



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

INSTITUTO DE QUÍMICA

DOUGLAS PHILIP MARTINEZ SARAIVA

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

**Araraquara
2018**

DOUGLAS PHILIP MARTINEZ SARAIVA

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

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

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

**Araraquara
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTOR: DOUGLAS PHILIP MARTINEZ SARAIVA

ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

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



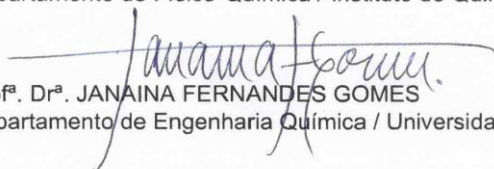
Profª. Drª. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

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



Prof. Dr. CECILIO SADAO FUGIVARA

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



Profª. Drª. JANAINA FERNANDES GOMES

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

Araraquara, 15 de agosto de 2018

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

Keywords: Ethanol oxidation. Bimetallic catalysts. Pd catalysts.

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

64

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

65

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

66

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

66

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

67

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

68

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

68

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

69

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

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

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

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

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

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

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

SUMÁRIO

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

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dentre as principais vantagens pode-se listar:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1 CATALISADORES DE PdAu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2 CATALISADORES DE PdAg

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

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

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

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

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

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

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

1.3 CATALISADORES DE PdCu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL

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

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

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

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

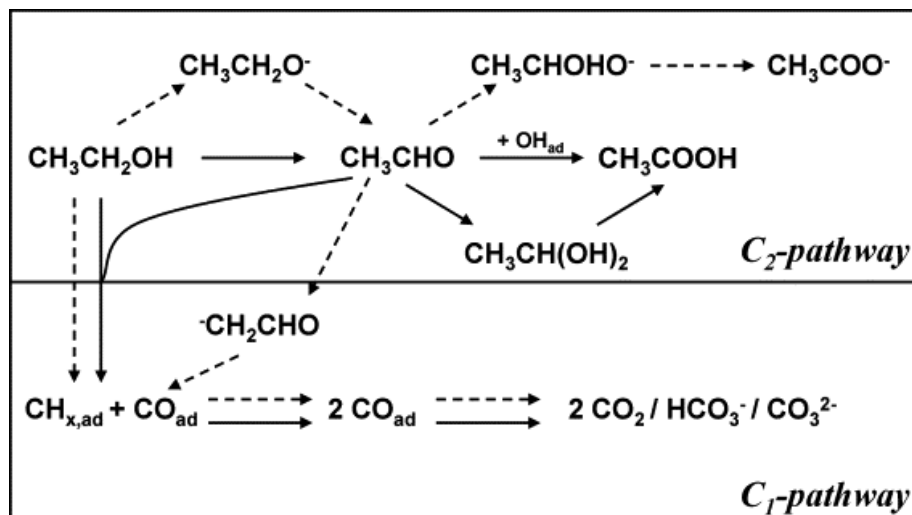


Figura 1 – Vias de reação para oxidação de etanol sobre Pt em meio ácido (linhas contínuas) e básico (linhas tracejadas) propostas por Lai et al.⁹⁸. (Figura reproduzida com permissão. Copyright 2010, Elsevier B.V.)

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

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

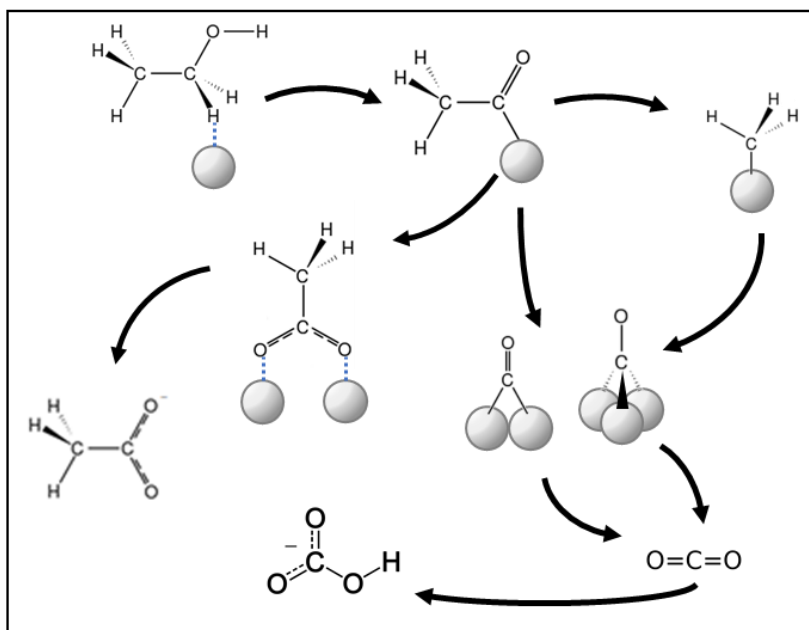


Figura 2 – Intermediários adsorvidos nas diferentes vias da reação de oxidação de etanol sobre Pd em meio alcalino propostos por Yang et al.¹⁰⁰. Círculos cinza representam os sítios ativos (**Fonte:** Autor, 2018.)

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

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

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa analisar comparativamente a atividade para a oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino de catalisadores bimetálicos do tipo PdM/C (M = Au, Ag e Cu) preparados pelo mesmo método e com a mesma composição nominal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as vidrarias utilizadas durante os processos de síntese e medidas foram extensivamente lavadas primeiramente com uma solução de KOH em etanol, enxaguadas com água, lavadas com solução de H_2SO_4 e HNO_3 concentrados e finalmente enxaguadas com água ultrapura.

3.1 SINTESE DOS CATALISADORES

Para a obtenção dos catalisadores, as nanopartículas bimetálicas (PdM, M= Au, Ag e Cu) foram preparadas em estado coloidal e suportadas em pó de carbono de alta área de superfície (Vulcan XC-72). As nanopartículas foram obtidas por um método de síntese em duas fases.

A síntese em sistema bifásico é baseada na redução dos precursores metálicos em uma interface água/tolueno onde o agente redutor está na fase aquosa e os cátions metálicos estão na fase orgânica complexados, onde serão reduzidos para formar as nanopartículas. Este método foi primeiramente descrito por Brust et al. em 1994¹⁰¹. O método foi modificado em trabalhos anteriores do grupo adicionando ácido oleico e oleilamina como agentes protetores, evitando crescimento desenfreado^{69; 102}.

Inicialmente, os precursores metálicos solubilizados em água são misturados com uma solução de brometo de tetraoctilamônio dissolvido em tolueno. O tetraoctilamonio é uma espécie orgânica capaz de complexar cátions metálicos permitindo que estes passem da fase aquosa para a orgânica. Este processo demora cerca de duas horas e uma vez completo toda a carga metálica é transferida para a fase orgânica e a fase aquosa é descartada. Após a remoção da fase aquosa, adicionam-se os agentes protetores, ácido oleico e oleilamina, deixando o sistema sob agitação e em banho de gelo por 30 minutos. Os agentes protetores são adicionados para impedir que as partículas cresçam demasiadamente enquanto o banho de gelo tem a função de retardar a cinética de redução para que os cátions metálicos sejam reduzidos ao mesmo tempo. Com o sistema ainda sob agitação e resfriado, uma solução aquosa de NaBH_4 resfriada é adicionada gota a gota para reduzir os cátions

metálicos e formar as nanopartículas na fase orgânica. O sistema é então deixado sob agitação constantemente por 12 h.

Durante o período de 12 h de formação das nanopartículas, o pó de carbono é pesado e suspenso em isopropanol. Ao término das 12 horas, a fase aquosa é removida e descartada. A fase orgânica contendo as nanopartículas é misturada com a suspensão de pó de carbono e deixado sob agitação por mais 12 horas para que as nanopartículas fiquem aderidas ao suporte. O procedimento de síntese é esquematizado na Figura 3.

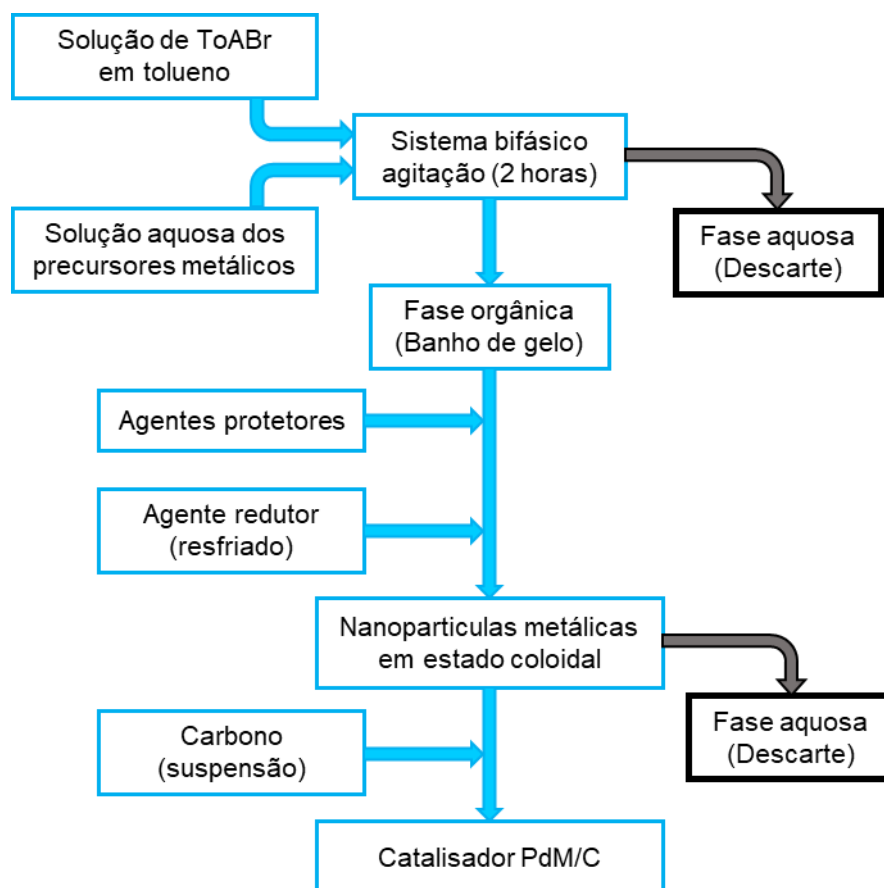


Figura 3 – Esquema do procedimento de síntese empregado para obtenção dos catalisadores. (Fonte: Autor, 2018.)

Após a etapa de suporte, o catalisador é filtrado (membrana de PVDF de 0,22 μm de tamanho de poro – Millipore) e lavado com porções de etanol, acetona, clorofórmio, tolueno e água ultrapura. Após esta primeira etapa de lavagem, o catalisador é redisperso em uma solução diluída de hidróxido de potássio em etanol sob a ação de um banho ultrassônico a potência mínima por 10 minutos e o processo de filtração e lavagem é repetido duas vezes para assegurar a remoção completa dos agentes protetores. O catalisador suportado é então seco em estufa a 80 ° C por 2 horas em ar.

Todos os catalisadores foram preparados com 20% de metais e 80% de suporte (carbono Vulcan XC 72) em massa. O Pd/C foi preparado pelo mesmo método utilizado para os catalisadores bimetalicos PdM/C. Os catalisadores PdM/C foram preparados com composição nominal de 1:1 de Pd:M em número de átomos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES

3.2.1 *Difração de raios-X*

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) utilizando uma unidade de raios-X Rigaku ULTIMA IV. Os difratogramas foram coletados com varredura de 20 a 100°, passo de 0,0200° com velocidade de 1° por minuto e radiação incidente com comprimento de onda de 1,5406 Å (K α do Cu).

3.2.2 *Microscopia eletrônica de transmissão*

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – DEMA/UFSCar, utilizando-se um microscópio FEI Tecnai G² F20 HRTEM. As amostras foram preparadas depositando-se um pequeno volume de uma suspensão diluída de catalisador sobre uma grade de cobre recoberta de carbono. A amostra foi deixada para secar em ar. As imagens foram obtidas em modo varredura (STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy).

3.2.3 *Espectroscopia de absorção de raios-X*

As medidas de absorção de raios-X foram realizadas em torno da borda L3 do Pd (3173 eV) na linha SXS (Tender X-Ray Absorption Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron. Foi utilizado um monocromador de InSb(111) e a calibração da energia foi realizada com Ag. Os experimentos foram realizados in situ utilizando uma célula eletroquímica recentemente desenvolvida em trabalhos do grupo¹⁰³ colocada em uma caixa de acrílico para mantê-la em uma atmosfera de He.

Os espectros foram coletados em triplicata com o catalisador polarizado em 0,4 e 0,6 V em solução de NaOH 0,1 M.

3.2.4 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três compartimentos, utilizando-se um eletrodo auxiliar de Pt e um eletrodo reversível de hidrogênio na mesma solução como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho foi preparado depositando uma camada ultrafina de catalisador sobre um eletrodo de material inerte (carbono vítreo). Para tal, adicionando-se uma quantidade apropriada de catalisador a uma solução alcoólica comercial de Nafion (5% massa, 1100 E.W., Aldrich) foi preparada uma suspensão e um pequeno volume da mesma foi então colocado sobre a superfície de um disco de carbono vítreo com ajuda de uma micro-seringa, de forma que todas as camadas produzidas tivessem uma carga de metal de 5,7 μg (equivalente a 29 μg de metais por cm^2 de área geométrica de eletrodo). A secagem da camada ultrafina de catalisador depositada foi realizada em ar, a temperatura ambiente.

O estudo do comportamento eletroquímico dos catalisadores foi realizado por voltametria cíclica em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) e alcalino (KOH 0,1 M). A atividade catalítica para a oxidação de etanol foi avaliada em soluções básicas contendo etanol 0,5 M. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$, Milli-Q, Millipore) e foram saturadas com argônio. A atividade catalítica foi avaliada de forma comparativa por voltametria cíclica e cronoamperometria.

A determinação da área de Pd eletroquimicamente ativa foi realizada com base na carga de redução de uma monocamada de óxido¹⁰⁴ ou pela carga de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido^{69; 105}.

Para a determinação de área pelo método de “*stripping*” de CO, foi deixado que o CO se adsorvesse por 10 minutos em solução saturada e sob borbulha, após tal período o sistema é borbulhado por 10 minutos com argônio para remover o CO dissolvido na solução para avaliar apenas a carga de oxidação de CO adsorvido na superfície dos catalisadores.

3.2.5 Medidas espectro-eletroquímicas

Os experimentos de FTIR in situ foram realizados em uma célula-eletroquímica de três eletrodos com uma janela ótica de CaF_2 na parte inferior. As medidas foram registradas por um espectrômetro de infravermelho Nicolet modelo 6700.

O catalisador foi depositado em forma de tinta sobre um eletrodo de ouro previamente polido (carga metálica de $8 \mu\text{g cm}^{-2}$), o qual foi colocado contra a janela ótica de CaF_2 , formando uma fina camada de eletrólito. O ouro apesar de ativo para oxidação de etanol em meio alcalino, gera correntes desprezíveis comparadas com as correntes sobre Pd/C em potenciais inferiores a 1,0 V.¹⁰² Assim, a contribuição do suporte de Au pode ser considerada desprezível nas condições utilizadas neste trabalho.

Uma folha de ouro em forma de anel foi utilizada como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio foi utilizado como eletrodo de referência. Para cada espectro são coletados 100 interferogramas e a média destes é utilizada. Os dados são apresentados em termos de variação relativa de refletividade ($\Delta R/R$) obtida através da relação:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ES} - R_{EB}}{R_{EB}} \quad (5)$$

onde R_{ES} é o espectro coletado em um dado potencial e R_{EB} é o espectro base, que foi coletado em 0,050 V.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados dos estudos por difração de raios-X dos catalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdAu/C são apresentados na Figura 4, onde as linhas tracejadas verticais indicam os valores de 2θ padrões do Pd, Cu, Ag e Au (COD-ID Pd:1011108, Cu:9011604, Ag:9011608 e Au:9011612). Estes valores padrões são apresentados a efeito de comparação para verificar os deslocamentos dos sinais registrados para os catalisadores.

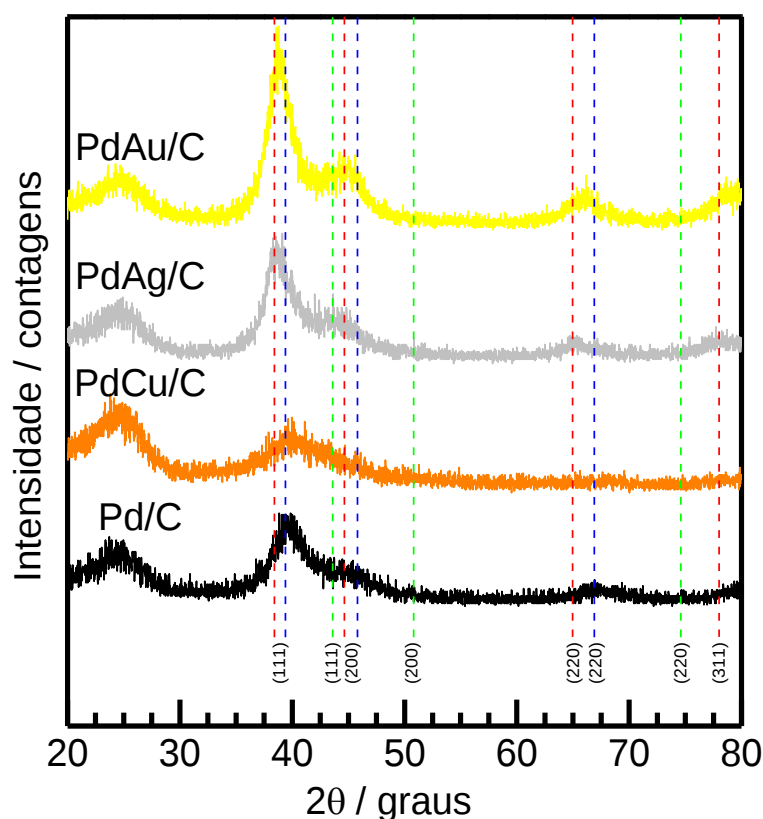


Figura 4 – Difrátogramas de raios-X dos catalisadores PdM/C e Pd/C. Posições dos picos de difração dos metais estão indicadas na Figura (Pd em azul, Cu em verde e Ag e Au em vermelho). (Fonte: Autor, 2018.)

O sinal que se observa em torno de 25° é devido ao suporte e corresponde aos planos (002) do carbono com estrutura hexagonal. Os catalisadores de PdAu/C e PdAg/C mostram picos de difração em aproximadamente 40° , 47° , 68° que são atribuídos aos planos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada do Pd.

Para os outros dois catalisadores (PdCu/C e Pd/C) os picos de difração dos planos (200) e (220) não estão bem definidos.

Os sinais de difração dos planos (111) aparecem ligeiramente deslocados para valores menores de 2θ para PdAu/C e PdAg/C, indicando a incorporação do segundo metal à rede cristalina do Pd que provoca uma expansão da rede aumentando a distância entre átomos de Pd, e que pode ser considerado evidência de formação de liga¹⁰⁶.

Para PdCu/C e Pd/C, os picos de difração dos planos (200) e (220) não aparecem bem definidos nos difratogramas, o que seria compatível com partículas de tamanhos muito pequenos. Em 2007, Santiago et al.¹⁰⁷ observaram o mesmo padrão de ausência de sinais ao estudarem catalisadores de PtCo/C, para os quais determinaram um tamanho médio de partícula de $1,9 \pm 0,2$ nm. Para esses tamanhos, as partículas têm uma grande fração do total dos átomos na superfície o que aumenta a proporção de átomos em arranjos (111) (a superfície contribui mais que no caso de partículas grandes). Tamanhos de partícula muito pequenos explicariam não só a pouca definição ou ausência de outros sinais como também a largura dos picos. Sinais referentes às fases de Au, Ag ou Cu puros não foram observados.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para avaliar a distribuição das partículas no carbono, a sua morfologia e tamanho os catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM).

Nas micrografias em campo claro pode-se identificar as nanopartículas metálicas como pontos mais escuros que estão distribuídas no carbono, que é identificado pela cor acinzentada sobre o fundo mais claro. Micrografias obtidas em campo claro e campo escuro para o catalisador de Pd/C são mostradas na Figura 5, onde é possível observar partículas bem distribuídas no suporte de carbono. As imagens mostram partículas relativamente pequenas, que não aparentam ter tamanhos similares. Algumas das partículas, principalmente as de menor tamanho, parecem quase-esféricas. Se observam também formas alongadas que em alguns casos parecem ser resultado da união de várias partículas.

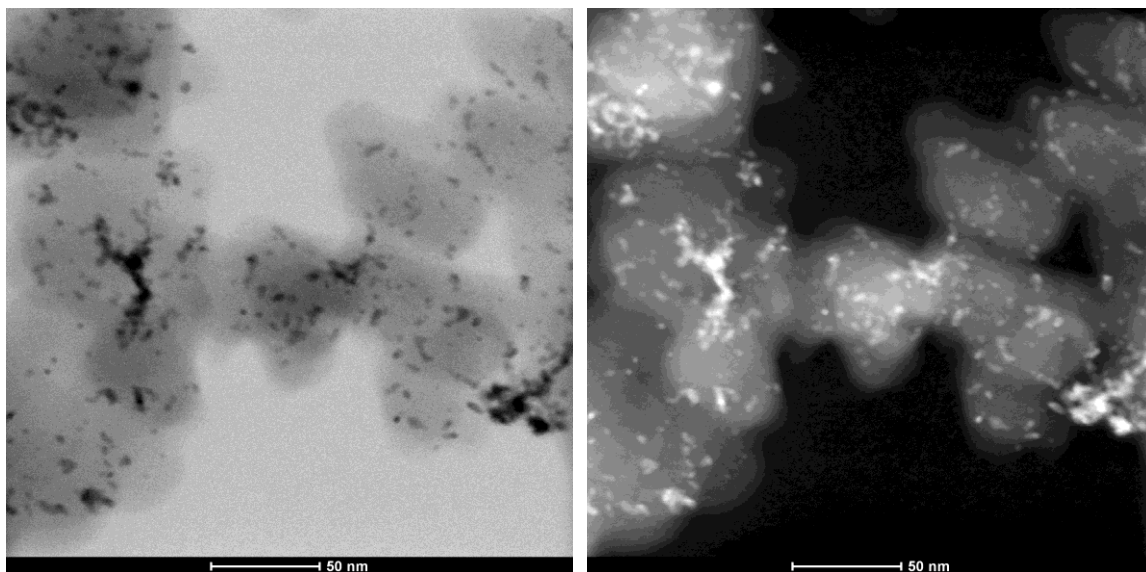


Figura 5 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador Pd/C. (Fonte: Autor, 2018.)

As micrografias STEM do catalisador de PdCu/C apresentadas na Figura 6, mostram as nanopartículas de PdCu bem distribuídas sobre o suporte de carbono, que parecem mais uniformes em morfologia e tamanho. Não há presença de formas alongadas como as observas para Pd/C. Para este material, foi possível construir um histograma de distribuição de tamanho de partícula (Figura 7). O diâmetro médio estimado é $2,4 \pm 0,5$ nm. O pequeno tamanho das partículas de PdCu explica o difratograma obtido para este catalisador (Figura 4), onde somente aparecem bem definidos os sinais do carbono e dos planos (111) do Pd.

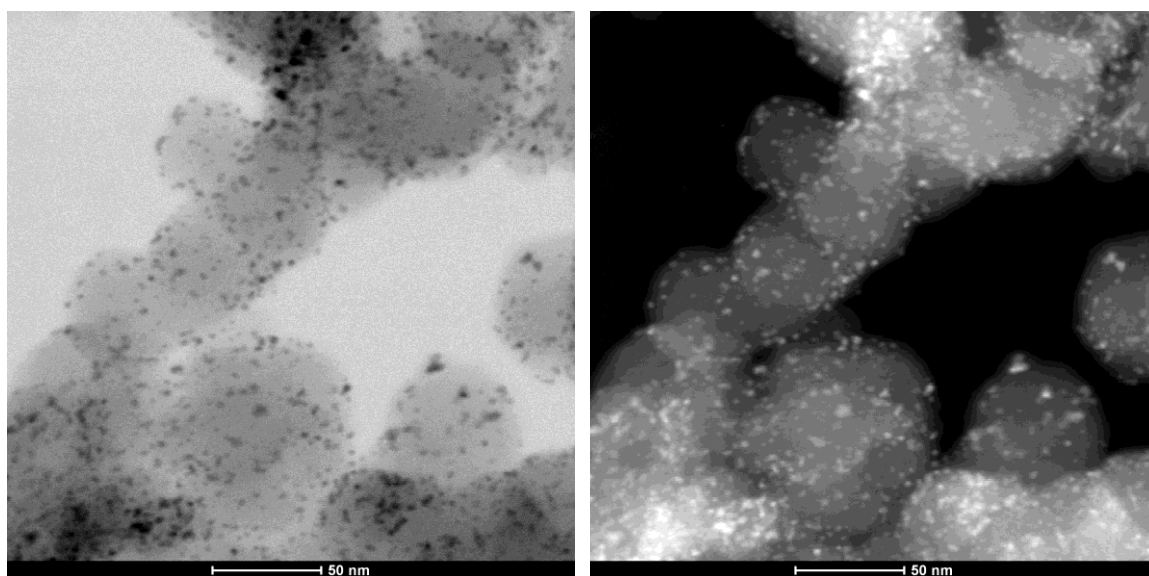


Figura 6 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador PdCu/C. (Fonte: Autor, 2018.)

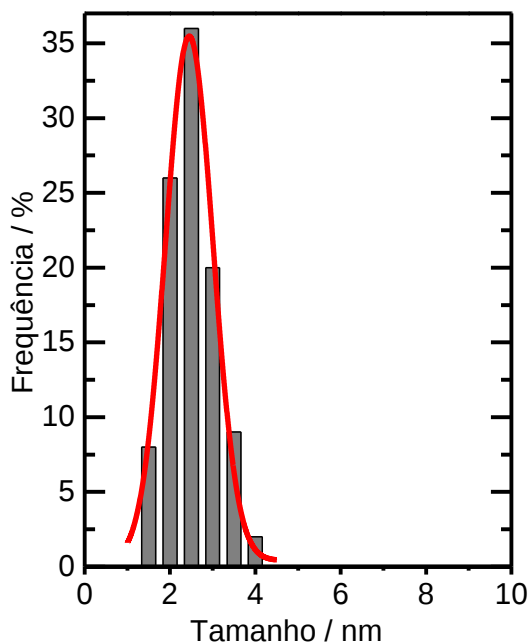


Figura 7 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula obtido para o catalisador PdCu/C. (Fonte: Autor, 2018.)

As imagens obtidas para o catalisador de PdAg/C são apresentadas na Figura 8. Se observam predominantemente formatos alongados e algumas poucas que tem aspecto de partículas esféricas. No geral, há uma distribuição homogênea no carbono. A Figura 9 mostra as micrografias do catalisador PdAu/C, onde é possível observar partículas de diversos tamanhos distribuídas de maneira uniforme no suporte. Há grande quantidade de formas alongadas e um grande número de partículas muito pequenas que podem ser observadas à direita na parte superior da micrografia e à esquerda na parte inferior.

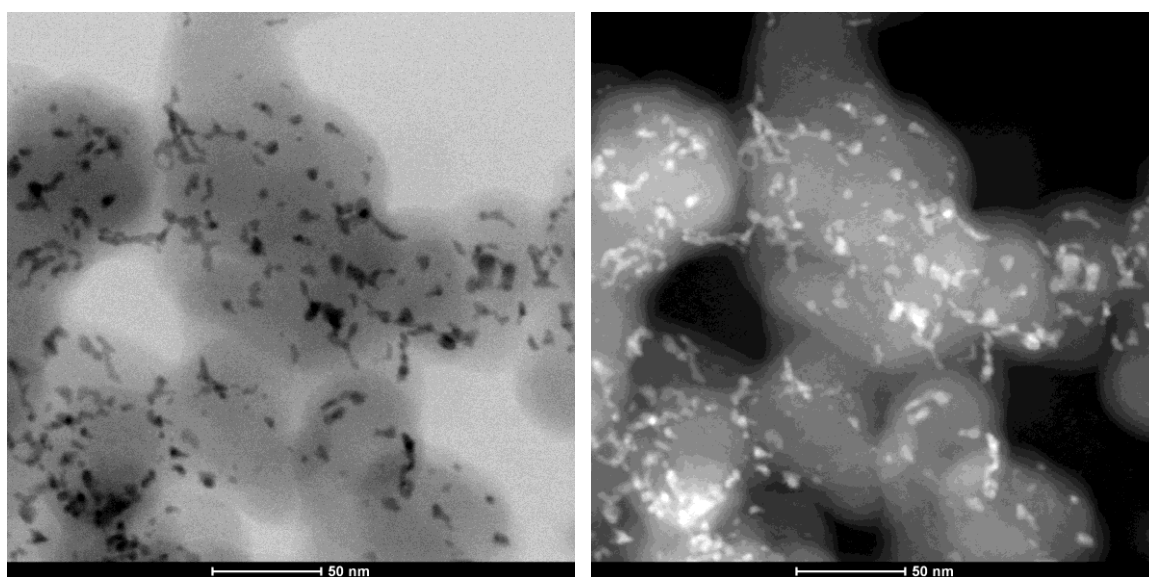


Figura 8 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador PdAg/C. (Fonte: Autor, 2018.)

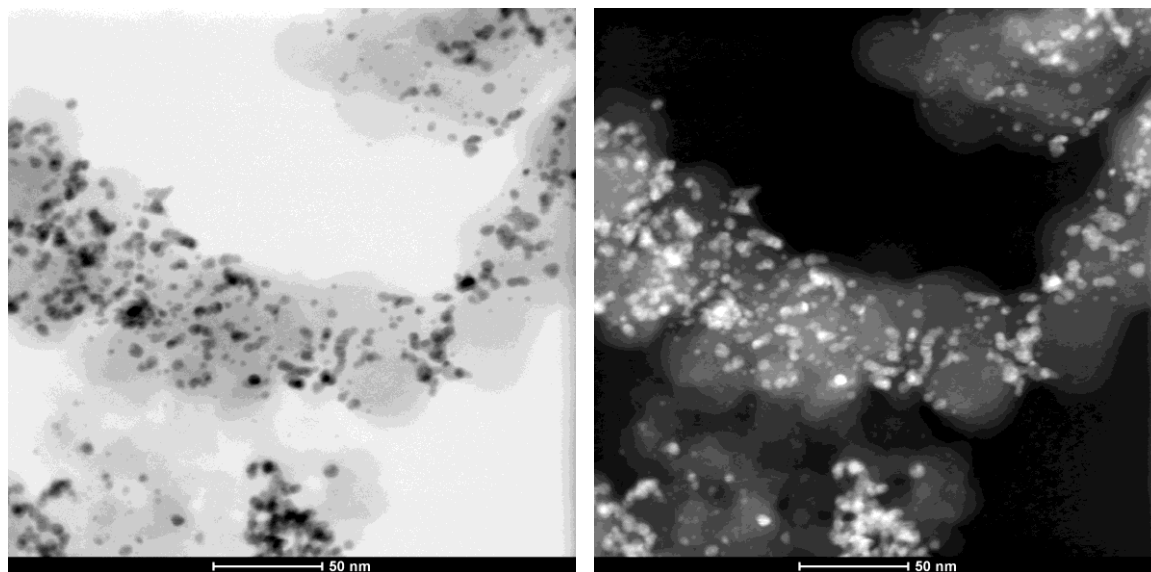


Figura 9 – Imagens de STEM em campo claro e campo escuro obtidas para o catalisador PdAu/C. (Fonte: Autor, 2018.)

A comparação das imagens das Figuras 5, 6, 8 e 9 mostra que a maioria das partículas do Pd/C são pequenas e de morfologia quase-esféricas e que há algumas que parecem estar unidas formando estruturas alongadas. As partículas do catalisador PdCu/C têm predominantemente aspecto esférico, estão bem distribuídas no suporte e são de menor tamanho. O catalisador de PdAg/C mostra principalmente formatos alongados e algumas poucas partículas que parecem esféricas. Para o PdAu/C se observam algumas estruturas alongadas com aspecto de serem resultado da união de partículas menores. Em média, percebe-se que há muitas partículas de tamanho consideravelmente maior que o observado para os outros materiais. O conjunto de imagens é concordante com as diferenças na definição dos sinais de difração de raios-X da Figura 4.

Lembrando que todos os catalisadores foram obtidos pela mesma metodologia de síntese, o estudo da morfologia destes materiais revela que o segundo metal (Cu, Ag ou Au) afeta a maneira em que se formam as partículas metálicas quando os precursores são reduzidos.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X

Com objetivo de avaliar o efeito eletrônico do segundo metal sobre o Pd foram analisados os espectros de absorção de raios-X como forma de estimar o preenchimento ou esvaziamento da banda 4d do paládio nos catalisadores.

Para metais de transição a excitação conferida pela absorção de raios-X promove elétrons dos orbitais p internos para orbitais d mais externos não ocupados. Quando se observa o espectro obtido tal evento de absorção causa um pico de absorção que é denominado borda de absorção. Para este estudo foi escolhida a borda L3 do Pd centrada em 3.173 eV que é referente a transição $2p_{3/2} \rightarrow 4d$ e fornece informação relativa aos elétrons mais externos. A ocupação eletrônica da banda mais externa influencia a interação do sitio catalítico com espécies adsorvidas. Os espectros foram normalizados utilizando-se o software ATHENA (versão 0.9.26)¹⁰⁸. A região de XANES foi tratada segundo a proposta de Shukla et al.¹⁰⁹, ajustando aos espectros uma curva que combina uma curva arco tangente e uma Lorentziana. A ocupação eletrônica pode ser avaliada com a integração do pico de absorção de raios-X, de forma que valores menores da integral da curva Lorentziana indicariam uma maior ocupação eletrônica¹¹⁰.

A Figura 10 apresenta os espectros de absorção de raios-X operando obtidos para o Pd/C em solução alcalina em potencial aplicado de 0,4 V, 0,6 V e 1,0 V.

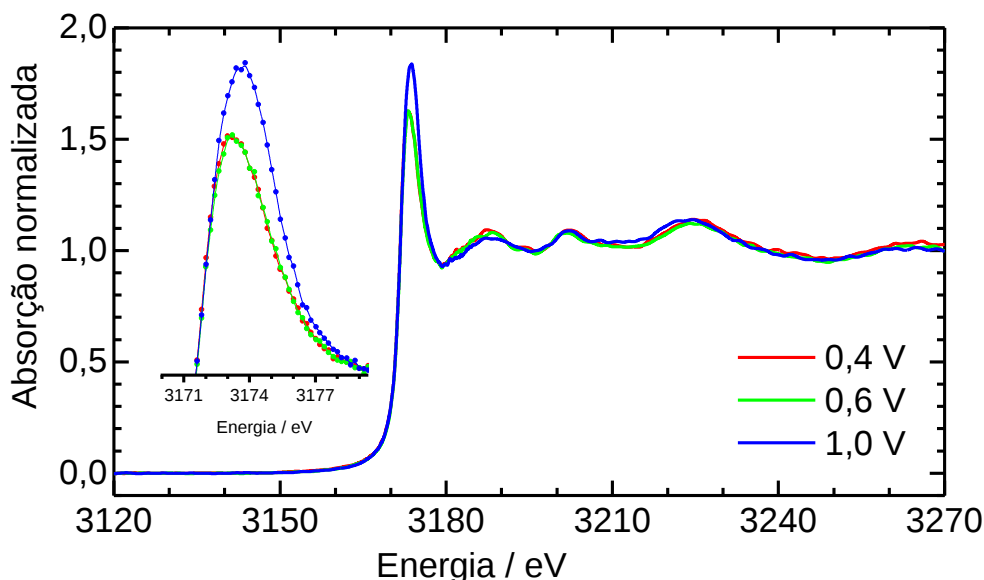


Figura 10 – Espectros de absorção de raios-X normalizados obtidos para o catalisador de Pd/C em NaOH 0,1 M e diferentes potenciais. Na Figura inserida se mostra a região do pico de absorção ampliada. (Fonte: Autor, 2018.)

Na Figura 10 é possível observar que o pico de absorção em 3.173 eV praticamente se mantém constante entre os potenciais de 0,4 e 0,6 V, mas aumenta quando o catalisador é polarizado em 1,0 V. Este aumento do pico de absorção de raios-X em altos potenciais é conhecido para catalisadores de Pt e atribuído à oxidação da superfície do metal³¹.

O aumento do pico de absorção em altos potenciais (1,0 V) foi observado para todos os catalisadores estudados e por isso só será mostrado para o Pd/C como exemplificação. Para os outros catalisadores serão apenas mostrados os espectros obtidos em 0,6 V que é a condição usual de medidas de atividade catalítica em potencial constante. A Figura 11 apresenta os espectros de absorção de raios-X obtidos em 0,6 V para os catalisadores Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdAu/C.

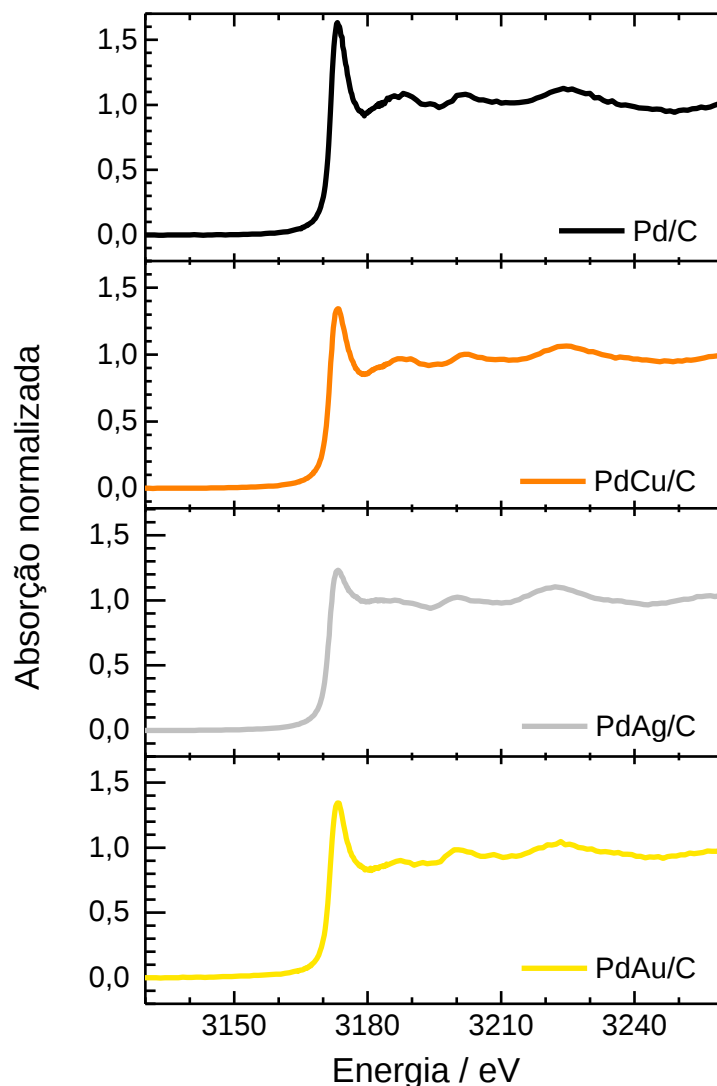


Figura 11 – Espectros de absorção de raios-X normalizados obtidos em 0,6 V para catalisadores de Pd/C, PdCu/C PdAg/C e PdAu/C em NaOH 0,1 M. (Fonte: Autor, 2018.)

Antes mesmo de realizar o tratamento da região XANES é possível observar que a intensidade o pico de absorção no espectro do catalisador Pd/C é maior que para os outros materiais. É muito claro também que a intensidade o pico de absorção é muito menor para PdAg que para todos outros materiais. Este efeito evidencia o preenchimento da banda 4d do Pd pelo segundo metal (Cu, Ag e Au).

A Figura 12 exibe os resultados da integração da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção seguindo o tratamento sugerido por Shukla et al.¹⁰⁹.

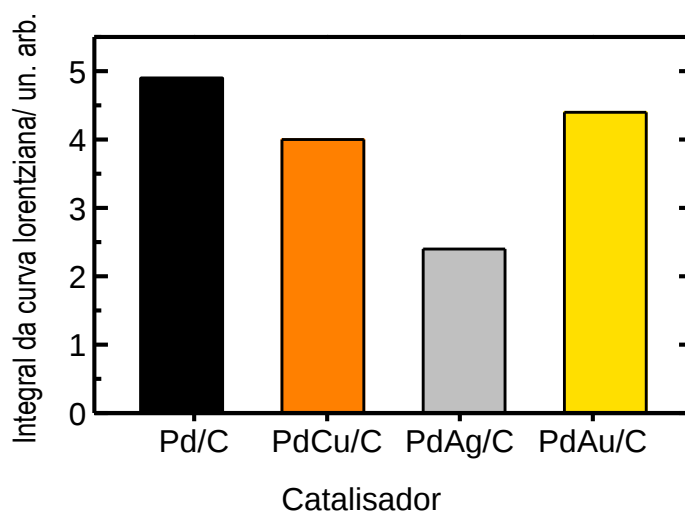


Figura 12 – Valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios-X de cada catalisador. (Fonte: Autor, 2018.)

Como esperado da comparação das intensidades dos picos de absorção, os valores da integral da curva Lorentziana para todos os catalisadores bimetálicos são menores que para Pd/C, o que indica que todos os catalisadores têm um efeito de preenchimento da banda 4d do Pd pelo segundo metal. No entanto, a tendência de preenchimento da banda 4d do Pd observada poderia incluir efeitos de tamanho e estrutura das partículas. Nos catalisadores PdAu opera um mecanismo de compensação de cargas que envolve transferência eletrônica para os orbitais sp do Au que é compensada pelo aumento do preenchimento eletrônico da banda 4d do Pd como descrito por Lee et al.¹¹¹ em 2000. Efeitos similares já tinham sido descritos na literatura para PdAg¹¹² em 1996.

Tem sido reportado que um maior preenchimento da banda 4d do Pd produz uma melhora na atividade catalítica para a oxidação de etanol¹⁰².

4.4 VOLTAMETRIA CICLICA

Cada sistema bimetálico apresenta suas singularidades com relação aos estudos por voltametria cíclica. Enquanto alguns devem ser submetidos a potenciais mais elevados para se observar os eventos de oxidação e redução de cada componente do sistema, outros precisam ser mantidos em baixos potenciais para que não ocorra lixiviação.

A Figura 13 apresenta o perfil típico de uma voltametria cíclica de um catalisador de Pd/C em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}), onde se observam correntes positivas (oxidação) e negativas (redução) que correspondem aos diferentes processos de transferência de carga que ocorrem nas diferentes regiões de potencial.

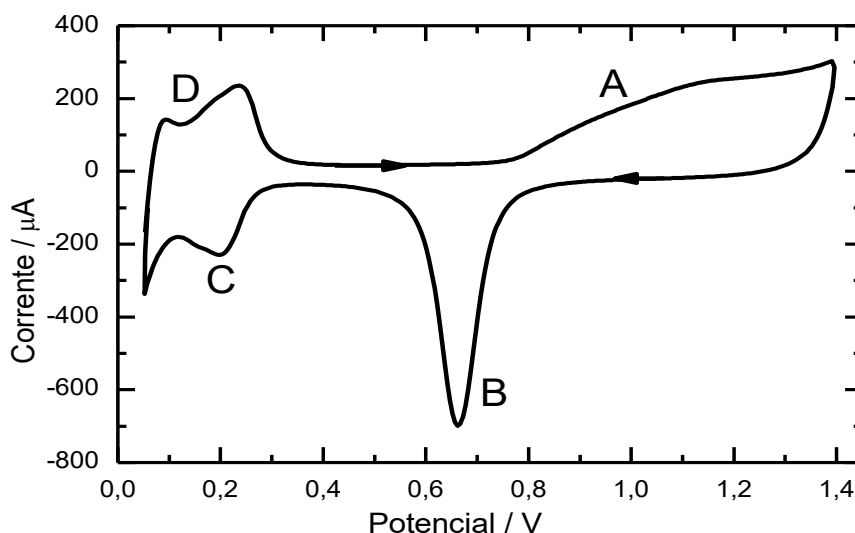


Figura 13 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador Pd/C registradas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

Começando em aproximadamente em 0,40 V e analisando a varredura positiva de potencial, se observa que entre 0,40 e 0,70 V a corrente é praticamente constante. Esta corrente corresponde ao carregamento da dupla camada elétrica. Após aproximadamente 0,70 V observa-se que a corrente aumenta em razão do início da oxidação do Pd (adsorção de espécies oxigenadas). A formação de óxido continua em toda a região A. Ao se alcançar o potencial de 1,40 V, o sentido da varredura de potencial é invertido. Na varredura negativa se observa um pico de corrente (B) por volta de 0,70 V que corresponde à redução do óxido de Pd (PdO). Continuando a varredura negativa, após uma região de dupla camada, as correntes observadas na região C correspondem à adsorção de átomos de hidrogênio (H adsorvido). Ao se retomar a varredura positiva, a passagem de corrente na região D está associada à dessorção oxidativa dos átomos de hidrogênio (H adsorvido $\rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$).

Além das voltametrias cíclicas em meio ácido, foram realizadas medidas em meio alcalino. A Figura 14 apresenta o perfil típico de uma voltametria cíclica de um catalisador de Pd/C em meio alcalino (KOH 0,1 mol L^{-1}).

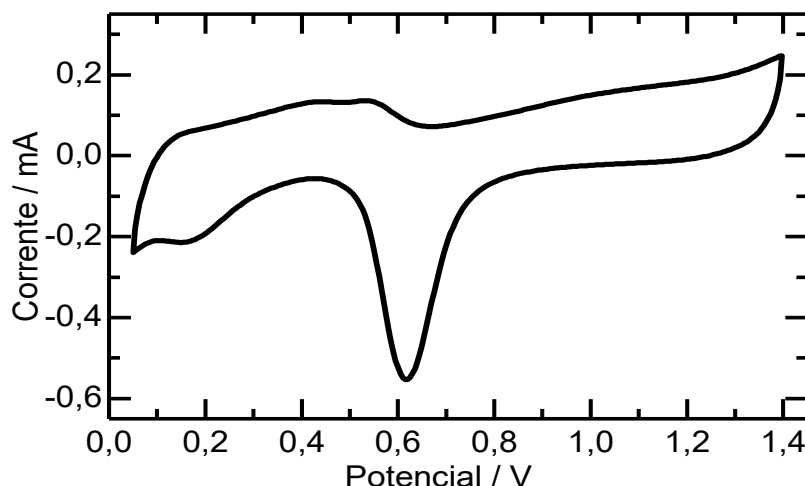


Figura 14 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador Pd/C registradas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

A principal diferença do meio alcalino para meio ácido é a ausência de regiões unicamente de carregamento de dupla camada elétrica e em regiões de baixo potencial junto aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio ocorrem processos de adsorção/dessorção de hidroxilas. Em meio alcalino a oxidação de Pd ocorre em uma região larga de potenciais começando próximo a 0,65 V.

Diferentemente do catalisador de Pd/C, o catalisador de PdCu/C não pode ser submetido a potenciais mais elevados uma vez que o Cu é facilmente lixiviado. Em consequência, as curvas de voltametria cíclica para PdCu/C são registradas até 1,0 V. A Figura 15 exibe as curvas de corrente-potencial obtidas em meio ácido para o catalisador de PdCu/C.

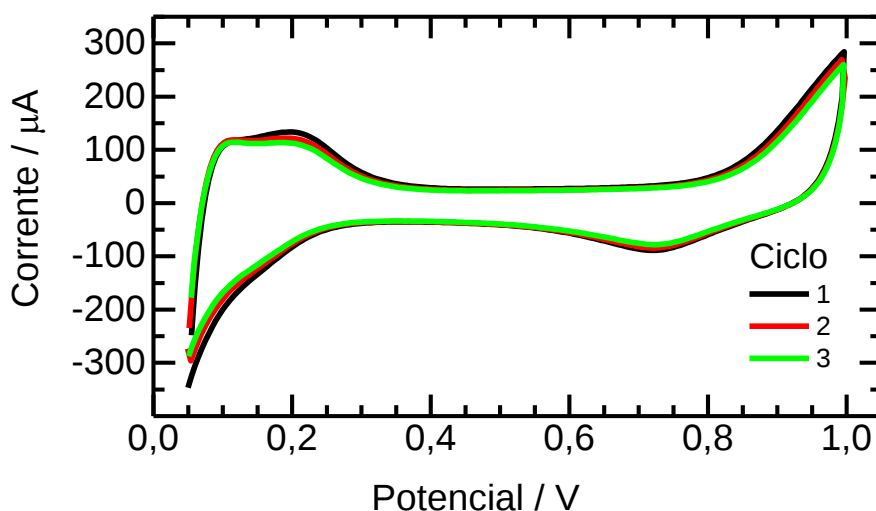


Figura 15 – Curvas de voltametria cíclica (três primeiros ciclos) para o catalisador PdCu/C registradas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

Da mesma forma que o Pd/C, o PdCu/C apresenta as regiões características de oxidação de Pd, redução de PdO, adsorção e dessorção de hidrogênio. Conforme o catalisador é submetido a ciclos de potencial até 1,0 V é possível notar uma ligeira diminuição na corrente de todas regiões, fato associado à baixa estabilidade do Pd e do Cu em meio ácido.

Comparando-se as curvas de voltametria cíclica do PdCu/C com Pd/C, Figura 16, é possível notar que as cargas de redução de PdO e de adsorção e dessorção de hidrogênio para o PdCu/C são menores, o que pode indicar que há átomos de Cu na superfície. Outro ponto a ser observado é a diminuição do potencial de oxidação/redução do Pd. Por outro lado, o Cu mais superficial poderia lixiviar.

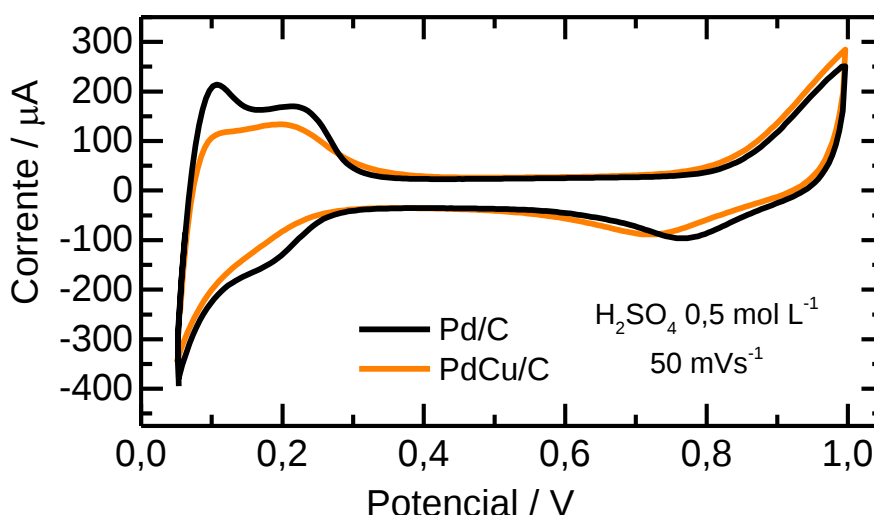


Figura 16 –Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores PdCu/C e Pd/C registradas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturadas com argônio a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

Em meio alcalino as mesmas diferenças podem ser observadas, como mostrado na Figura 17. Além das diferenças nas regiões de oxidação e redução de Pd, há uma diminuição da carga na região de adsorção/dessorção de hidrogênio que sugere uma diminuição da área superficial exposta de Pd, provavelmente devido a substituição de Pd por Cu na superfície do catalisador ou até mesmo um enfraquecimento na interação do hidrogênio com o Pd promovido pela presença do Cu na superfície.

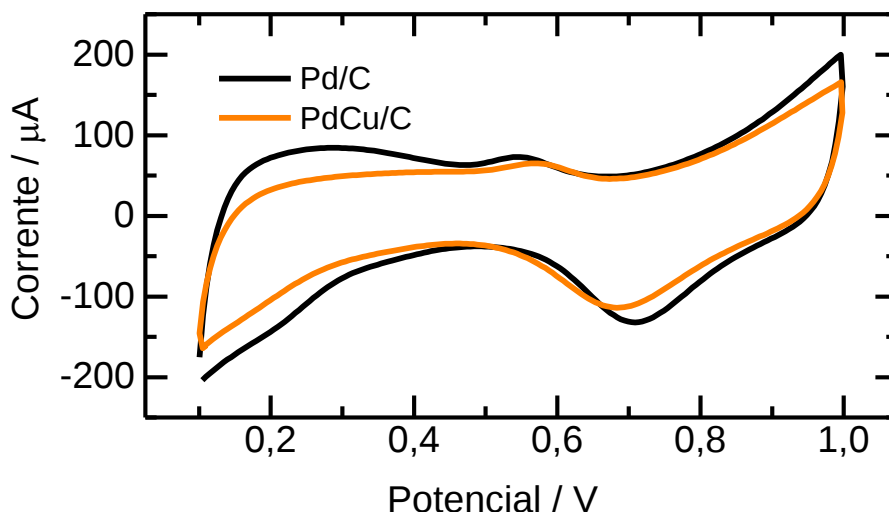


Figura 17 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores PdCu/C e Pd/C registradas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturadas com argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

Assim como o PdCu/C, o catalisador PdAg/C também não pode ser submetido a potenciais elevados. Assim, em meio ácido o limite superior utilizado para avaliar o PdAg/C é de 1,0 V. Mesmo neste potencial, os processos de lixiviação de prata já são consideráveis como pode ser visto na diferença entre o primeiro e segundo ciclo, mostrados na Figura 18. Pode-se notar ainda a ausência de regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio fato que pode estar associado à presença de Ag na superfície do catalisador.

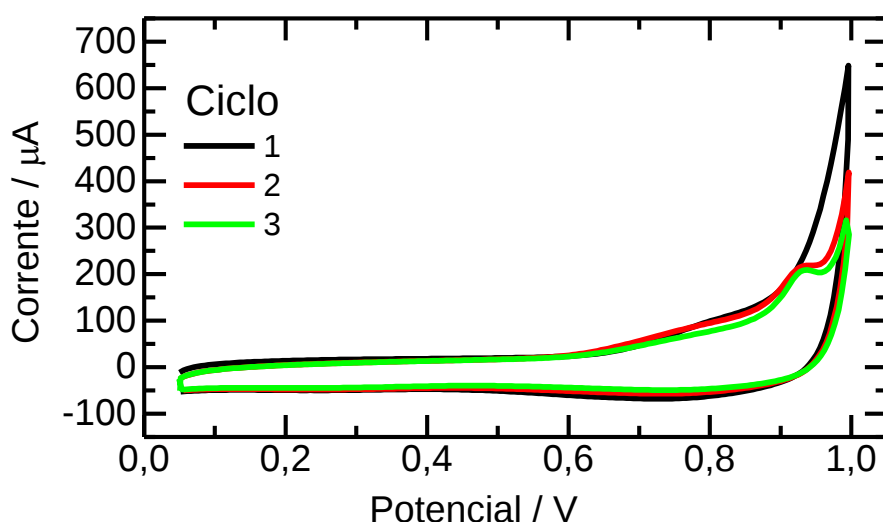


Figura 18 – Curvas de voltametria cíclica (três primeiros ciclos) para o catalisador PdAg/C registradas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

Na Figura 19 são mostradas as curvas obtidas até 1,0 V para PdAg/C e Pd/C em meio alcalino. É possível verificar na curva obtida para PdAg/C a supressão quase completa dos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio e das regiões de

oxidação/redução de Pd, o que poderia ser devido a uma camada de Ag. O aumento de corrente na varredura positiva é associado à oxidação/dissolução da Ag.

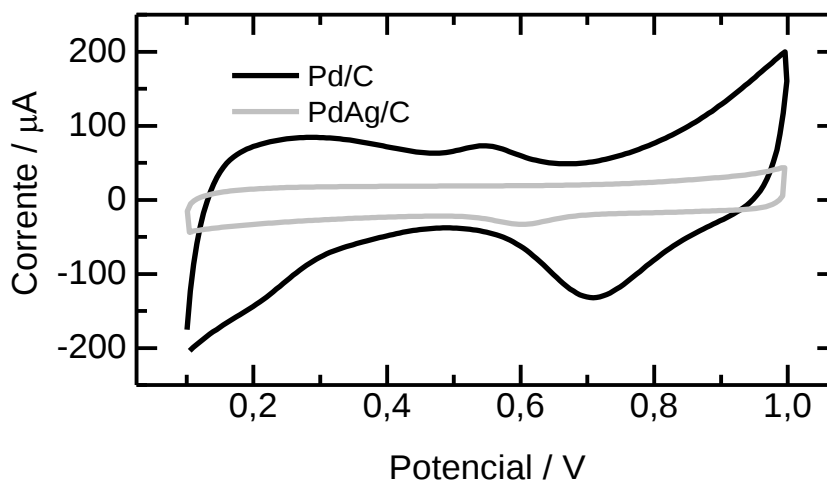


Figura 19 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAg/C e Pd/C registradas em solução de KOH 0,1 molL⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

Em meio alcalino pode-se avançar o potencial até valores mais elevados para explorar o catalisador, uma vez que a Ag é mais estável em meio alcalino. Assim, foram realizadas medidas até 1,4 V para se observar um pouco mais do perfil eletroquímico do catalisador. Como mostrado na Figura 20, ao se avançar o potencial até 1,4V se observa um pico de oxidação que pode ser atribuído aos processos de oxidação da Ag e do Pd. A posição deste pico sugere que o processo de oxidação de Pd, ocorre em potenciais maiores provavelmente devido ao efeito eletrônico da Ag (banda 4d do Pd mais preenchida). Na varredura reversa, há dois processos de redução, um em torno de 1 V é atribuído à redução de Ag₂O¹¹³ e o outro em torno de 0,6 V que corresponde à redução PdO.

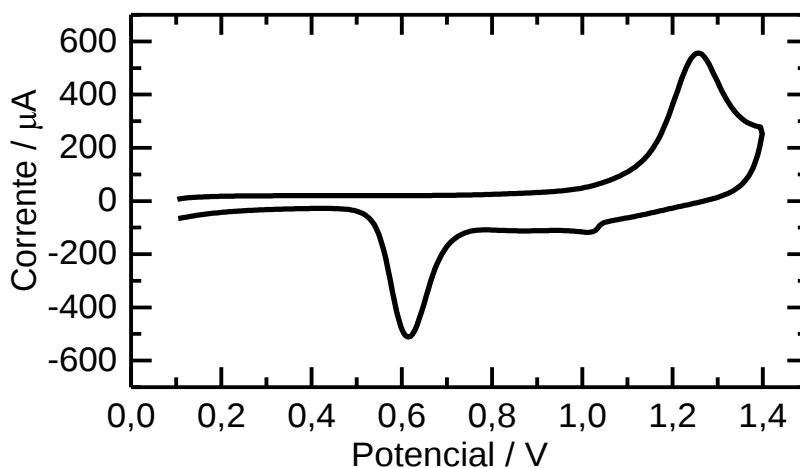


Figura 20 - Curva de voltametria cíclica para o catalisador PdAg/C (primeiro ciclo) registrada em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (**Fonte:** Autor, 2018.)

A comparação do primeiro ciclo com os três seguintes, Figura 21, mostra uma diminuição drástica da carga do pico de oxidação no segundo ciclo, o que indica que na primeira varredura de potencial houve uma pronunciada lixiviação de Ag. Nos ciclos posteriores, o pico de oxidação tem uma redução contínua e na varredura reversa a redução em torno de 1,0 V se torna cada vez menos evidente enquanto a carga de redução de PdO cresce ligeiramente. A medida que aumenta o número de ciclos, também se tornam visíveis desde 0,7 V os processos iniciais de oxidação de Pd.

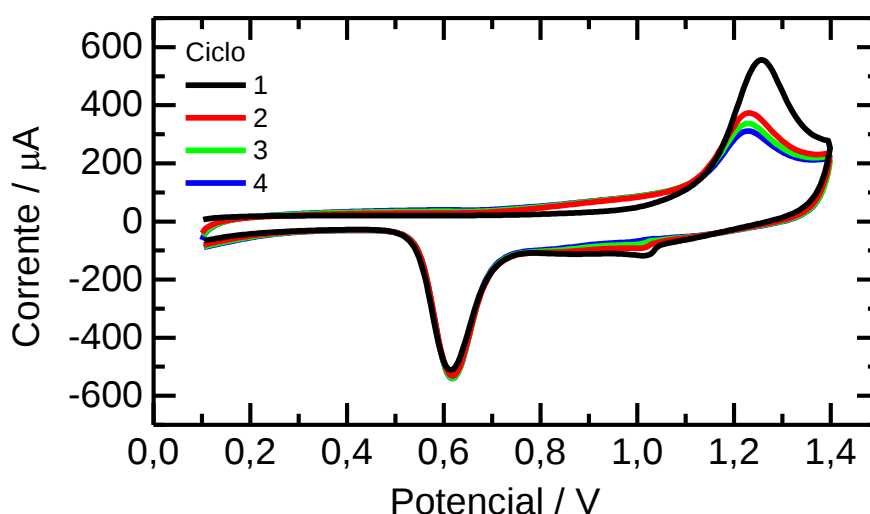


Figura 21 – Curvas de voltametria cíclica (quatro primeiros ciclos) para o catalisador PdAg/C registradas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

A Figura 22 mostra as curvas de corrente-potencial obtidas até 1,0 V para PdAu/C e Pd/C. Se observa que a curva obtida para PdAu/C praticamente não apresenta correntes de adsorção/dessorção de hidrogênio ou de oxidação/redução de Pd quando comparado com o Pd/C.

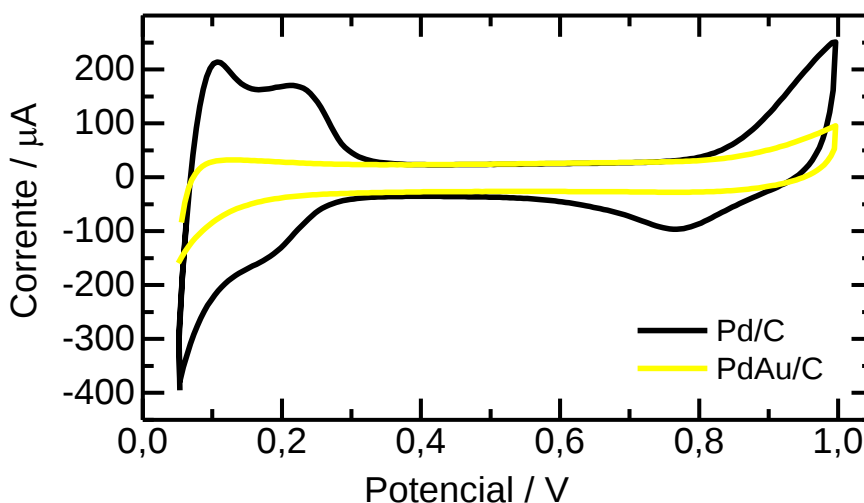


Figura 22 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAu/C e Pd/C registradas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

Diferentemente que os outros catalisadores, o PdAu/C pode ser submetido a potenciais mais elevados para avaliar os processos de oxidação/redução de Pd e Au. As curvas de corrente-potencial obtidas avançando o potencial limite são mostradas Figura 23.

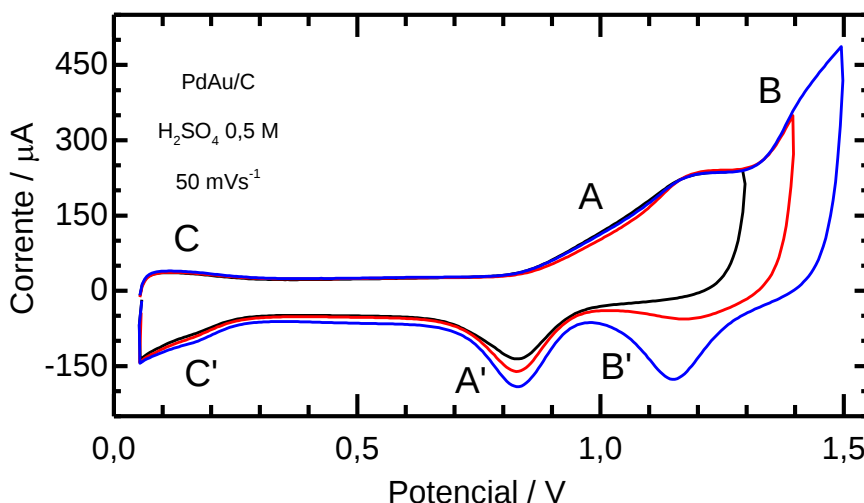


Figura 23 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador de PdAu/C registradas em solução de H_2SO_4 0,5 molL⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹ (Fonte: Autor, 2018.)

Nestas curvas é possível observar a partir de quais potenciais cada processo ocorre. Na varredura direta a oxidação de Pd a PdO ocorre a partir de 0,8 V (A), e os processos de oxidação do Au (B) ocorrem em potenciais mais elevados, começando a partir de 1,3 V. Na varredura reversa os processos de redução das espécies oxidadas de Au (B') ocorrem por volta de 1,1 V dependendo da extensão da oxidação previa, ou seja, do potencial limite ao que o catalisador foi submetido. Os processos de redução de PdO (A') também variam conforme a extensão da oxidação de Pd¹¹⁴ e conforme a concentração de Au na superfície do catalisador, como demonstrado por Rand e Woods em 1972¹¹⁵. Esta variação do potencial de redução parece ainda estar ligada diretamente com o preenchimento da banda 4d promovida pelo Au, como fora observado em um trabalho recente⁶⁹.

No estudo de diferentes ligas binárias, incluindo PdAu, Rand e Woods notaram que o potencial de redução do PdO pode ser utilizado para determinar a concentração relativa dos componentes na superfície da liga, propondo que a relação entre este potencial e a concentração fosse linear para os sistemas estudados¹¹⁵.

Assumindo-se então que este modelo seja verdadeiro para nanopartículas, pode-se avaliar a composição superficial do catalisador PdAu/C. Para tal é necessário

avaliar os padrões de Au/C e Pd/C e o catalisador de PdAu/C até o mesmo potencial e até um potencial suficientemente alto para que os processos sejam observáveis. Assim, foram realizadas medidas de voltametria cíclica para se determinar os potenciais dos picos de redução de PdO nos catalisadores de Pd/C e no PdAu/C e do AuO_x. Os resultados são mostrados na Figura 24.

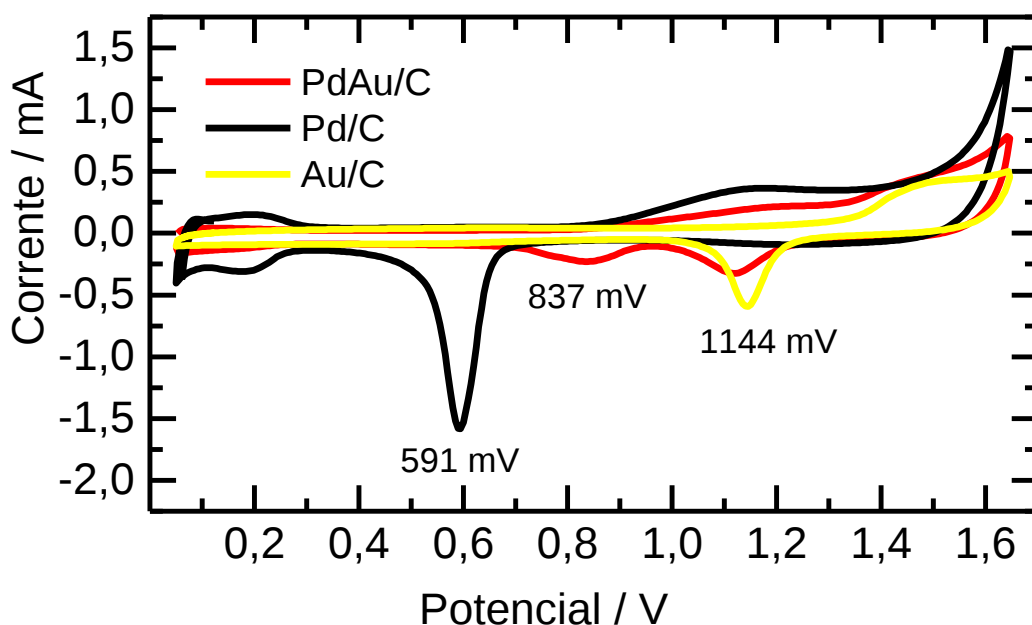


Figura 24 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAu/C, Au/C e Pd/C registradas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

Assim, com base no modelo proposto por Rand e Woods¹¹⁵ e com os valores obtidos a partir das curvas de corrente-potencial, a composição atômica da superfície do PdAu/C foi calculada com a equação:

$$\phi_{\text{Pd}} = 0,591 \times x_{\text{Pd}} + 1,144 \times x_{\text{Au}} \quad (1)$$

onde ϕ_{Pd} é o potencial de pico de redução do PdO no catalisador de PdAu de composição superficial desconhecida e os valores 0,591 e 1,144 são os potenciais do pico de redução (em Volts) dos óxidos para Pd/C puro e Au/C puros, e x_{Pd} e x_{Au} são as frações molares de Pd e Au, respectivamente, nas partículas bimetálicas. O valor calculado para composição superficial foi de 45% de Au 55% de Pd, valor próximo a concentração nominal de síntese.

Ao se explorar o catalisador de PdAu/C em meio alcalino, Figura 25, pode-se notar as mesmas características marcantes observáveis em meio ácido, como a supressão dos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio, o deslocamento do

pico de redução de PdO além da menor área de redução de PdO, causada pela menor área exposta devido à substituição de Pd por Au na superfície.

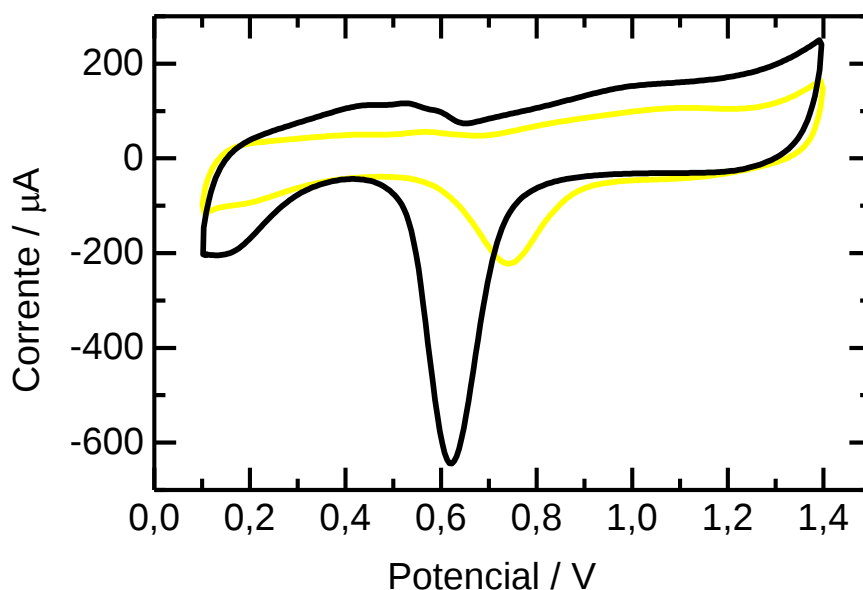


Figura 25 – Curvas de voltametria cíclica para os catalisadores de PdAu/C e Pd/C registradas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

4.3.1 Determinação de área ativa de Pd

Da mesma maneira que para os estudos por voltametria cíclica, cada sistema bimetalico apresenta uma dificuldade própria para a determinação da área eletroquimicamente ativa de Pd, uma vez que este pode ser considerado o sitio ativo de tais catalisadores nas condições utilizadas para avaliação de oxidação de etanol. Assim, cada um será tratado separadamente.

Os sistemas Pd/C e PdAu/C são expostos primeiro para mostrar a validade dos dois métodos utilizados para determinação de área, uma vez que estes dois sistemas são passíveis de tais análises. Por outro lado, os catalisadores PdAg/C e PdCu/C só podem ser analisados por um método cada, como será discutido a seguir.

O comportamento do Pd é bem conhecido na literatura e apresenta poucos desafios. A área eletroquimicamente ativa foi determinada por dois métodos, redução de uma monocamada de PdO e por *stripping* de CO.

Para determinação da área pelo método de *stripping* de CO as medidas foram realizadas em meio ácido. Curvas típicas são mostradas na Figura 26. A determinação de área é baseada na integração do pico de oxidação de CO adsorvido ao Pd e desta

integração é subtraída a contribuição da formação de óxido de Pd¹¹⁶. No entanto, para tal subtração é necessário que as áreas de redução de óxido do primeiro e segundo ciclo sejam próximas, o que não ocorre para o Pd/C. Assim optou-se por utilizar uma aproximação utilizada em um trabalho recente do grupo⁶⁹, onde é feita uma razão entre as áreas de redução de PdO entre o primeiro e segundo ciclo e esta razão é utilizada para corrigir a carga de oxidação de Pd para que esta seja então subtraída da carga de oxidação CO do primeiro ciclo. A área de Pd calculada dessa forma foi de 4,0 cm², área próxima às encontradas para Pd/C produzido pelo método de síntese em sistema bifásico em outros trabalhos do grupo.

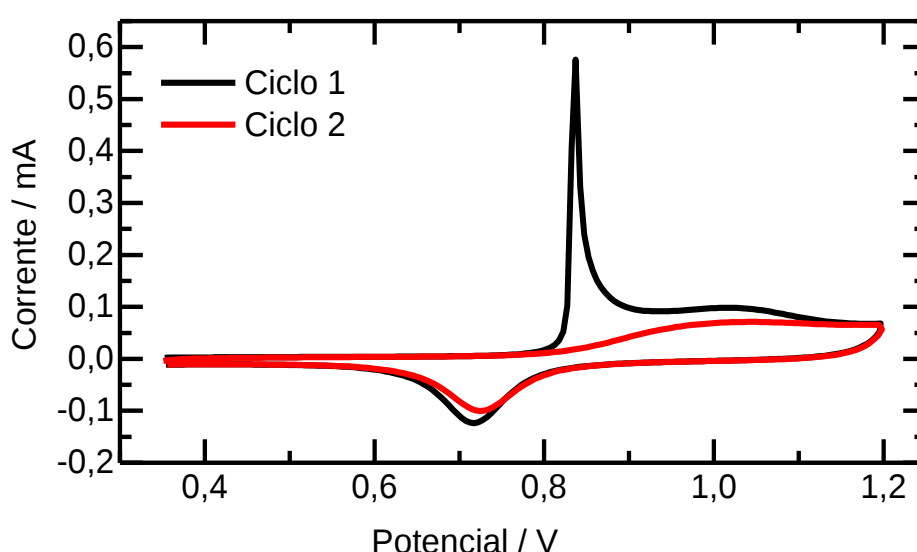


Figura 26 – Curva de corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido no catalisador de Pd/C registrada em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

Apesar da menor estabilidade do Pd em meio ácido, a determinação da área pelo método da redução de uma monocamada de PdO foi realizada neste meio devido à melhor definição dos processos que em meio alcalino. Como é conhecido na literatura, o potencial de formação de monocamada de PdO (E_{MCPdO}) é de 1,45 V. Assim, foram realizadas voltametrias cíclicas até este potencial. Os experimentos foram realizados de duas formas, iniciando-se a varredura de potencial de 0,350 V, ou seja, da região da dupla camada elétrica, e iniciando-se de 0,050 V (região de adsorção/dessorção de hidrogênio). O último caso, poderia ter um efeito de limpeza e/ou poderia degradar a superfície do catalisador, uma vez que o hidrogênio tende a permear o Pd afetando a estrutura. As curvas de corrente-potencial são mostradas na Figura 27.

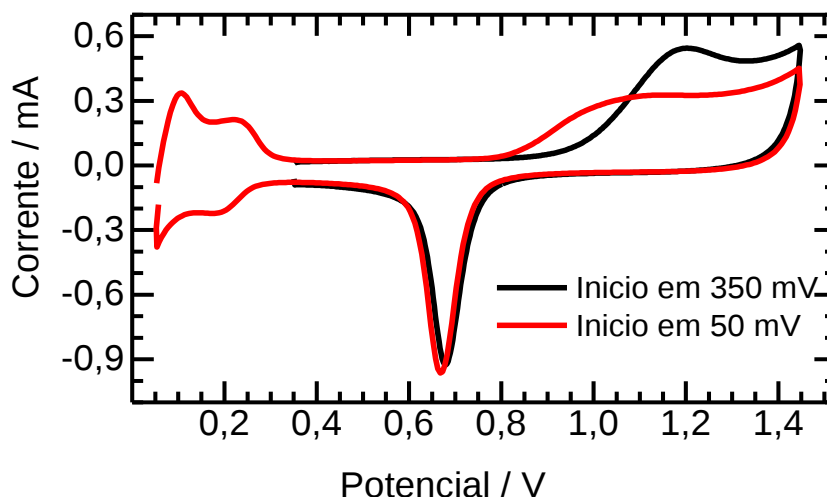


Figura 27 – Curvas de voltametria cíclica para o catalisador de PdAu/C registradas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada de argônio a 50 mVs^{-1} , começando a partir de 0,050 V (em vermelho) e começando em 0,350 V (em preto). (Fonte: Autor, 2018.)

A área de Pd eletroquimicamente ativa foi calculada utilizando-se $424\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ como densidade da carga de redução de uma monocamada de PdO. As áreas obtidas foram de 3,9 e 4,0 cm^2 para os processos iniciados em 0,35 e 0,050 V, respectivamente. Ou seja, há uma diferença de 3% entre os valores obtidos ao iniciar a varredura na região da dupla camada ou na região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

Apesar de ser uma técnica bem conhecida, o stripping de CO é uma técnica controversa sendo tópico de algumas discussões na literatura. Alguns autores consideram que a formação da monocamada é incompleta e utilizam fatores de correção para estimar a área se fosse formada a monocamada completa⁵⁵. Outros autores ainda apontam que ocorre um rearranjo na estrutura da superfície durante a adsorção do CO¹¹⁷, o que poderia gerar erro na determinação da área ativa. Ao se comparar a área calculada pelo método da redução da monocamada de PdO e pelo método do stripping de CO, observa-se uma diferença menor que 3%, o que indica a confiabilidade da metodologia utilizada em um trabalho recente do grupo⁶⁹.

Assim como para o Pd/C, pode-se determinar a área do PdAu/C tanto por stripping de CO quanto pelo método de redução de uma monocamada de PdO.

A Figura 28 mostra as curvas obtidas para determinação da área do catalisador de PdAu/C pelo método do stripping de CO. Como já mencionado anteriormente, para a determinação da área a carga de oxidação de Pd é ajustada com a razão das cargas de redução de PdO do primeiro para o segundo ciclo.

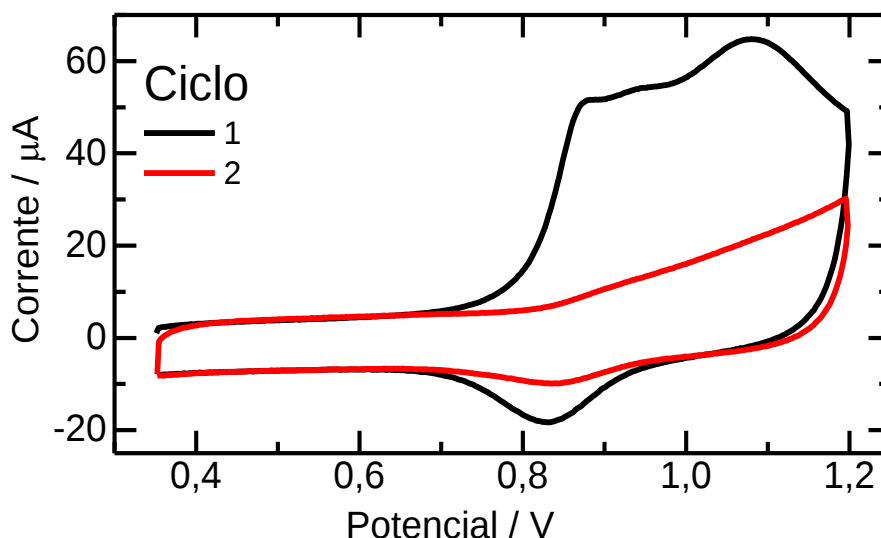


Figura 28 – Curva de corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido registrada para o catalisador de PdAu/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

Aplicando-se esta aproximação foi determinada uma área de $1,1 \text{ cm}^2$ de Pd no catalisador, área bem menor que as observadas para o catalisador de Pd/C, mas que pode ser compreendida como sendo derivada da substituição dos átomos de Pd por Au na superfície das nanopartículas e do tamanho maior das nanopartículas de PdAu, que fazem com que a área superficial seja menor.

A área eletroquimicamente ativa foi determinada também pelo método da redução da monocamada de PdO, e para isso foi necessário se determinar o potencial no qual é formada a monocamada de PdO. Este tópico foi extensamente estudado por Łukaszewski e Czerwiński¹¹⁸ que demonstraram que alterar a composição superficial altera o E_{MCPdO} , e segundo os autores este potencial varia linearmente com concentração de Au na superfície.

Utilizando-se o modelo de Łukaszewski e Czerwiński¹¹⁸ junto ao valor de porcentagem de Au superficial calculado pelo modelo de Rand e Woods¹¹⁵ é possível determinar o E_{MCPdO} . Os resultados da utilização dos modelos de Łukaszewski e Czerwiński de determinação de E_{MCPdO} e de Rand e Woods de determinação de composição superficial são mostrados na Figura 29.

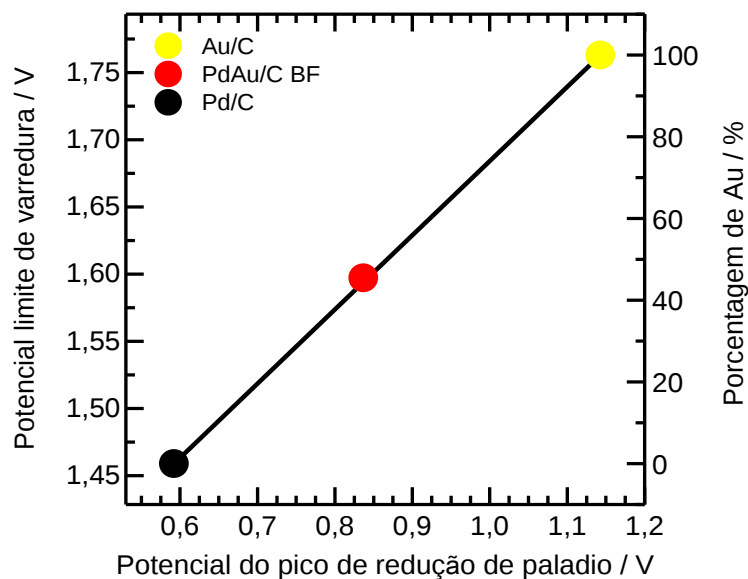


Figura 29 – Potencial de formação de monocamada de PdO e porcentagem de Au na superfície do catalisador versus o potencial do pico de redução de PdO. (Fonte: Autor, 2018.)

Assim, determinou-se que para o catalisador de PdAu/C com uma porcentagem de Au superficial de 45% o E_{MCPdO} deve ser de 1,595 V. Com o valor de E_{MCPdO} foram realizadas medidas de voltametria cíclica até tal potencial para o catalisador de PdAu/C. Uma curva de corrente-potencial está exibida na Figura 30.

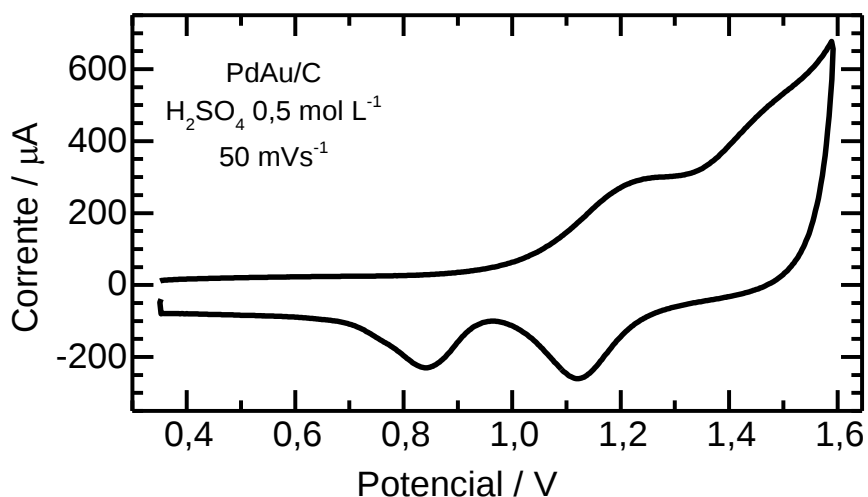


Figura 30 – Curva de voltametria cíclica para o catalisador de PdAu/C registrada em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada de argônio a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

A área de Pd eletroquimicamente ativa foi calculada utilizando-se 424 $\mu C\ cm^{-2}$ como densidade de carga de redução de uma monocamada de PdO. A área calculada foi de 1,1 cm^2 , valor igual ao determinado pelo método de stripping de CO^{69} .

Assim como para o Pd/C, medidas de stripping de CO foram realizadas para catalisador de PdCu/C com o intuito de estimar a área eletroquimicamente ativa. As

curvas obtidas, Figura 31, se assemelham muito às obtidas para Pd/C indicando uma quantidade expressiva de Pd na superfície do catalisador.

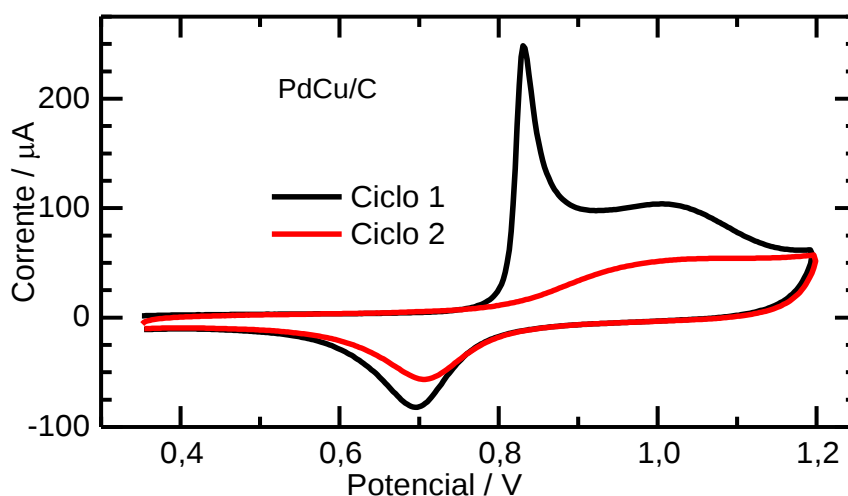


Figura 31 – Curva de corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido registrada para o catalisador de PdCu/C em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

A área ativa foi estimada em $3,7 \text{ cm}^2$, valor menor que o obtido para o Pd/C, o que faz sentido com a substituição de átomos de Pd por átomos de Cu na superfície do catalisador, no entanto a superfície parece se rica em Pd como pode se notar pela semelhança entre os perfis de oxidação de CO adsorvido do PdCu/C e do Pd/C.

Como o cobre tende a se dissolver em potenciais mais elevados, o que levaria à modificação da composição e rugosidade da superfície, a determinação de área pelo método do PdO não é viável, assim a área foi determinada pelo método do stripping de CO.

Para tentar estimar a área de Pd no catalisador de PdAg/C foram realizadas medidas de stripping de CO. A Figura 32 mostra que inicialmente o perfil corrente-potencial exibe um pico de corrente que pode ser associado a um processo de dissolução de Ag que em solução de H_2SO_4 leva à formação de um filme de Ag_2SO_4 que passiva a superfície¹¹⁹. Os processos de oxidação de CO neste catalisador não são observáveis ou não são distinguíveis dos processos da Ag.

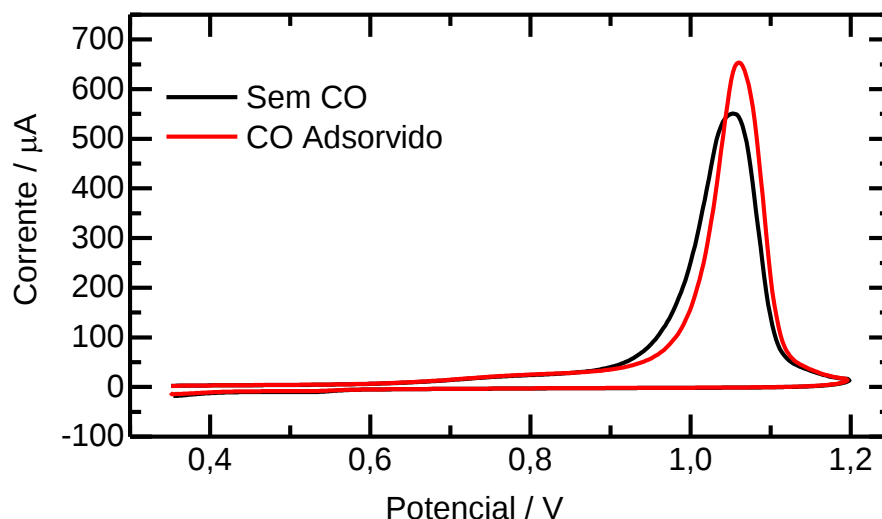


Figura 32 – Curvas de corrente-potencial registradas para o catalisador de PdAg/C, com e sem CO adsorvido, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

Outro fato a ser considerado é que a presença de Ag na superfície do catalisador parece afetar a adsorção do CO como pode ser observado comparando-se a carga do pico de oxidação que deveria ser relacionada ao stripping de CO com a sua análoga sem a adsorção de CO. Nesta comparação é observado que as cargas são praticamente idênticas: $6208 \mu\text{C}$ para o stripping de CO e $6202 \mu\text{C}$ sem CO. Ou seja, a ligeira diferença de $6 \mu\text{C}$ facilmente pode ser considerada dentro do erro da medida. Apesar de não ser possível calcular a área a partir desta medida é evidente uma diferença no perfil corrente-potencial do catalisador com e sem CO, que indicaria uma pequena quantidade de Pd na superfície.

Com a impossibilidade de se determinar a área ativa por stripping de CO, resta a opção de se obter a área pelo método de redução de uma monocamada de PdO, método comumente utilizado na literatura para PdAg, embora os detalhes sobre a forma em que é feita esta determinação sejam em geral omitidos^{78; 79; 120}.

Para determinação de área pelo método de redução da monocamada primeiro foi necessário determinar em qual potencial forma-se a monocamada. Assim, foram realizadas voltametrias cíclicas em meio alcalino até potenciais cada vez maiores, como mostrado na Figura 33. Destas voltametrias foram calculadas as cargas de redução de PdO, e estas cargas foram plotadas contra o potencial limite como mostrado na Figura 34.

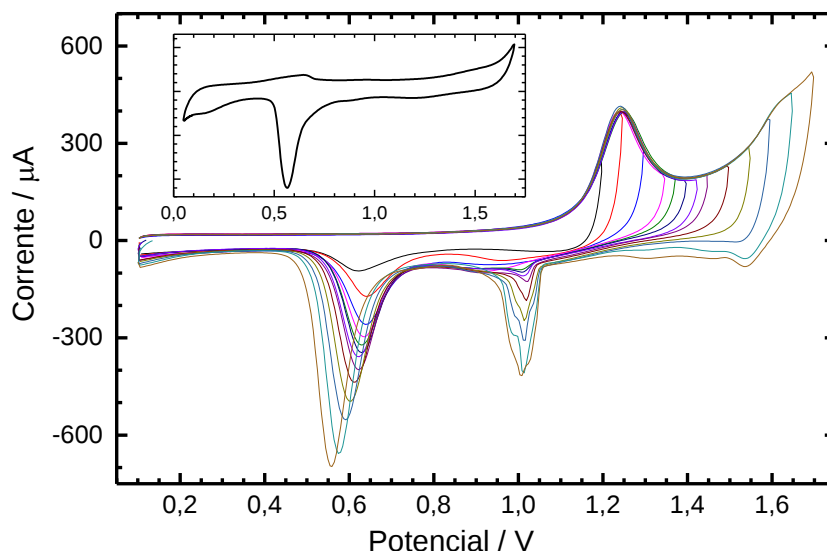


Figura 33 – Curvas de corrente-potencial registradas com diferentes potenciais limites superiores para o catalisador de PdAg/C em meio alcalino. Inserida: Voltametria de Pd/C para comparação (**Fonte:** Autor, 2018.)

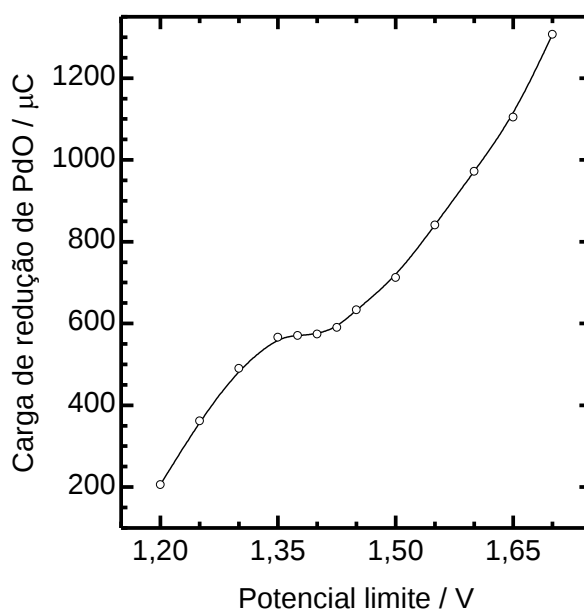


Figura 34 –Carga de redução de PdO versus potencial limite aplicado. (**Fonte:** Autor, 2018.)

Ao se observar como a carga de redução de PdO se comporta conforme o limite superior da voltametria aumenta, Figura 34, pode-se notar que a carga aumenta rapidamente enquanto a formação da monocamada de PdO está incompleta. Nesta região, um pequeno pico de redução em torno de 1,0 V é aparente, e pode ser atribuído à redução de óxido de Ag. A partir de 1,35 V começa a se formar um pequeno patamar, que pode ser atribuído à finalização da formação de uma monocamada de PdO. Após a formação da monocamada, a carga volta a aumentar devido à formação de múltiplas camadas de PdO e à oxidação da Ag. Também se observa nas curvas

da Figura 33 que o pico de redução de óxidos de Ag continua aumentando a medida que o limite de potencial aumenta.

Considerando-se então que a monocamada se completa no ponto em que a carga apresenta seu ponto de inflexão e desprezando a contribuição da oxidação da Ag que é pequena até este ponto, tem-se uma carga de redução de PdO de 571 μC que corresponde a uma área de aproximadamente 1,4 cm^2 de Pd. Se for considerado que a monocamada pode ter sido completada no início ou no final do pequeno patamar a área calculada pode variar entre 1,3 e 1,4 cm^2 , que representa uma variação pequena e dentro do erro experimental. Assim para efeitos práticos a área considerada foi de 1,4 cm^2 de Pd no PdAg/C, uma vez que este é o valor mais frequente no pequeno patamar

4.5 AVALIAÇÃO DA ELECTROOXIDAÇÃO DE ETANOL

O desempenho catalítico dos catalisadores na reação de oxidação de etanol foi investigado tanto por métodos eletroquímicos, avaliando por voltametria cíclica e cronoamperometria, quanto por métodos espectro-eletroquímicos, utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho in situ. Os dados obtidos das medidas espectroscópicas serão mostrados primeiro para que as conclusões extraídas da sua análise possam ser utilizadas na discussão dos dados obtidos pelos métodos eletroquímicos convencionais.

4.5.1 *Estudos por espectroscopia de absorção no infravermelho*

Para tentar compreender melhor a forma como os catalisadores agem foram registrados espectros de infravermelho (FTIR in situ) entre 0,05 V e 1,10 V, em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} contendo etanol 0,5 mol L^{-1} . Os espectros obtidos são mostrados na Figura 35. De modo geral, se observam duas bandas para cima que indicam o consumo de espécies consumidas em torno de 1080 e 1040 cm^{-1} (estiramento do C-O no etanol) atribuídas à diminuição da quantidade de etanol de eletrólito formada entre o catalisador e a janela de CaF_2 , e bandas para baixo em 1545 e 1415 cm^{-1} (estiramentos do COO^- simétrico e assimétrico, respectivamente)¹⁰² atribuídas a

formação de acetato. Estas bandas aparecem nos espectros em torno de 0,4 V para Pd/C, em 0,5 V para PdCu/C e PdAu/C e em 0,6 V para o catalisador PdAg/C.

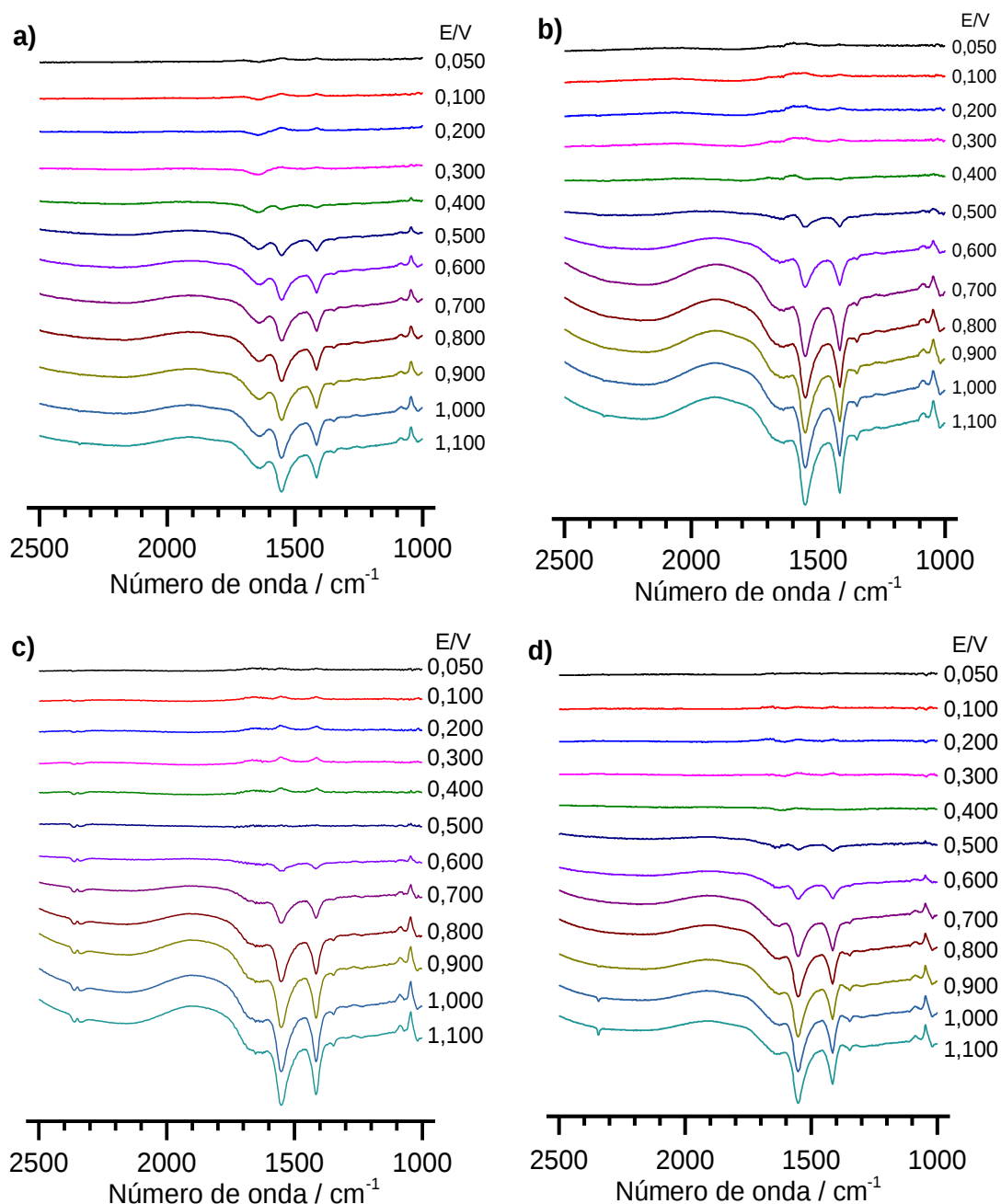


Figura 35 – Espectros de FTIR *in situ* registrados em diferentes potenciais em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ (100 interferogramas). a) Pd/C, b) PdCu/C, c) PdAg/C, d) PdAu/C. (Fonte: Autor, 2018.)

Para a análise, cada espectro obtido em um potencial (E_x) foi subtraído do espectro obtido no potencial anterior menor em 100 mV (E_{x-1}). Desta forma, o espectro resultante evidencia as mudanças que ocorrem em um intervalo de 0,1 V de potencial, eliminando o efeito cumulativo das medidas. Tais espectros subtraídos são mostrados na Figura 36, apresentando para cada intervalo de ΔE os espectros obtidos fazendo

estas subtrações para Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdAu/C. O perfil dos espectros gerados fazendo as subtrações permanece sem mostrar características marcantes para todos os catalisadores, até atingir 0,4 V onde para o ΔE 0,4-0,3V os catalisadores de Pd/C, PdAg/C e PdAu/C mostram pequenos picos de formação de acetato (picos para baixo em torno de 1545 e 1415 cm^{-1}) como pode ser visto nos espectros ampliados mostrados na Figura 37, onde é visível ainda uma banda em 1600 cm^{-1} para o Pd/C e PdAu/C referente à variação de água na fina camada de eletrólito entre o eletrodo e a janela de CaF_2 , característica inerente do experimento.

Para potenciais maiores que 0,5 V todos os catalisadores já se mostram ativos oxidando o etanol, como pode ser visto pelos picos característicos de consumo de etanol em 1040 e 1080 cm^{-1} além dos picos cada vez mais pronunciados de formação de íons acetato em 1545 e 1415 cm^{-1} . No intervalo 0,8-0,7 V, o espectro do catalisador PdAu/C começa a mostrar o surgimento de um pico para cima em 1390 cm^{-1} que indica a formação de carbonato. A mesma banda, mas em intensidade relativa menor, se torna aparente no mesmo intervalo de potencial para Pd/C. No intervalo subsequente (0,9 – 0,8 V), o catalisador PdCu/C começa a apresentar também a banda para cima em 1390 cm^{-1} (estiramento C-O no CO_3^{2-}).¹²¹ A formação de carbonato indica a quebra da ligação C-C. Para o Pd/C a diferença entre os espectros em um e outro potencial tende a diminuir enquanto o espectro para PdAg/C permanece aparentemente inalterado. Para PdAu/C também aparece um diminuto pico em 2340 cm^{-1} que passa quase despercebido, mas que pode ser visto na ampliação do espectro mostrada na Figura 38. Este pico é atribuído à formação de CO_2 e indica que a oxidação de etanol produz a acidificação da camada de eletrólito.

Para os intervalos seguintes há uma diminuição das bandas observáveis indicando que há pouca diferença entre os espectros obtidos em E_x e E_{x-1} , enquanto para o catalisador PdAu/C há um crescimento do pico em 2340 cm^{-1} que indica a formação de CO_2 .

Aparentemente, até 0,7 V os catalisadores seguem a mesma via reacional. Para potenciais maiores, os catalisadores PdAu/C, Pd/C (0,8-0,7 V) e o PdCu/C (0,9-0,8 V) apresentam indícios da quebra da ligação C-C seguindo para as vias de formação de intermediários de um carbono enquanto PdAg/C permanece formando espécies com dois carbonos.

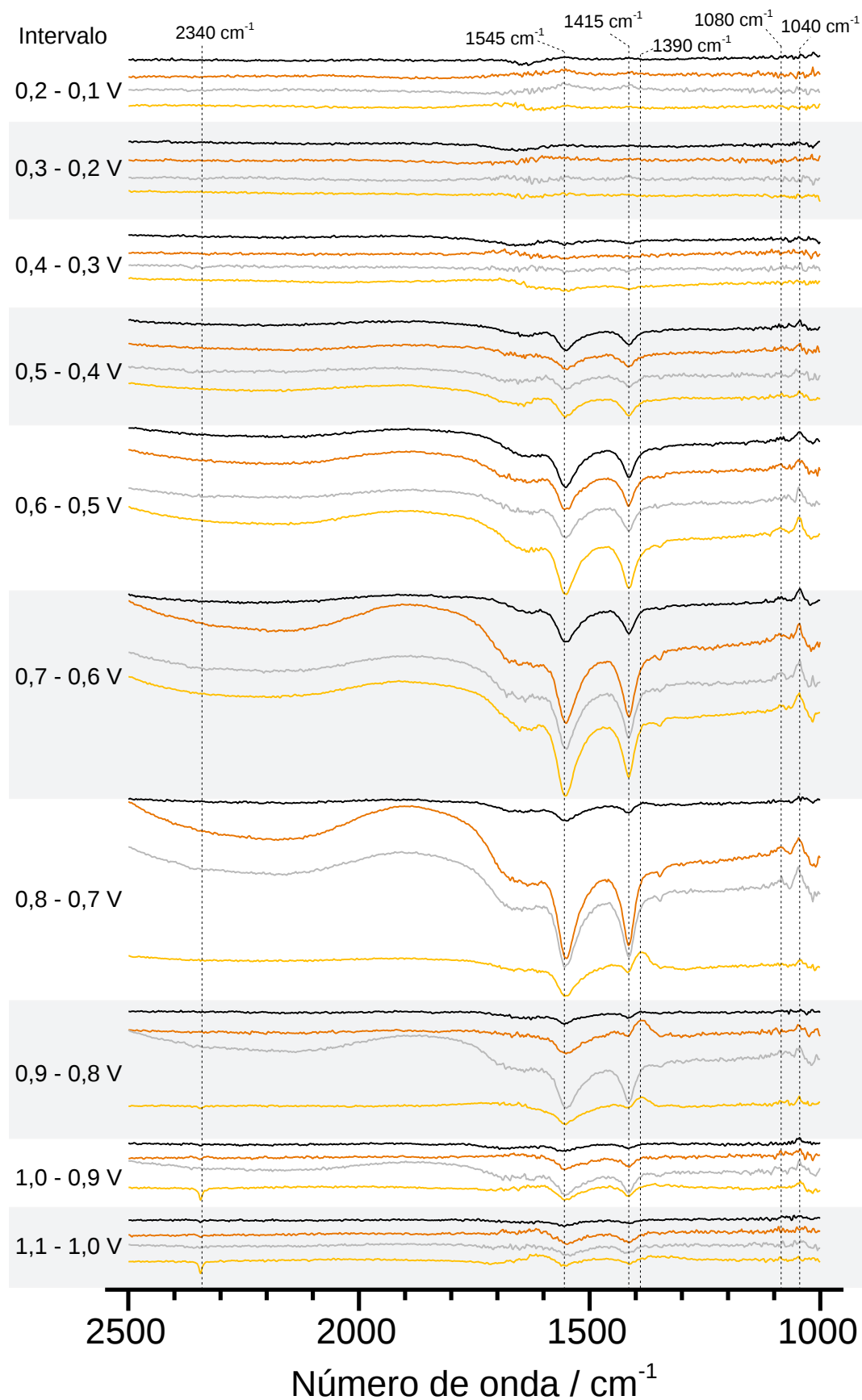


Figura 36 – Espectros resultantes da subtração de espectros obtidos em E_{x-1} de espectros obtidos em potencial E_x . Para cada intervalo de potenciais, os resultados são mostrados para Pd/C(—), PdCu/C(—), PdAg/C(—) e PdAu/C(—). (Fonte: Autor, 2018.)

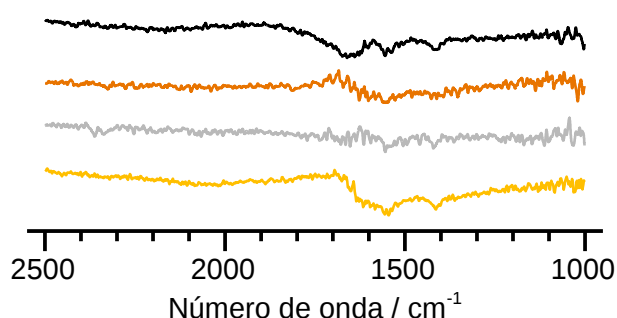


Figura 37 – Ampliação dos espectros calculados para o ΔE 0,4-0,3V para os catalisadores de Pd/C(—), PdCu/C (—), PdAg/C(—) e PdAu/C(—). (Fonte: Autor, 2018.)

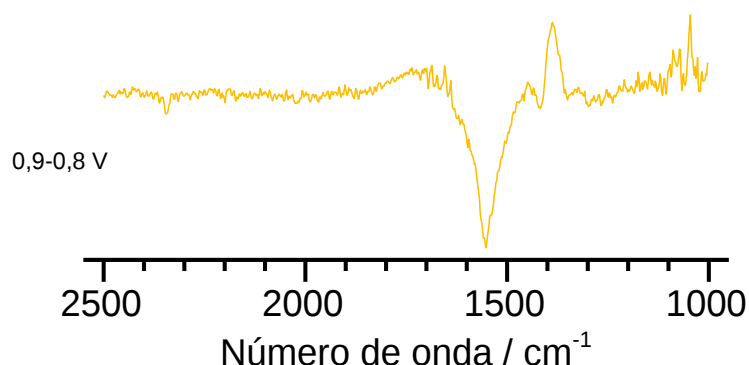


Figura 38 – Ampliação do espectro calculado para o ΔE 0,9-0,8V para o catalisador de PdAu/C. (Fonte: Autor, 2018.)

4.5.2 Estudos por métodos eletroquímicos

Para a avaliação da atividade, cada catalisador será tratado separadamente e ao final serão unidas as informações de todos catalisadores para avaliar o efeito do segundo metal na oxidação de etanol. A discussão dos dados deve começar pelo catalisador de PdAg/C, pois as análises dos resultados levaram a achados que ecoaram nas análises dos resultados obtidos para os outros catalisadores.

A princípio, para verificar a atividade dos catalisadores foram feitos testes de cronoamperometria em potencial constante de 0,6 V. Nestes experimentos, o catalisador de PdAg/C se mostrou praticamente inativo com relação à reação de oxidação de etanol, apresentando corrente de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ após 45 minutos de polarização. Após este teste, foram realizadas voltametrias cíclicas em meio alcalino com etanol ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{etanol } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), onde a inatividade do material foi observada na primeira varredura positiva que apresenta apenas um pico referente aos processos da Ag (oxidação e dissolução) em potenciais maiores que 1,2 V, como se

observa na Figura 39. Na varredura em sentido negativo, se observa o processo de “reativação” onde a superfície do Pd fica livre de óxidos e fornece sítios para a oxidação do álcool. Ao se iniciar o segundo ciclo da voltametria foi observado um grande pico de corrente de oxidação de etanol, que tende a aumentar conforme a passagem dos ciclos enquanto o pico de oxidação acima de 1,2 V diminui cada vez mais. Estes resultados são compatíveis com uma camada superficial muito rica em Ag que seria dissolvida na primeira varredura positiva, deixando sítios de Pd expostos à solução.

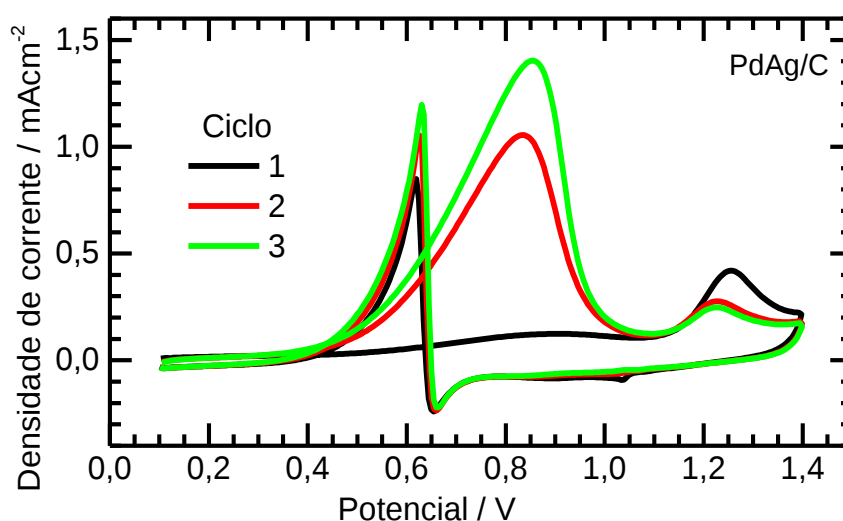


Figura 39 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para o PdAg/C registradas a 50 mVs^{-1} em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. (Fonte: Autor, 2018.)

Após esta descoberta, os catalisadores foram avaliados sem nenhum tratamento e após um tratamento realizando 5 ciclos de potencial a 50 mVs^{-1} , utilizando limites de potencial de 1,0 V e 1,4 V e solução alcalina com e sem etanol.

As curvas de corrente-tempo obtidas nestes experimentos são mostradas na Figura 40. Nestas curvas é possível ver o efeito dos tratamentos. Antes do tratamento e com um tratamento brando de 5 ciclos até 1,0 V, o material permanece inativo pois a oxidação/dissolução da Ag somente é significativa acima de 1 V, como evidenciado pelas curvas de voltametria obtidas até diferentes potenciais limite da Figura 34. Ao se submeter o catalisador de PdAg/C a 5 ciclos de potencial até 1,4 V, o material passa a exibir uma atividade muito superior que quando não se é aplicado nenhum tratamento. Neste caso, a melhora de atividade é atribuída principalmente à dissolução da camada superficial de Ag e à exposição de sítios de Pd à solução. Foi

observado também que se o tratamento for feito com etanol na solução o aumento da atividade é ainda maior que quando realizado sem etanol, fenômeno para o qual não temos uma explicação.

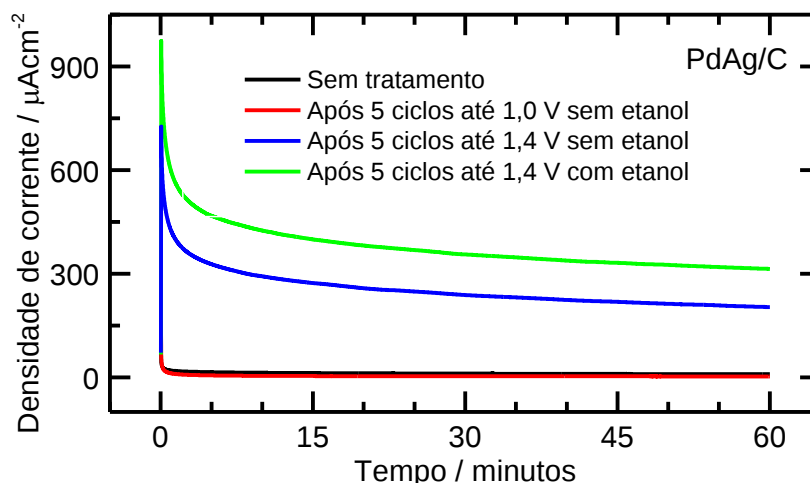


Figura 40 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por cronoamperometria registradas para PdAg/C polarizado em 0,6 V em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,0 e 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs⁻¹. (Fonte: Autor, 2018.)

A princípio, o aumento na atividade verificado após o tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V é atribuído principalmente à lixiviação de Ag liberando sítios ativos, apesar de que outras contribuições como limpeza da superfície e/ou reestruturação da superfície também possam existir.

Para testar as diferentes possibilidades foram realizadas medidas de stripping de CO com o catalisador sem nenhum tratamento, após um único ciclo até 1,4 V e após 5 ciclos até 1,4 V. Os resultados são mostrados na Figura 41, onde observa-se que o tratamento até 1,4 V com 1 ou 5 ciclos modifica fortemente o perfil da oxidação de CO adsorvido. O fato do pico de redução de PdO não ser visível quando não se é aplicado nenhum tratamento é compatível com uma superfície na qual inicialmente quase não há Pd exposto à solução. O pico de corrente anódica observado antes dos tratamentos seria, como já mencionado, devido a um extenso processo de oxidação de Ag que leva à formação de um filme de Ag₂SO₄ que passiva o eletrodo¹¹⁹. Após a realização de ciclos de potencial até 1,4 V em meio alcalino, há uma mudança drástica na forma das curvas de stripping de CO em meio ácido. Na varredura positiva se observa que a corrente começa a aumentar por volta de 0,9 V e na varredura reversa se observa que aparece o pico de redução de PdO, apresentando uma diminuição de

carga quando se compara com a curva após 5 ciclos até 1,4 V. A comparação das cargas anódica e catódica das curvas obtidas após os tratamentos indica que a oxidação de CO, que parece começar por volta de 0,9 V, e a oxidação de Pd se sobrepõem.

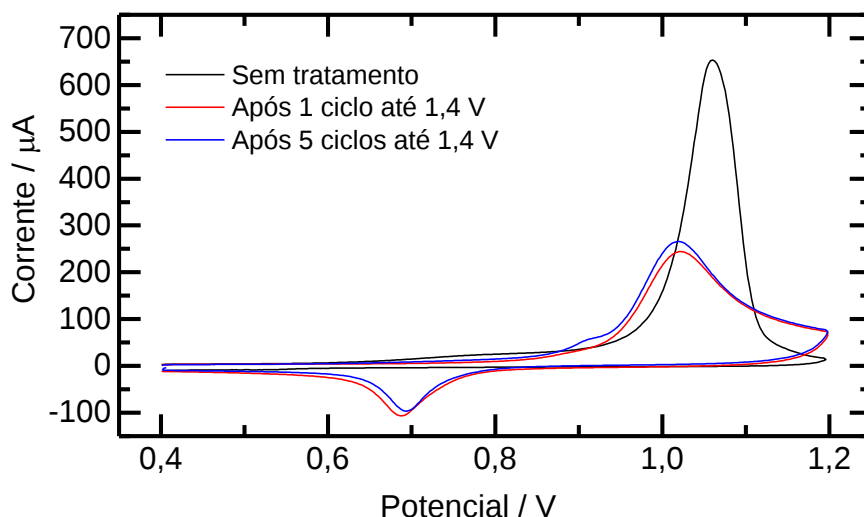


Figura 41 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador PdAg/C em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a 10 mVs^{-1} . O tratamento de 1 e 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

A ausência de um pico característico de oxidação de CO mesmo após os tratamentos pode ser entendida como sendo derivada da fraca interação do PdAg com o CO. Conforme é aplicado um tratamento mais extenso (5 ciclos) começariam a ser formadas regiões mais ricas em Pd que possuem uma interação mais forte, e por isso se define melhor o pequeno pico que aparece em 0,92 V.

Entre as hipóteses levantadas anteriormente este teste mostrou que de fato há uma reestruturação na superfície do catalisador expondo mais sítios de Pd à solução e que este fenômeno pode ser atribuído à lixiviação de Ag da superfície durante os tratamentos em meio alcalino. Com relação a limpeza da superfície, o mais provável é que em alguma medida esteja acontecendo, mas não é possível precisar a sua contribuição relativa no aumento da atividade.

De forma geral, o catalisador PdAg/C parece ter inicialmente uma superfície muito rica em Ag e somente se torna ativo quando os sítios de Pd são expostos. Por outro lado, dos espectros de FTIR in situ pode se concluir que este material não promove a quebra da ligação C-C, oxidando o etanol principalmente a acetato.

Assim como o PdAg/C, o Pd/C exibe um aumento da atividade catalítica durante ciclos sucessivos, como pode ser visto nos voltamogramas em meio alcalino com etanol (Figura 42). Assim, os mesmos tratamentos descritos para PdAg/C foram aplicados ao Pd/C.

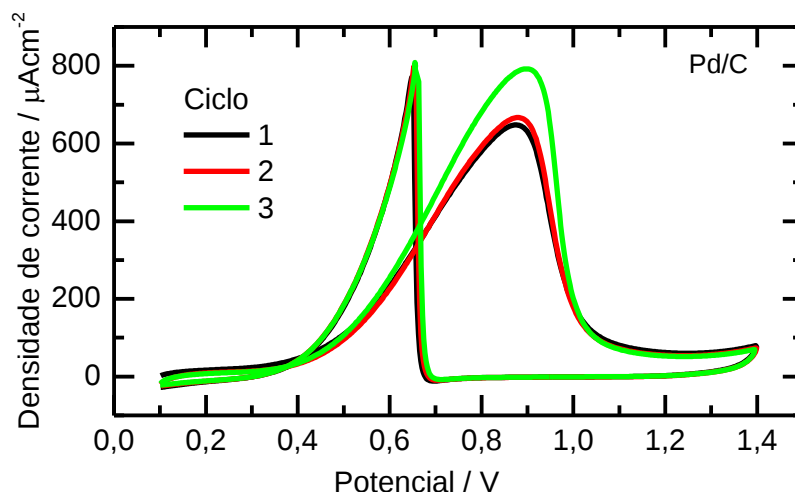


Figura 42 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para Pd/C registradas a 50 mVs^{-1} em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. (**Fonte:** Autor, 2018.)

A Figura 43 mostra as curvas cronoamperométricas obtidas em $0,6 \text{ V}$ para o catalisador Pd/C. No geral, os dados mostram o mesmo efeito de aumento da atividade catalítica quando um potencial mais elevado é utilizado no tratamento, mas diferente de como ocorre para o PdAg/C, o tratamento com etanol aparenta ser menos efetivo apresentando uma corrente um pouco menor que para o catalisador tratado sem etanol. Quando o catalisador é submetido a um tratamento brando de 5 ciclos até $1,0 \text{ V}$ não se observa melhora da atividade catalítica.

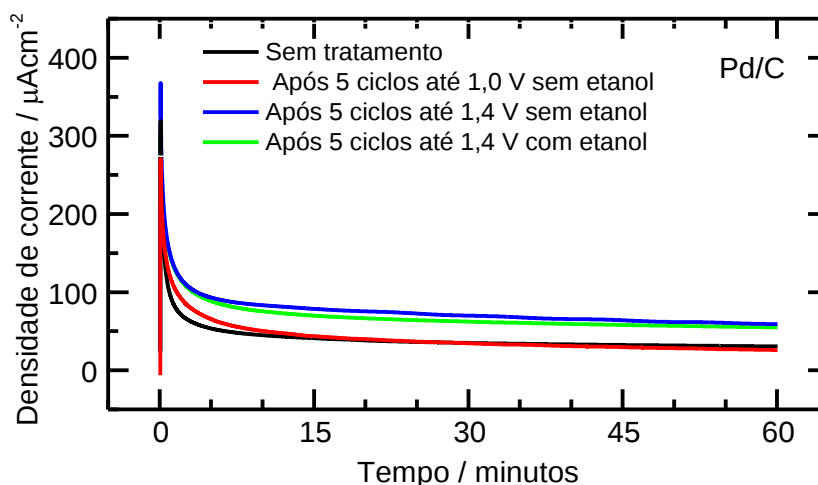


Figura 43 – Curvas de oxidação de etanol obtidas para Pd/C em $0,6 \text{ V}$ em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até $1,0$ e $1,4 \text{ V}$ foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:**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

Da mesma forma que para o catalisador PdAg/C foram realizadas medidas de stripping de CO para o Pd/C, antes e depois de um tratamento de 5 ciclos até 1,4 V em meio alcalino, e os resultados são mostrados na Figura 44.

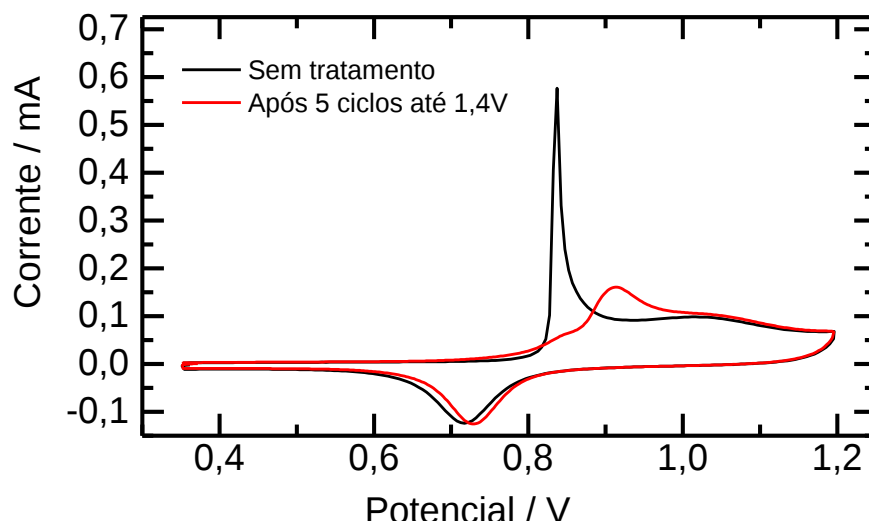


Figura 44 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador Pd/C em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a 10 mVs^{-1} . O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

Se observa uma mudança drástica na forma da curva de stripping de CO. Antes de qualquer tratamento, o pico de oxidação de CO adsorvido aparece em 0,83 V enquanto após 5 ciclos até 1,4 V em meio alcalino, este pico em 0,83 V diminui expressivamente e outro pico de corrente surge em 0,91 V, indicando uma modificação estrutural na superfície do catalisador que parece afetar a adsorção de CO. A tabela 1 mostra a área ativa de Pd estimada para o catalisador Pd/C com e sem tratamento de 5 ciclos até 1,4 V em solução alcalina sem etanol.

Tabela 1 – Valores de área ativa de Pd calculados das cargas de oxidação de CO adsorvido para Pd/C antes e após o de tratamento de 5 ciclos até 1,4 V em solução alcalina sem etanol.

	Sem tratamento	Após cinco ciclos
Área estimada	4,0 cm^2	3,3 cm^2

Fonte: Autor, 2018.

A área determinada por stripping de CO após o tratamento de 5 ciclos até 1,4 V diminuiu em torno de 18 %, no entanto uma perda menor (em torno de 6% de área de redução de PdO) foi observada nas curvas de voltametria cíclica do tratamento em meio alcalino (não mostrado), o que pode indicar que a modificação na superfície do catalisador de alguma forma afetou a adsorção de CO, influenciando na carga de oxidação.

As curvas de voltametria cíclica de oxidação de etanol realizadas para o catalisador PdCu/C são apresentadas na Figura 45. Se observa que a corrente máxima de oxidação de etanol apresenta uma leve queda do primeiro para o segundo ciclo, voltando a crescer no terceiro ciclo. Este efeito é reproduzível e aparentemente não existe relatos de tal comportamento na literatura.

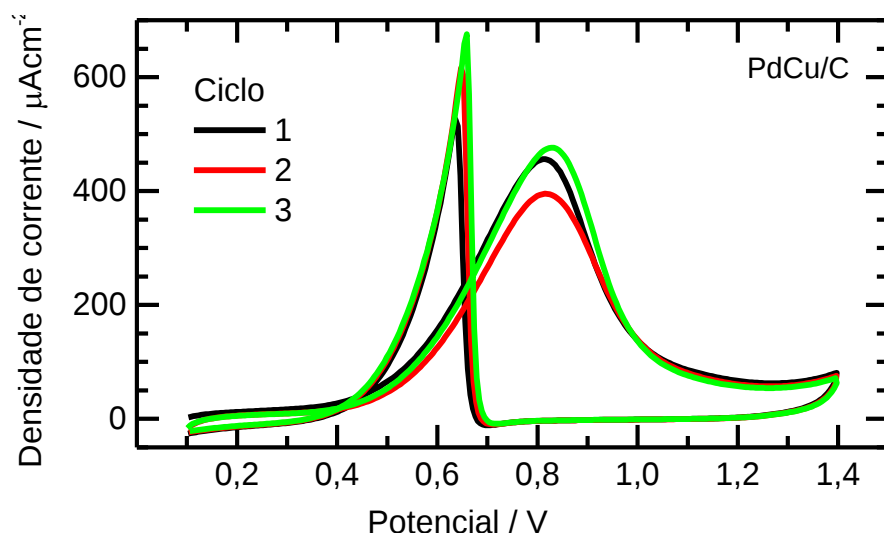


Figura 45 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para PdCu/C registradas a 50 mVs^{-1} em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. (**Fonte:** Autor, 2018.)

Quando submetido aos tratamentos de ciclagem de potencial, o catalisador de PdCu/C apresenta o mesmo comportamento que Pd/C como se observa na Figura 46

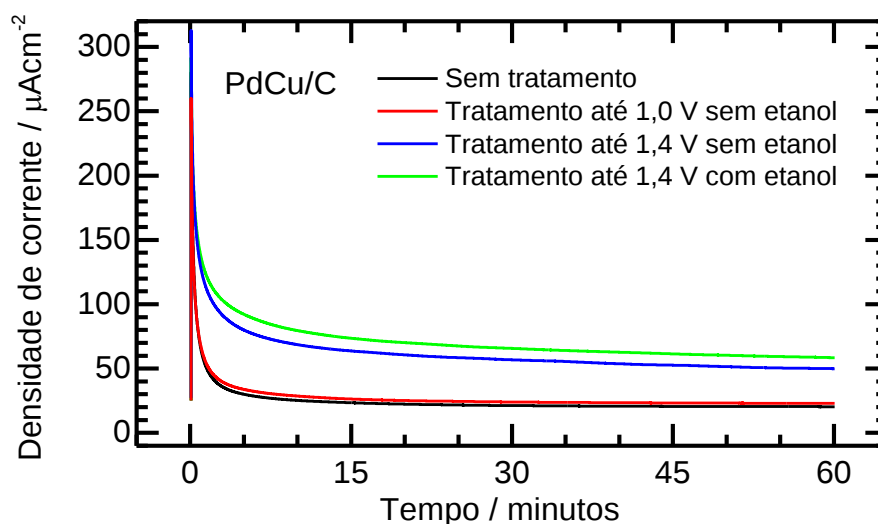


Figura 46– Curvas de oxidação de etanol obtidas para PdCu/C em $0,6 \text{ V}$ em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até $1,0$ e $1,4 \text{ V}$ foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (**Fonte:**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

O catalisador de PdCu/C apresentou correntes menores que as registradas para o Pd/C, como pode ser visto na Figura 47, tanto antes quanto depois do tratamento sem etanol. Mesmo ao se observar as densidades de corrente o PdCu/C não apresenta maior atividade que o Pd/C, com exceção do caso dos catalisadores tratados com etanol, onde a densidade de corrente do PdCu/C passa a ser ligeiramente maior que o do Pd/C, como pode ser visto na Figura 48

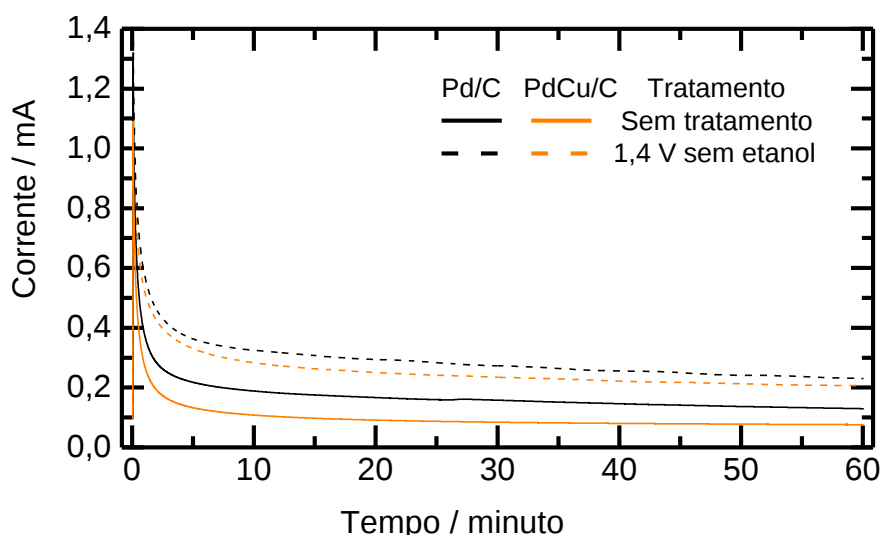


Figura 47 – Comparação das curvas de oxidação de etanol obtidas para Pd/C(preto) e PdCu/C(laranja) em 0,6 V em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ saturada de argônio. catalisadores sem tratamento (linha sólida) e depois do tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V em meio alcalino (linha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

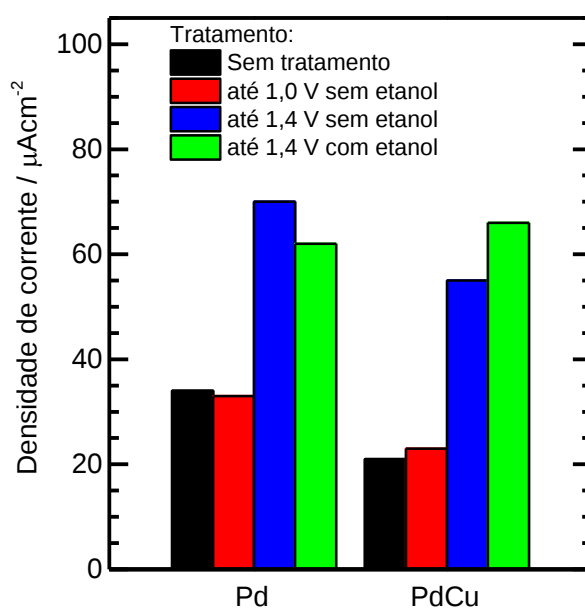


Figura 48 – Comparação dos valores de densidade de corrente de oxidação de etanol registrados para os catalisadores de Pd/C e PdCu/C após 45 minutos de polarização a 0,6 V antes e depois de cada tratamento aplicado. (Fonte: Autor, 2018.)

Este efeito da adição de Cu não melhorar a atividade catalítica do Pd já foi observado em outros estudos do grupo⁹⁶. No entanto, tal observação é conflitante com trabalhos da literatura que afirmam que catalisadores de PdCu são melhores que os de Pd⁸⁴⁻⁸⁶.

Da mesma forma que para os outros catalisadores, os efeitos do tratamento na oxidação de CO adsorvido foram estudados para PdCu/C, Figura 49. As curvas de oxidação de CO antes e depois do tratamento se assemelham às do Pd/C, o que pode indicar que a superfície do catalisador é inicialmente rica em Pd e que sofre reestruturação similar no tratamento de 5 ciclos até 1,4 V em meio alcalino.

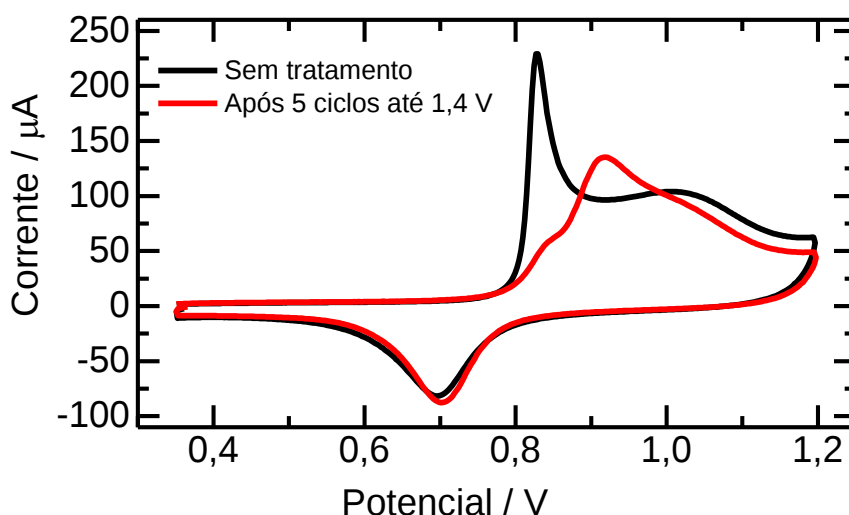


Figura 49 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador PdCu/C em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a 10 mVs^{-1} . O tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

O catalisador de PdAu/C não parece apresentar os mesmos efeitos de aumento na corrente máxima de oxidação de etanol que os outros catalisadores, como pode ser visto na Figura 50, que mostra que o pico de corrente se desloca para valores menores o potencial durante ciclos sucessivos, o que em termos práticos também é benéfico visto que desta forma mesmo em potenciais menores a corrente de oxidação de etanol se torna cada vez maior.

No caso do catalisador PdAu/C, os efeitos dos tratamentos (Figura 51) são similares aos observado para PdCu/C, observando-se um aumento considerável da densidade de corrente após os tratamentos de 5 ciclos até 1,4 V. As correntes observadas são praticamente iguais antes e depois de tratamento até 1,0 V.

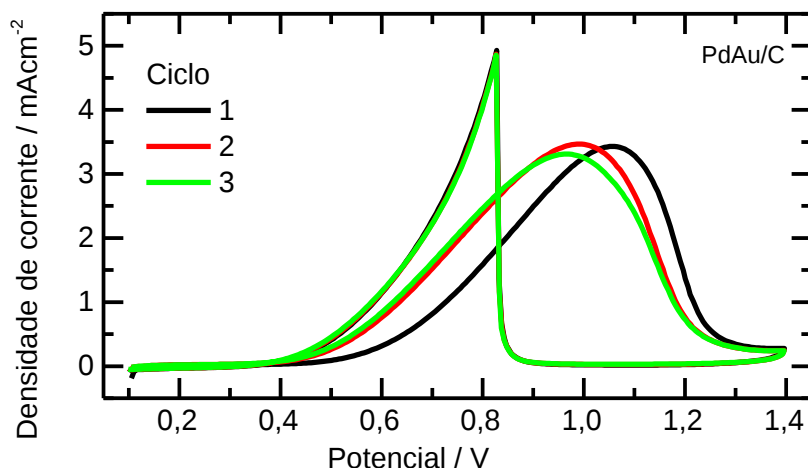


Figura 50 – Curvas de oxidação de etanol obtidas por voltametria cíclica para PdAu/C registradas a 50 mVs^{-1} em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. (Fonte: Autor, 2018.)

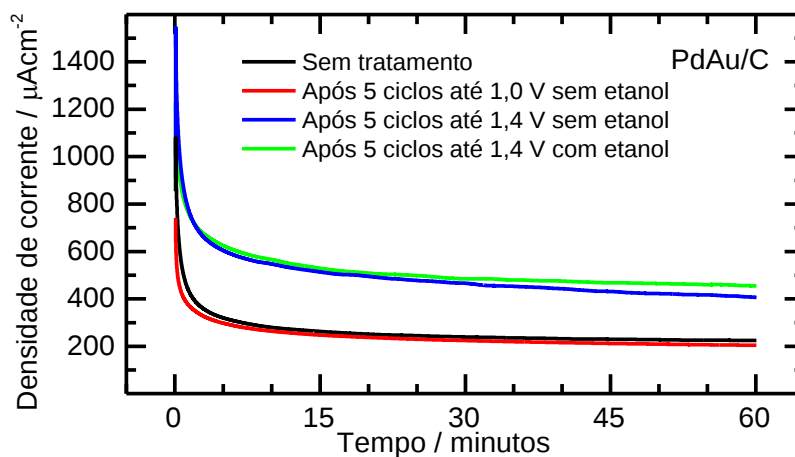


Figura 51 – Curvas de oxidação de etanol obtidas para PdCu/C em $0,6 \text{ V}$ em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de argônio. O tratamento de 5 ciclos de potencial até $1,0$ e $1,4 \text{ V}$ foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor,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

Da mesma forma que para os outros catalisadores, o PdAu/C foi testado para se verificar como os tratamentos afetam a oxidação do CO adsorvido (Figura 52).

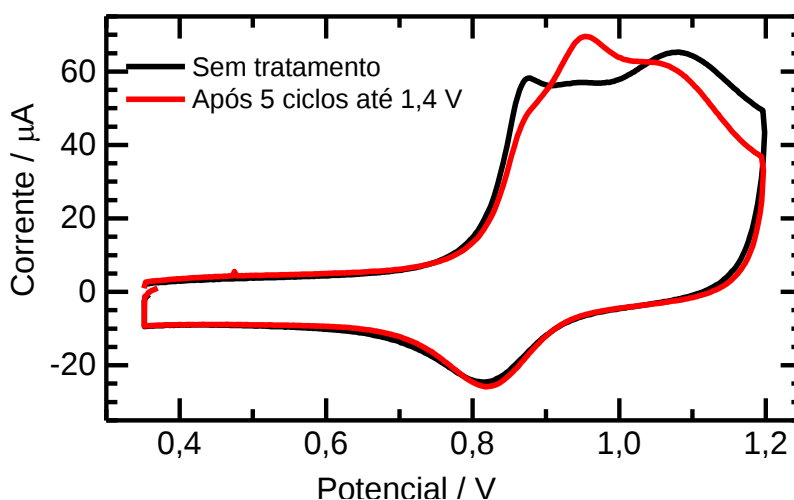


Figura 52 – Curvas corrente-potencial obtidas após adsorção de CO para o catalisador PdCu/C em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a 10 mVs^{-1} . O tratamento de 5 ciclos de potencial até $1,4 \text{ V}$ foi realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

As mudanças observadas para os outros catalisadores acontecem também para PdAu/C onde a forma de adsorção de CO parece ser afetada pelo tratamento aplicado. Um fato a se notar é que após o tratamento de 5 ciclos até 1,4 V todos os catalisadores parecem tender ao mesmo formato de curva, como se mostra na Figura 53, onde se observa que em todos os casos aparece um processo de oxidação em torno de 0,9 V. O pico de corrente acima de 1 V observado para PdAg/C corresponde à formação de Ag_2SO_4 , como já discutido.

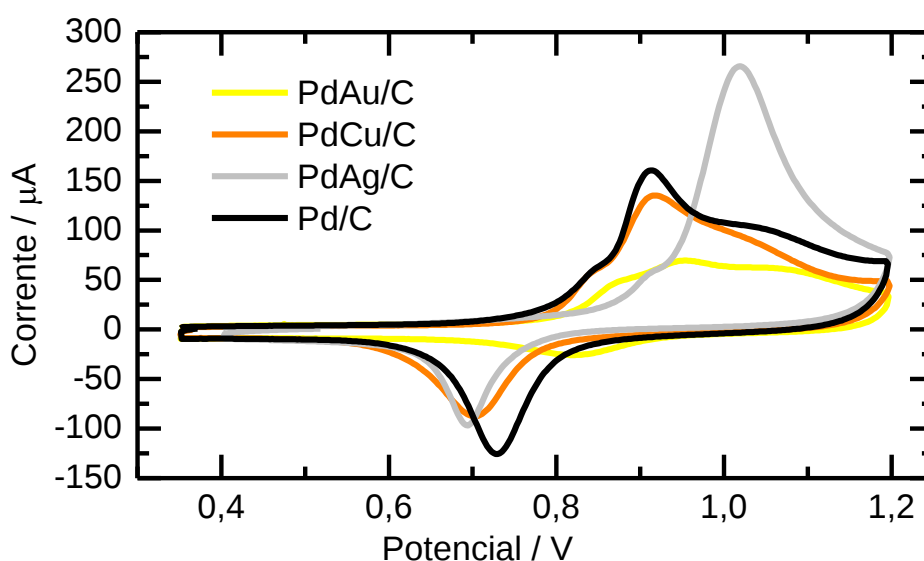


Figura 53 – Comparação das curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido registradas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a 10 mVs^{-1} para os diferentes catalisadores, após o tratamento de 5 ciclos de potencial até 1,4 V realizado em meio alcalino a 50 mVs^{-1} . (Fonte: Autor, 2018.)

Ao se comparar os valores de densidade de corrente de oxidação de etanol após 45 minutos de polarização em 0,6 V, Figura 54, pode-se notar que todos os catalisadores apresentaram uma melhora expressiva na atividade catalítica após os tratamentos de 5 ciclos até 1,4 V. O tratamento mais brando de 5 ciclos até 1,0 V não apresentou efeito significativo, o que pode estar associado ao fato de que até este potencial não ocorre dissolução significativa dos metais. Para o caso específico do PdAg/C, o tratamento parece ter também liberado os sítios ativos de Pd que estavam inicialmente inacessíveis por estarem recobertos de Ag. A utilização de etanol na solução amplificou significativamente o efeito do tratamento para o PdAg/C. Para os outros catalisadores os efeitos foram pequenos. As razões para as diferenças nos resultados dos tratamentos em soluções com e sem etanol não estão claras.

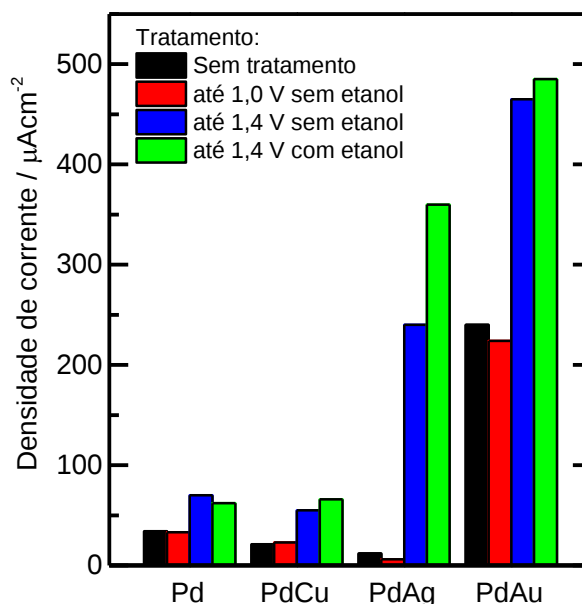


Figura 54 – Comparação dos valores de densidade de corrente de oxidação de etanol registrados para os diferentes catalisadores após 45 minutos de polarização a 0,6 V antes e depois de cada tratamento aplicado. (Fonte: Autor, 2018.)

O conjunto dos dados mostra que apesar de apresentar as menores correntes o PdCu/C parece favorecer, embora em pequena extensão, a quebra da ligação C-C, observada também para o catalisador PdAu/C em potenciais um pouco mais baixos. O catalisador de PdAg/C aparentemente não favorece a quebra da ligação C-C, mas consegue atingir correntes altas o que pode indicar que sua atividade catalítica possa estar associada ao aumento da frequência de “turnover”.

A adição do segundo metal produz em todos os casos um aumento pronunciado do preenchimento eletrônico da banda 4d do Pd que pode ter efeito na atividade catalítica ao afetar as energias de adsorção do etanol e de intermediários de reação. Aumentos de corrente de oxidação de etanol e da quebra da ligação C-C associados ao aumento do preenchimento eletrônico da banda 4d do Pd foram reportados recentemente na literatura.¹⁰² Para os dados obtidos neste trabalho, no entanto, correlações diretas não podem ser feitas já que mesmo tendo utilizado a mesma metodologia de síntese e a mesma razão nominal Pd:M, os materiais obtidos têm diferentes morfologias e, como ficou evidente para PdAg/C que tem uma superfície rica em Ag, diferente distribuição do segundo metal nas nanopartículas.

5 CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

REFERENCIAS

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

- 18 ALONSO-VANTE, N. Platinum and non-platinum nanomaterials for the molecular oxygen reduction reaction. **Chemphyschem**, v. 11, n. 13, p. 2732-2744, Sept. 2010.
- 19 TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V.; KUZOV, A. V. Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol. **Russian Chemical Reviews**, v. 82, n.11, p. 1047- 1065, Apr. 2013.
- 20 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, June 2007.
- 21 LÉGER, J. M. et al. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25, p. 5118-5125. Sept. 2005.
- 22 VIGIER, F. et al. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1, p. 111-121. Nov. 2006.
- 23 VIGNAROOBAN, K.; LIN, J.; ARVAY, A. et al. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 4, p. 458-472, Apr. 2015.
- 24 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v.195, n. 11, p. 3394-3401, June 2010.
- 25 GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. M. Relevance of electronic effects on the yield of CO₂ from methanol oxidation. **Langmuir**, v.28, n. 2, p.1064-1067, Jan. 2012.
- 26 BING, Y. et al. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 6, p. 2184-2202, Mar. 2010.
- 27 MALHEIRO, A. R. et al. The extent on the nanoscale of Pt-skin effects on oxygen reduction and its influence on fuel cell power. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20267–20271, Nov. 2010.
- 28 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, May 2010.
- 29 ANTOLINI, E. et al. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1213-1220, Jan. 2005.
- 30 MUKERJEE, et al. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, Mar. 1995.
- 31 MUKERJEE, S. et al. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction: an in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, May 1995.
- 32 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, Feb. 2003.
- 33 ANTOLINI, E. et al. Preparation of carbon supported binary Pt-M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 3, p. 395-403, Feb. 2007.
- 34 GUO, S.; WANG, E. Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. **Nano Today**, v. 6, n. 3, p. 240-264, June 2011.

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

- 53 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185-11194, Aug. 2012.
- 54 CAPON, A.; PARSON, R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 44, n. 1, p. 1-7, May 1973.
- 55 FANG, X. et al. An in-situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 5, p. 1375-1378, Mar. 2010.
- 56 ANTOLINI, E. et al. Palladium-based electrodes: a way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2299-2305, Feb. 2011.
- 57 CORTI, C.; HOLLIDAY, R. **Gold: science and applications**. New York: CRC Press, 2009. 444 p.
- 58 WITHAM, C. A. et al. Gold (I)-catalyzed oxidative rearrangements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 18, p. 5838-5839, May 2007.
- 59 HASHMI, A. S. K.; PFLÄSTERER, D. Gold catalysis in total synthesis. **Chemical Society reviews**, v. 45 n. 5, p.1331-1367, Dec. 2015.
- 60 BISWAS, P. C. et al. Electro-oxidation of CO and methanol on graphite-based platinum electrodes combined with oxide-supported ultrafine gold particles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 381, n. 1, p. 167-171, Jan. 1995.
- 61 ASSIONGBON, K. A.; ROY, D. Electro-oxidation of methanol on gold in alkaline media: Adsorption characteristics of reaction intermediates studied using time resolved electro-chemical impedance and surface plasmon resonance techniques. **Surface Science**, v. 594, n. 1, p. 99-119, Dec. 2005.
- 62 LARSEN, R. et al. Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 78-84, June 2006.
- 63 ZHOU, W.; LEE, J. Y. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1725-1729, July 2007.
- 64 XU, J. B. et al. Stabilization of the palladium electrocatalyst with alloyed gold for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6490-6500, July 2010.
- 65 FENG, Y. Y. et al. Highly active PdAu alloy catalysts for ethanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 232, n. 15, p. 99-105, June 2013.
- 66 QIN, Y. H. et al. Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 144, n. 20, p. 50-55, Oct. 2014.
- 67 YIN, Z.; LIN, L.; MA, D. Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: Opportunities and challenges. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 12, p. 4116-4128, Aug. 2014.
- 68 ZHANG, P. et al. Revitalizing spherical Au@Pd nanoparticles with controlled surface-defect density as high performance electrocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 15, p. 6992-7000, Mar. 2017.
- 69 GALLO, I. B. C.; CARBONIO, E. A.; VILLULLAS, H. M. What determines electrochemical surface processes on carbon-supported PdAu nanoparticles? **ACS Catalysis**, v. 8, n. 3, p 1818-1827, Mar. 2018.
- 70 YAMAMURA, M.; KANEDA, K.; IMANAKA, T. Preparation of Pd-Ag thin films by the RF-sputtering method and its catalysis for oxidative dehydrogenation of allylic alcohols. **Catalysis Letters**, v. 3, n. 3, p. 203-208, May 1989.

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

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

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