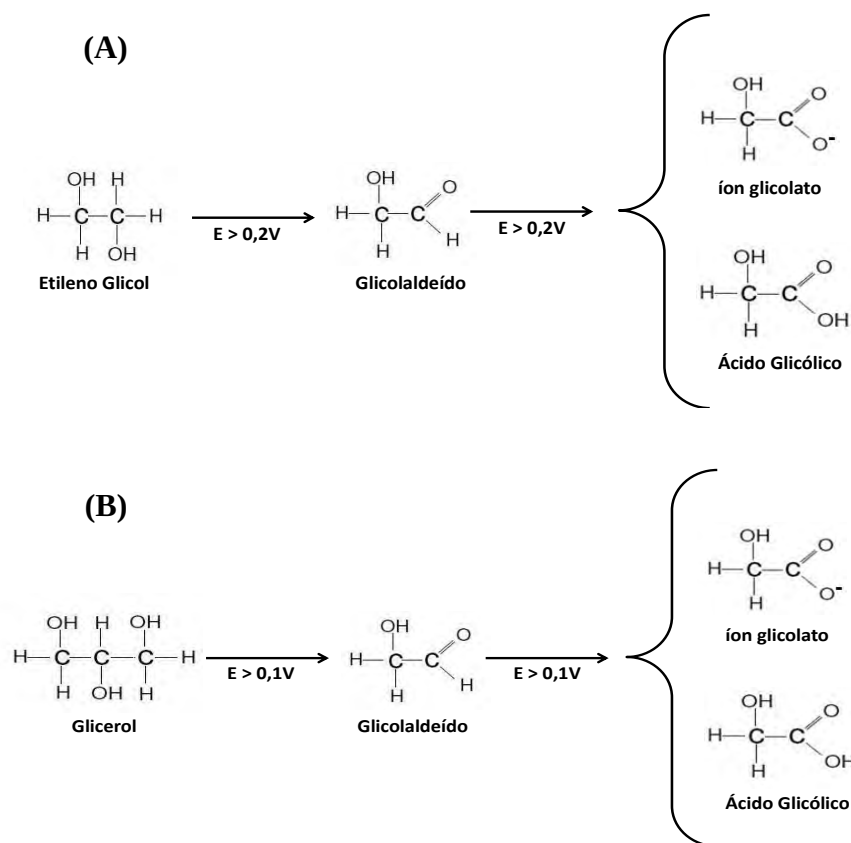


Figura 22: Esquema do mecanismo de reação proposto para (A) eletrooxidação do etileno glicol e (B) glicerol sobre a superfície do material PdSb/C em meio alcalino.

A análise da intensidade das bandas atribuídas à presença de ácido carboxílico e íons glicolato, na região de $1300\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, (Figuras 21a e 21b), revela que a intensidade da banda aumenta gradativamente até atingir a intensidade máxima em $0,8V$, e depois passa a diminuir com o aumento do potencial. Estes dados são coerentes com a curva de densidade de corrente observada nos voltamogramas (Figuras 12c e 12d), nos quais é observado o maior valor de corrente na região de $0,85V$. Outro aspecto a comparar é o formato da curva de densidade de corrente dos voltamogramas. A existência de um pré-pico em torno de $0,75V$ pode estar relacionada à oxidação de glicolaldeído a ácido glicólico, visto que a presença de Sb no material eletródico favorece preferencialmente este caminho da reação (SHIBATA, FURUYA e WATANABE, 2003; SHIBATA e FURUYA, 1994). De acordo com as bandas reveladas nos espectros de infravermelho, o produto final formado

da oxidação do etileno glicol e glicerol, sobre a superfície do PdSb/C em meio alcalino, é provavelmente o ácido glicólico. Ao analisar o formato do pico de densidade de corrente dos voltamogramas (Figuras 12c e 12d), foi observado que o cume do pico é estreito, formando um “bico”, significando que a oxidação está produzindo uma única espécie.

O material eletródico PdSb/C, em meio alcalino, desencadeia a reação de oxidação dos alcoóis em potenciais mais negativos que o PtSb/C, mas não apresenta a capacidade de oxidar completamente as moléculas de alcoóis ou até mesmo de proporcionar sucessivas etapas de oxidação aos intermediários ativos formados. Portanto, o PdSb/C apresenta menor atividade eletroquímica comparado ao PtSb/C na oxidação de etileno glicol e glicerol. Liang e co-autores (2009) estudaram a oxidação de etanol sobre Pd/C, e observaram que a adsorção dissociativa do álcool ocorreu rapidamente ao passo que a remoção de intermediários adsorvidos foi a etapa determinante do processo, pois a adsorção de íons OH^- foi observada a baixos potenciais, enquanto que em potenciais mais elevados, a cinética da reação não é afetada apenas pela adsorção dos íons OH^- , mas também pela formação de uma camada de óxido inativo no eletrodo Pd. Os autores também observaram que menos de 5% do etanol foi convertido em íons carbonato, atestando o baixo rendimento energético da reação. Isto significa que o resultado obtido para o material PdSb/C é consistente com demais estudos que demonstram que a quebra da ligação C-C é bastante difícil sobre a superfície do paládio (LIANG et al., 2009; FANG et al., 2010; WANG, XU e ZHAO, 2010;), pois uma camada passivadora de óxidos afeta a oxidação do etileno glicol e glicerol impedindo o fluxo da reação, interrompendo o processo de oxidação na formação de intermediários ativos.

6 CONCLUSÕES

A preparação das nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C foi realizada com grande êxito por meio do método de redução de poliol que provou ser eficaz na obtenção de partículas de nanoescala, apresentando alto rendimento na síntese dos pós intermetálicos. Os ensaios de DRX atestaram a natureza dos intermetálicos pretendidos, indicando que as características cristalográficas dos intermetálicos são efetivamente diferentes daquelas dos metais puros envolvidos, e tamanhos médio de cristalito de 14 nm e 9 nm, para o PdSb/C e PtSb/C, respectivamente. As análises de MEV-EDX mostraram que as condições de síntese empregadas permitem a obtenção de nanopartículas intermetálicas na proporção atômica desejada, com topografia de monólitos densos característicos de pós intermetálicos. As imagens de MET mostraram tamanhos médio de partícula de 1 nm e 2 nm, para o PdSb/C e PtSb/C, respectivamente. Porém, variações no tamanho médio das partículas e formação de aglomerados prejudicaram a dispersão das nanopartículas intermetálicas no carbono suporte. A caracterização eletroquímica das nanopartículas intermetálicas mostrou que o intermetálico PtSb/C, em meio ácido, promove a adsorção de espécies OH^- e a formação de óxidos em potenciais mais negativos, do que os observados para a Pt/C E-TEK; e o intermetálico PdSb/C, em meio alcalino, apresentou absorção e adsorção de hidrogênio menos intensas sobre a superfície, em relação ao paládio. As reações de oxidação de etileno glicol e glicerol, investigadas por experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria, apresentaram reprodutibilidade e atestaram a alta estabilidade das nanopartículas intermetálicas, tanto em meio ácido quanto em meio

alcalino, nos potenciais investigados. No entanto, o material PdSb/C, em meio ácido, não apresenta atividade eletroquímica para a oxidação dos alcoóis, devido a fraca interação entre a superfície do PdSb/C e as moléculas de álcool aliada a necessidade de energia extra para prover espécies oxigenadas a partir das moléculas de água. O PdSb/C e o PtSb/C exibiram maior tolerância ao bloqueio de intermediários adsorvidos do que a superfície da Pt/C E-TEK, provavelmente devido a um forte efeito eletrônico do Sb sobre as propriedades do Pd e da Pt. As nanopartículas intermetálicas de PtSb/C apresentaram acentuada atividade eletroquímica no processo de oxidação do glicerol em meio alcalino, devido aos efeitos eletrônicos superficiais apresentados pelo material PtSb/C que parecem facilitar a quebra da ligação C-C e melhorar significativamente a estabilidade do eletrodo por liberarem os sítios ativos para uma eficiente oxidação. Com base nas informações obtidas nos espectros de infravermelho foi possível sugerir mecanismos das reações de: **a) oxidação do etileno glicol, em meio ácido, sobre a superfície do PtSb/C** apresentou como intermediários e subprodutos o CO_{ad} , o ácido fórmico e o glicolaldeído, e como produtos finais formados foram o CO_2 , o ácido oxálico e principalmente o ácido glicólico; **b) oxidação do etileno glicol, em meio alcalino, sobre a superfície do PtSb/C** mostra a formação de glioxal, íons formato, glicolato, glioxalato, oxalato e carbonato; sendo o ácido glicólico o principal produto formado desta reação; **c) oxidação do glicerol, em meio ácido, sobre a superfície do PtSb/C** é complexa e ocorre com a formação de intermediários como gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e CO_{ad} além da formação de CO_2 e ácido tartônico como produtos finais; **d) oxidação do glicerol, em meio alcalino, sobre a superfície do PtSb/C**, foi a reação em que o material exibiu o melhor desempenho eletroquímico, apresenta uma rota reacional com

formação de íons hidróxi piruvato a partir de íons glicerato, além da formação de carbonato e oxalato por meio de intermediários como o glioxal, íons formato, íons glioxalato, íons glicolato e glicolaldeído; e, **e) oxidação do etileno glicol e glicerol, em meio alcalino, sobre a superfície do PdSb/C** apresenta glicolaldeído, íons glicolato e o ácido glicólico como produto final. Este estudo revelou que em meio alcalino a atividade eletroquímica do PtSb/C e PdSb/C é fortemente influenciada pela maior disponibilidade de espécies OH na solução, sendo constatado o aumento do desempenho eletroquímico e diferentes rotas reacionais de oxidação. Neste panorama pode-se concluir que os objetivos estabelecidos neste trabalho foram atendidos, proporcionando melhor compreensão da atividade eletroquímica das nanopartículas de PtSb/C e PdSb/C por meio dos mecanismos de reação propostos e das possíveis rotas reacionais.

7 REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodieselbr Online Ltda.** Curitiba, 09 set. 2011.

Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>

Acesso em: 09 set. 2011.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B.E.; SHARP, B.A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.43, p.9-36. 1973.

AVRAMOV-IVIC, M.; LÈGER, J.-M.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LAMY, C. Adsorption of glycerol on platinum in alkaline medium: effect of the electrode structure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 351, p. 285-297. 1993

BAYER, D.; BERENGER, S.; JOOS, M.; CREMERS, C.; TUBKE, J. Electrochemical oxidation of C2 alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 12660-12667. 2010.

BEDEN, B.; LAMY, C.; TACCONI, N. R.; ARVIA, A. The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis. **Electrochimica Acta**. v. 35, p. 691-704. 1990.

BEDEN, B.; MOBIN, M.-C.; HAHN, F.; LAMY, C. "In Situ" Analysis by Infrared Reflectance Spectroscopy of the Adsorbed Species Resulting from the Electrosorption of Ethanol on Platinum in Acid Medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 229, p. 353 – 366. 1987.

BIANCHINI, C.; SHEN, P.K. Palladium Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and Direct Alcohol Fuel Cells. **Chemical Reviews**. v. 109, p. 4183-4206. 2009.

BRANDRUP, J.; BITTNER, M.; MICHAELI, W.; MENGES, G.; WILLENBERG, B. (Org.) **Recycling and recovery of plastics**. Munich: Hanser Gardners, 1996.

CABANISS, S.E.; LEENHEER, J.A.; McVEY, I.F. Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic di-acids. **Spectrochimica Acta Part A**. v.54, p.449-458. 1998.

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

CAMARA, G.A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.578, p.315–321. 2005.

CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ANGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v. 4, p. 193-199. 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VAZQUEZ-ALVAREZ, T. ; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4043-4049. 2004.

CHANG, S.-C.; HO, Y.; WEAVER, J.M. Applications of Real-Time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: Electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. **Journal American Chemical Society**. v.113, p.9506-9513. 1991.

CHRISTENSEN, P.A.; HAMNET, A. The oxidation of ethylene glycol at platinum electrode in acid and base. An in situ FTIR study. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v.260, p.347-359. 1989

CULLITY, B.D. & STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall. 2001.

DAILEY, A.; SHIN, J.; KORZENIEWSKI, C. Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy. **Electrochimica Acta**. v.44, p.1147-1152. 1998.

DALBAY, N.; KADIRGAN, F. The properties of palladium electrodes for electrooxidation of ethylene glycol. . **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 296, p. 559-569. 1990.

DALBAY, N.; KADIRGAN, F. Electrolytically co-deposited platinum-palladium electrodes and electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation: a synergistic effect. **Electrochimica Acta**. v.36, p.353-356. 1991.

DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C. LÉGER, J.-M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.601, p. 169-180.2007.

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.

FENG, Y.; YIN, W.; LI, Z.; HUANG, C.; WANG, Y. Ethylene glycol, 2-propanol electrooxidation in alkaline medium on the ordered intermetallic PtPb surface. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 6991–6999. 2010.

FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; MARTINS, C.A.; CAMARA, G.A. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO₂ production. **Electrochemistry Communications**. v. 15, p. 14-17. 2012.

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

GROLLEAU, C.; COUTANCEAU, C.; PIERRE, F.; LÉGER, J.-M. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. **Electrochimica Acta**. v.53, p.7157-7165. 2008.

HAAN, J.L.; STAFFORD, K.M.; MORGAN, R.D.; MASEL, R.I. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium–antimony anode catalyst. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 2477-2481. 2010.

HAHN, F.; BEDEN, B.; KADIRGAN, F.; LAMY, C. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol Part III. In-Situ Infrared Reflectance Spectroscopic Study of the Strongly Bound Species Resulting from its Chemisorption at a Platinum Electrode in Aqueous Medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 216, p. 169-180. 1987.

HAUFFE, W.; HEITBAUM, J. The Electrooxidation of Ethylene Glycol at Platinum in Potassium Hydroxide. **Electrochimica Acta**. v. 23, p. 299-304. 1978.

HUSER, H.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Oxydation Electrocatalytique des Propanediols sur le Platine en Milieu Aqueux Acide. **Electrochimica Acta**. v. 30, p. 1409-1414. 1985.

INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**. v. 162, p. 151–159. 2006.

IWASITA, T.; NART, F.C. In Situ Infrared Spectroscopy at Electrochemical Interfaces. **Progress in Surface Science**. v. 55, p. 271-340. 1997.

IWASITA, T.; VIELSTICH, W. The electrochemical oxidation of ethanol on platinum: A SNIFTRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.257, p.319-324. 1988.

JANSEN, M. Die Kristallstruktur von Antimon (V)-oxid. **Acta Crystallographica B**. v.35, p.539-542.1979.

JEFFERY, D.Z.; CAMARA, G.A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**. v. 12, p. 1129-1132. 2010.

JIANG, L.;SUN, G.; ZHOU, Z.; SUN, S.; WANG, Q.; YAN, S.; LI, H.; TIAN, J.; GUO, J.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**. v.109, p.8774-8778. 2005.

JOHNSON, J.W.; WROBLOWA, H.; BOCKRIS, J.O'M. The mechanism of the electrochemical oxidation of oxalic acid. **Electrochimica Acta**. v. 9, p. 639-651. 1964.

KAHYAOGLU, A.; BEDEN, B.; LAMY, C. Oxydation Electrocatalytique du Glycerol sur Electrodes d'Or et dePlatine en Milieu Aqueux. **Electrochimica Acta**. v. 29, p. 1489-1492. 1984.

KARDIRGAN, F.; BEDEN, B.; LAMY, C. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol Part I. Behavior of Platinum Ad-Atom Electrodes in Acid Medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 136, p. 119-138. 1982.

KIM, H.J.; CHOI, S.M.; GREEN, S.; TOMPSETT, G.A.; LEE, S.H.; HUBER, G.W.; KIM, W.B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.101, p. 366–375. 2011.

KWON, Y.; KOPER, M.T.M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. **Analytical Chemistry**. v. 82, p. 5420-5424. 2010.

LAMY, C. Electrocatalytic Oxidation of Organic Compounds on Noble Metals in Aqueous Solution. **Electrochimica Acta**. v. 29, p. 1581-1588. 1984.

LEUNG, L-W.H.; WEAVER, M.J. Influence of Adsorbed Carbon Monoxide on the Electrocatalytic Oxidation of Simple Organic Molecules at Platinum and Palladium Electrodes in Acidic Solution: A Survey Using Real-Time FTIR Spectroscopy. **Langmuir**. v. 6, p. 323-333. 1990.

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.

LIMA, R.B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T. VIELSTICH, W. On the electrocatalysis ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**. v. 49, p. 85-91. 2003.

LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **Journal of Power Sources**. v. 161, p. 1187-1191. 2006.

LIVSHITS, V.; PHILOSOPH, M.; PELED, E. Direct ethylene glycol fuel-cell stack: Study of oxidation intermediate products. **Journal of Power Sources**. v. 178, p. 687-691. 2008.

MALEVICH, D.; LI J; CHUNG, M.K.; McLAUGHLIN, C.; SCHLAF, M.; LIPKOWSKI, J. In situ IR reflectance absorption spectroscopy studies of the effect of Nafion on CO adsorption and electrooxidation at Pt nanoparticles. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 9, p. 267-276. 2005.

MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**. v.56, p.4549-4553. 2011.

MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. The Materials Information Society. Ohio: ASM International: v. 03. 2 ed. 1990.

MATSUOKA, K.; INABA, M.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z.; MATSUOKA, M. Anodic Oxidation of Polyhydric Alcohols on a Pt Electrode in Alkaline Solution. **Fuel Cells From Fundamentals to System**. v. 2, p. 35–39. Weinheim: Wiley-VCH. 2002.

MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. **Electrochimica Acta**. v.51, p. 1085–1090. 2005a

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

MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; Nørskov, J.K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. **Physical Review Letters**. v.81, p. 2819-2822. 1998.

MOUGENOT, M.; CAILLARD, A.; SIMOES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electrooxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 107, p. 372-379. 2011.

NAPPER, D.H. **Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions**. New York: Academic Press, 1983. 428p.

NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; DA SILVA, R.W.R.V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 35, p. 193-198. 2005.

NETO, A.O.; TUSI, M.M.; POLANCO, N.S.O.; DA SILVA, S.G.; SANTOS, M.C.; SPINACÉ, E.V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline médium. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 10522-10526. 2011.

PATTABIRAMAN, R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 153, p. 9-20. 1997.

PELED, E.; LIVSHITS, V.; DUVDEVANI, T. High-power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) based on nanoporous proton-conducting membrane (NP-PCM). **Journal of Power Sources**. v. 106, p. 245-248. 2002.

PENG, B.; WANG, H-F.; LIU, Z-P.; CAI, W-B. Combined Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy and First-Principles Study on Electro-Oxidation of Formic Acid at Sb-Modified Pt Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 114, p. 3102-3107. 2010.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANGELO, A.C.D. Preparation and Characterization of Ordered Intermetallic Platinum Phases for Electrocatalytic Applications. **Intermetallics**. v. 16. p 246-254. 2008.

PRATT, J.N.; MYLES, K.M.; DARBY Jr, J.B.; MUELLER, M.H. X-Ray studies of palladium-cadmium and palladium-antimony alloys. **Journal Less-Common Metals**. v. 14, p.427-433. 1968.

RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS Jr, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**. v.154, p.98-106. 1995.

RASCH, B.; IWASITA, T. The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution. A SNIFTIRS study **Electrochimica Acta**. v.35, p.989–993. 1990.

SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. d-Band Catalysis in Electrochemistry. **ChemPhysChem**. v.7, p.2282-2285. 2006

SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a Estrutura Atômica Superficial e o Processo de Adsorção Dessorção Reversível de Hidrogênio em Eletrodos Monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**. v. 24, p. 856-863. 2001.

SASAKI, K.; SHAO, M.H.; ADZIC, R.R. In: BUCHI, F.N.; INABA, M.; SCHMIDT, J. (Org.). **Proton Exchange Membrane Fuel Cell Durability**. New York: Springer, 2009. p. 7-28.

SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 97, p. 1-12. 2010.

SHAO, M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 2433–2444. 2011.

SHIBATA, M.; FURUYA, N. Selective Oxidation of the Aldehyde Functional Group in the Glycoaldehyde Molecule at Pt Electrodes Modified by ad-atoms. **Electrochimica Acta**. v. 39, p.1877-1880. 1994.

SHIBATA, M.; FURUYA, N.; WATANABE, M. Selective oxidation of the aldehyde functional group in the glycolaldehyde molecule at Pt electrodes modified by Sb ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.344, p.389-393. 1993.

SILVA, M.R.; ANGELO, A.C.D. Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation. **Electrocatalysis**. v. 1, p. 95-103. 2010.

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

SÓCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 347p.

SPINACÉ, E.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. **Materials Letters**. v.62, p.2099-2102. 2008.

SRA, A.K.; EWERS, T.D.; SCHAAK, R.E. Direct Solution Synthesis of Intermetallic AuCu and AuCu₃ Nanocrystals and Nanowire Networks. **Chemistry of Materials**. v.17, p. 758-766. 2005.

SVENSSON, C. Refinement of the crystal structure of cubic antimony trioxide. **Crystallographica B**. v.31, p2016-2018. 1975.

THOMASSEN, L. Ueber Kristallstrukturen einiger binaerer Verbindungen der Platinmetalle II. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie B**. v.B4, p.277-287. 1929.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005.

TRASATTI, S.; FORMARO, L. Kinetics and Mechanism of the Adsorption of Glycolaldehyde on a Smooth Platinum Electrode. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. p.343-364. 1968.

WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Electrochemical oxidation kinetics and mechanism of ethylene glycol on a carbon supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 595, p. 23-36. 2006.

WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C2 oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 6484–6498. 2009.

WANG, E.D.; XU, J.B.; ZHAO, T.S. Density Functional Theory Studies of the Structure Sensitivity of Ethanol Oxidation on Palladium Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 114, p. 10489-10497. 2010.

WANG, Y.; NGUYEN, T.S.; LIU, X.; WANG, X. Novel palladium–lead (Pd-Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of ethanol in alkaline media. **Journal of Power Sources**. v. 195, p. 2619-2622. 2010.

WHITE, P.S.; RODGERS, J.R.; PAGE, Y.L. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**. v. B58, p. 343-348. 2002.

WIELAND, B.; LANCASTER, J.P.; HOAGLUND, C.S.; HOLOTA, P.; TORNQUIST, W.J. Electrochemical and Infrared Spectroscopic Quantitative Determination of the Platinum-Catalyzed Ethylene Glycol Oxidation Mechanism at CO Adsorption Potentials. **Langmuir**. v. 12, p. 2594-2601. 1996.

YU, X.; PICKUP, P.G. Deactivation resistant PdSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells. **Electrochemistry Communications**. v. 12, p. 800-803. 2010a.

YU, X.; PICKUP, P.G. Pb and Sb modified Pt/C catalysts for direct formic acid fuel cells. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 7354-7361. 2010b.

YU, X.; PICKUP, P.G. Codeposited PtSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 7951-7956. 2011.

ZEFFERY, D.Z.; CAMARA, G.A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**. v. 12, p. 1129–1132. 2010.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for ethanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**. v. 252, p. 2191–2195. 2006.

ZHANG, J.-H.; LIANG, Y.-J.; LI, N.; LI, Z.-Y.; XU, C.-W.; JIANG, S.P. A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. **Electrochimica Acta**. v. 59 p. 156-159. 2012.

ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**. v.131, p.217-223. 2004.