

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

João Augusto Marcello Bianchim

**Desenvolvimento de nanocatalisadores de Pt-Pd suportados em carbono e grafenos para
oxidação de etanol**

SÃO CARLOS

2024

João Augusto Marcello Bianchim

**Desenvolvimento de nanocatalisadores de Pt-Pd suportados em carbono e grafenos para
oxidação de etanol**

Monografia apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para obtenção
do bacharelado em química com ênfase em
alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Joelma Perez

SÃO CARLOS

2024

RESUMO

A tecnologia da célula a combustível tem ganhado destaque como alternativa para a problemática de produção de energia limpa e renovável. Dentre os diversos tipos de célula, as DEFCs (sigla do inglês, *Direct Ethanol Fuel Cell*) ganham destaque devido ao potencial do etanol, que além de ser um combustível sustentável e renovável, apresenta baixa toxicidade e alta densidade energética teórica. Células alcalinas apresentam vantagens em relação a células em meio ácido, devido ao meio ser menos corrosivo e a possibilidade de utilização de materiais não nobres. A reação de oxidação do etanol (ROE) apresenta duas rotas de oxidação, sendo a rota de oxidação completa resultando na formação de CO₂ e oxidação parcial resultando na formação de acetaldeído e/ou ácido acético, além de subprodutos. Com o propósito de favorecer a oxidação completa a CO₂, nanocatalisadores de Pd, Pt-Pd suportados em carbono Vulcan[®] XC-72, grafeno e grafeno modificado com fluorcarbono foram sintetizados pelo método do poliol modificado, e o catalisador Pt suportado em carbono comercial (20 wt%) foi utilizado para comparação. Os materiais foram caracterizados por meio das técnicas de EDX (sigla do inglês, *Energy Dispersive X-ray*), DRX (Difração de Raio-X), TGA (sigla do inglês, *Termogravimetric Analysis*) e TEM (sigla do inglês, *Transmissioin electron microscopy*). Foram realizados estudos cronoamperométricos e voltamétricos acoplados ao espectrometro de massas por meio da técnica de OLEMS (sigla do inglês, *Online Electrochemical Mass Spectrometry*) onde foi possível acompanhar a formação dos produtos e subprodutos da ROE em função do potencial aplicado. Os resultados de OLEMS indicaram a produção de acetaldeído, ácido acético, acetato de etila e crotonaldeído para todos os catalisadores. Análises por HPLC (sigla do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*) dos catalisadores confirmaram a produção do acetato. Os resultados eletroquímicos apontaram que o catalisador de Pt-Pd/C apresentou o melhor desempenho para ROE, enquanto a modificação com grafeno e grafeno modificado com fluorcarbono levaram à perda de atividade eletrocatalítica.

Palavras-chave: Célula a combustível, oxidação do etanol, nanocatalisadores, platina, paládio.

ABSTRACT

Fuel cell technology has been gaining prominence as an alternative to the problem of producing clean, renewable energy. Among the various types of cell, DEFCs (Direct Ethanol Fuel Cell) are gaining prominence due to the potential of ethanol, which as well as being a sustainable and renewable fuel, has low toxicity and high theoretical energy density. Alkaline cells have advantages over cells in an acidic environment, due to the less corrosive environment and the possibility of using non-noble materials. The ethanol oxidation reaction (ROE) has two oxidation routes, the complete oxidation route resulting in the formation of CO_2 and partial oxidation resulting in the formation of acetaldehyde and/or acetic acid, as well as by-products. In order to favor complete oxidation to CO_2 , Pd, Pt-Pd nanocatalysts supported on Vulcan® XC-72 carbon, graphene and fluorocarbon-modified graphene were synthesized using the modified polyol method, and the Pt catalyst supported on commercial carbon (20 wt%) was used for comparison. The materials were characterized using EDX (Energy Dispersive X-ray), XRD (X-ray Diffraction), TGA (Thermogravimetric Analysis) and TEM (Transmission electron microscopy) techniques. Chronoamperometric and voltammetric studies coupled to a mass spectrometer were carried out using the OLEMS (Online Electrochemical Mass Spectrometry) technique, where it was possible to follow the formation of ROE products and by-products as a function of the applied potential. The OLEMS results indicated the production of acetaldehyde, acetic acid, ethyl acetate and crotonaldehyde for all the catalysts. HPLC (High Performance Liquid Chromatography) analysis of the catalysts confirmed the production of acetate. The electrochemical results showed that the Pt-Pd/C catalyst presented the best performance for ROE, while the modification with graphene and graphene modified with fluorocarbon led to a loss of electrocatalytic activity.

Keywords: Fuel cell, ethanol oxidation, nanocatalysts, platinum, palladium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
1.1. Célula Eletroquímica.....	6
1.2. Células a Combustível de Álcool Direto (DAFC)	7
1.3. Reação de Eletro-oxidação do Etanol	8
1.4. Eletrocatalisadores para a Reação de Eletro-oxidação de Etanol.....	10
1.5. Suportes de Carbono para a Reação de Eletro-oxidação do Etanol.....	11
2. OBJETIVOS	12
3. MÉTODOS	12
3.1. Síntese dos Nanocatalisadores	12
3.1.1. Método do Poliol Modificado.....	12
3.1.2. Limpeza das Nanopartículas Metálicas	13
3.1.3. Ancoragem das Partículas Sobre o Suporte	13
3.1.4. Limpeza dos Nanocatalisadores.....	14
3.2. Caracterização Física dos Nanocatalisadores	14
3.2.1. Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva	14
3.2.2. Difração de Raios-X.....	14
3.2.3. Análise Termogravimétrica.....	14
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	15
3.3. Estudos Eletroquímicos via Espectrometria de Massas Online (OLEMS)	15
3.3.1. Preparação do Eletrodo de Difusão a Gás	15
3.3.2. Montagem da Célula de OLEMS	15
3.3.3. Ensaio Eletroquímico Acoplado ao Espectrômetro de Massas.....	16
3.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	18
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	18
4.1. Caracterização Física	18
4.1.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X.....	18
4.1.2. Análise termogravimétrica.....	19
4.1.3. Difração de Raios-X.....	20
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	23
4.2. Estudo da Reação de Eletro-oxidação de Etanol por OLEMS.....	25
5. CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS	36

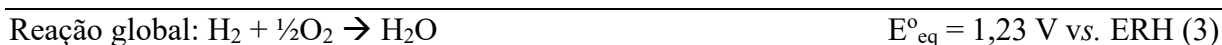
1. INTRODUÇÃO

1.1. Célula Eletroquímica

A sociedade enfrenta diversos desafios, como a extinção de recursos naturais não renováveis e a degradação do meio ambiente. Tais adversidades estão intrinsecamente relacionadas ao uso desenfreado desses recursos, em particular o uso de combustíveis fósseis, para a produção de energia¹. Com o intuito de minimizar os problemas causados pelos combustíveis fósseis, surgiram alternativas promissoras para a conversão de energia, caracterizadas por elevada eficiência e baixa emissões de poluentes, como as tecnologias de célula a combustível, nas quais a energia química é convertida diretamente em energia elétrica por meio de um dispositivo eletroquímico².

No princípio de funcionamento de uma célula a combustível, a geração de corrente no sistema é semelhante à de uma bateria de corrente contínua³. Para produzir a corrente elétrica, as reações eletroquímicas de oxidação e redução, ocorrem de forma simultânea em eletrodos distintos. No ânodo tem-se a oxidação de um combustível, sendo o mais comum o hidrogênio (Equação 1), dentre outros como o metanol e etanol. Entre os eletrodos, há uma membrana eletrolítica, cuja função é conduzir os prótons gerados no ânodo até o cátodo. No cátodo, com a obtenção dos elétrons gerados no ânodo e prótons transportados através da membrana, ocorre a reação de redução do oxigênio (O₂), gerando água (Equação 2) e subprodutos variados, de acordo com o combustível utilizado, além da liberação de calor. Um circuito externo é conectado aos eletrodos, aproveitando o fluxo de elétrons para gerar corrente elétrica⁴.

Quando se utiliza uma célula a combustível de Membrana de Troca de Prótons (PEMFC – do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e H₂ como combustível, as Equações 1 a 3 descrevem as reações anódicas e catódicas, além da reação global da célula (Equação 3)^{4,5}:



Considerando o eletrólito usado, existem vários tipos de célula a combustível, podendo-se destacar: Ácido Fosfórico (PAFC – do inglês, *phosphoric acid fuel cell*), Membrana de Troca de Prótons (PEMFC – do inglês, *proton exchange membrane fuel cell*), Carbonato Fundido (MCFC – do inglês, *molten carbonate fuel cell*), Óxidos Sólidos (SOFC – do inglês, *solid oxide fuel cell*) e Alcalinas (AFC – do inglês, *alkaline fuel cell*)⁴.

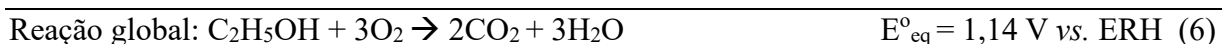
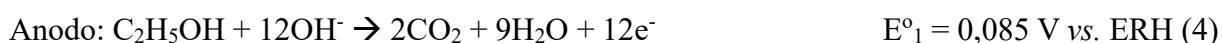
As células a combustível, em especial do tipo AFC, apresentam alta eficiência devido ao fato da redução do oxigênio ser cineticamente favorecida em meio alcalino, permitindo o uso de metais não nobres e de baixo custo, por ser menos corrosivo que o meio ácido, garantindo uma longevidade potencialmente maior. Entretanto, apesar das vantagens do meio alcalino, um sério problema das AFCs é carbonatação progressiva do eletrólito, que bloqueia os poros do eletrodo, reduzindo gradualmente a eficiência e comprometendo o desempenho da célula ao longo do tempo^{6,7}.

1.2. Células a Combustível de Álcool Direto (DAFC)

As DAFCs (do inglês, *Direct Alcohol Fuel Cells*) são fontes de energia elétrica promissoras, em especial para dispositivos eletrônicos portáteis⁸. Dentre os vários combustíveis líquidos alternativos, o etanol (EtOH) se destaca por ser menos tóxico e possuir maior densidade energética em comparação ao metanol (8,0 kWg/Kg vs. 6,1 kWh/Kg). Outro ponto a favor é que, como combustível de transporte sustentável, além de fazer parte do ciclo do carbono, o etanol pode ser produzido em grandes quantidades através da fermentação de biomassa. Por essas razões, o etanol apresenta maior atratividade que o metanol nas DAFCs, particularmente quando operam em valores de temperatura mais baixos⁸⁻¹⁰.

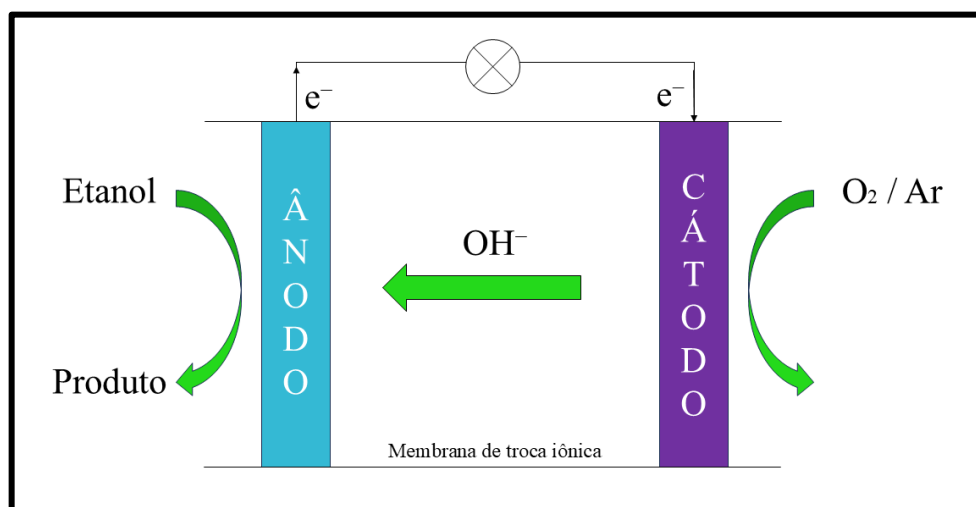
O princípio de funcionamento de uma PEMFC alimentada com etanol e operando com eletrólito alcalino, está ilustrado na Figura 1. No ânodo ocorre a reação de oxidação do etanol, resultando na formação de dióxido de carbono (CO₂) e a liberação de 12 elétrons (Equação 4). Os elétrons gerados fluem pelo circuito externo em direção ao cátodo, onde o O₂ é reduzido, formando íons OH⁻ (Equação 5). A água utilizada no sistema é proveniente da fonte de etanol e/ou gerada através da oxidação completa do combustível. Apesar do mecanismo de redução de oxigênio ser complexo, o mesmo pode ser simplificado: o oxigênio é adsorvido na superfície do eletrodo catódico, adquirindo uma carga negativa e tornando-se altamente reativo. As espécies reativas interagem com moléculas de H₂O, resultando na formação de intermediários como OH⁻ e HO₂⁻¹¹. As espécies OH⁻ geradas, migram para o eletrodo anódico, fechando o ciclo do sistema, garantindo o fluxo eletroquímico.

As reações eletroquímicas ocorrem nas interfaces ânodo/eletrólito e cátodo/eletrólito, estão descritas abaixo, juntamente com a reação global da célula (Equação 6)¹²⁻¹⁴:



As equações descritas acima, consideram a reação completa do etanol em CO_2 , entretanto, o etanol não é oxidado por completo a CO_2 . As DEFCs enfrentam um dos principais desafios para o aumento da eficiência de conversão de energia química/elétrica: a quebra eficiente da ligação carbono-carbono (C-C) da molécula. Isso resulta em maiores concentrações de subprodutos formados e mais intermediários adsorvidos nos sítios catalíticos.

Figura 1. Esquema de célula a combustível de etanol direto (DEFC) utilizando membrana de troca iônica, operando com eletrólito alcalino.

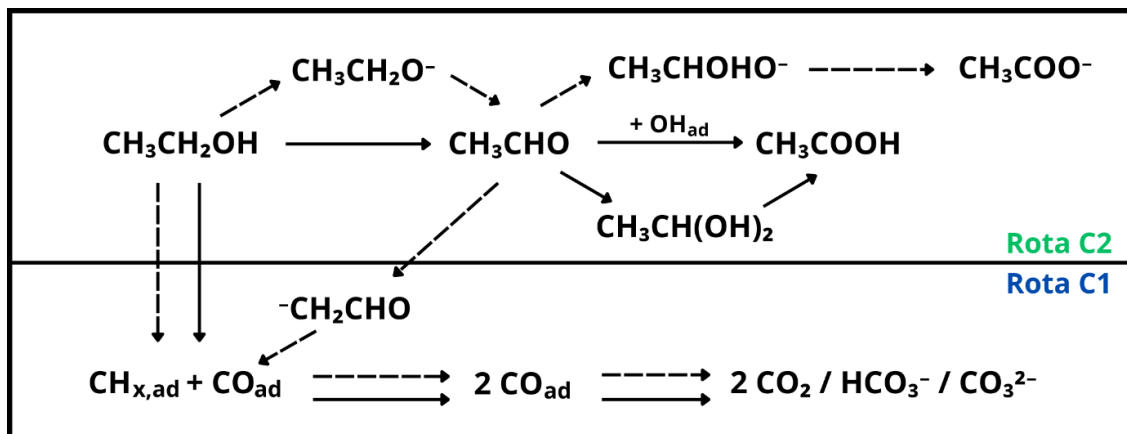


Fonte: Figura adaptada da referência 12.

1.3. Reação de Eletro-oxidação do Etanol

A reação de eletro-oxidação do etanol (ROE) é uma reação complexa que ainda necessita de maiores estudos para melhor elucidação de suas etapas elementares. Uma das propostas mais aceitas para a adsorção do etanol sobre a superfície do eletrodo é que ela ocorre por meio do carbono alfa da molécula ($^{\beta}\text{CH}_3\text{-}^{\alpha}\text{CH}_2\text{-OH}$) e/ou por meio da formação da espécie etóxi ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}_{\text{ads}}$). Após adsorção inicial, a eletro-oxidação do etanol para CO_2 prossegue através de um mecanismo reacional paralelo⁸, sendo o mais aceito, representado na Figura 2.

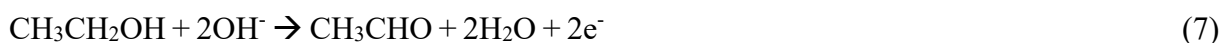
Figura 2. Mecanismo proposto para reação de eletro-oxidação de etanol (ROE). As linhas cheias representam o mecanismo em meio ácido e as linhas tracejadas representam o mecanismo em meio alcalino.

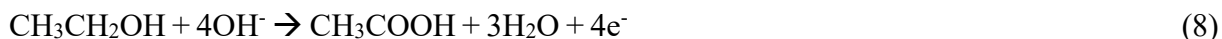


Fonte: Figura adaptada da referência 15.

Este mecanismo¹⁵⁻¹⁶ compreende duas rotas reacionais: a rota C₁ (oxidação completa) e rota C₂ (oxidação parcial). Na rota C₁, ocorre a adsorção dissociativa do etanol, promovendo a clivagem a ligação C-C, formando espécies CH_x e CO adsorvidas, que reagem com espécies oxigenadas para formar a CO₂^{15,17-18}. A rota C₂ segue paralela a rota C₁, a qual, primeiramente, mantém as ligações C-C intactas, levando a formação do acetaldeído (Equação 7). Em meio ácido o acetaldeído formado pode apresentar três caminhos distintos¹⁸: (i) difundir-se da superfície do eletrodo como produto da oxidação; e/ou (ii) oxidar-se para CO₂ através da etapa de formação de CO_{ads}; e/ou (iii) oxidar-se para ácido acético (Equação 8), tornando-o produto reacional final, visto que, em temperaturas ambientes, o mesmo não é capaz de sofrer oxidação para CO₂¹⁹. Sob condições alcalinas (linhas tracejadas) com pH elevado (pH > 11), a rota C₂ pode seguir caminhos alternativos, nas quais a espécie etóxi ([CH₃CH₂O]⁻) é formada em equilíbrio com o etanol presente no meio reacional. Dessa forma, ocorre uma oxidação da espécie etóxi, através de uma etapa de desidrogenação, resultando na formação do acetaldeído, o qual em condições de pH elevado, pode se converter no ânion ([CH₃CHO]⁻), com uma ligação C-C mais susceptível a ruptura, facilitando a formação de CO₂⁸. A formação do aldeído, ácido acético ocorrem pela rota C₂, como descrito pelas Equações 7 e 8 respectivamente. A formação de CO₂ ocorre pela rota C₁, como descrito na Equação 9:

Rota C₂ (oxidação parcial)





Rota C₁ (oxidação completa)



A oxidação completa para CO₂ (Rota C₁) é a desejada em aplicações de células a combustível porque maximiza a produção de energia, enquanto a oxidação parcial (Rota C₂) pode ser menos eficiente quando comparado a corrente faradáica por gerar acetaldeído e ácido acético como produto da ROE.

1.4. Eletrocatalisadores para a Reação de Eletro-oxidação de Etanol

Diversos trabalhos na literatura utilizam eletrocatalisadores à base de platina (Pt), para células a combustível do tipo DAFC²⁰⁻²³, reconhecidos como os melhores catalisadores para células a combustível em baixa temperatura²⁴, principalmente em meio ácido. Entretanto, o fornecimento limitado e o alto custo da platina, constituem uma grande barreira para o desenvolvimento das DEFCs²⁵. Ademais, a Pt apresenta um envenenamento rápido de sua superfície por espécies fortemente adsorvidas provenientes da adsorção dissociativa de etanol, o que pode resultar em uma diminuição da conversão do etanol²⁶.

O paládio (Pd), devido ser um metal do mesmo grupo da platina, além de apresentar a mesma estrutura cristalina (fcc) e tamanho atômicos semelhante²⁷ apresenta propriedades eletrocatalíticas análogas a platina²⁸. Assim, nos últimos anos, o Pd ganhou atenção por apresentar boa atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol em eletrólitos alcalinos, além de ser mais abundante na crosta terrestre em comparação a Pt²⁸⁻²⁹. Estudos apresentaram que o Pd possui maior tolerância da superfície contra o envenenamento por CO³⁰⁻³¹.

Embora o Pd exiba alta atividade catalítica, algumas estratégias podem ser adotadas a fim de aumentar sua atividade, como a adição de óxidos (CeO₂, NiO)^{24,29} ou a sintetização de ligas de Pd bimetálicas e/ou trimetálicas^{29,32}, como o CuPdPt³³, AuPdPt³⁴, as quais podem resultar em transferência de carga mais significativa, por aumentar a propensão para oxidar pequenas moléculas orgânicas de maneira mais eficaz^{33,35}. Ligas bimetálicas de Pt-Pd tem sido destacada devido à baixa incompatibilidade de rede e boa miscibilidade, que facilita a formação de soluções sólidas em nanopartículas de Pt-Pd em qualquer proporção³⁶. As nanopartículas de Pt-Pd apresentaram tolerância superior ao envenenamento ao CO e maior atividade catalítica^{36,37}. Mao et al. mostraram que catalisadores de Pt-Pd apresentaram alta atividade catalítica em relação a catalisadores de Pd e PdRu, menor apenas que PdAu, frente a reação de eletro-oxidação do etanol³⁸.

Uma alternativa para aumentar a atividade catalítica dos catalisadores na reação de eletro-oxidação do etanol é explorar o uso de diferentes suportes para depositar as nanopartículas metálicas, conforme descrito a seguir.

1.5.Suportes de Carbono para a Reação de Eletro-oxidação do Etanol

A dispersão das nanopartículas de metais em diferentes suportes vem sendo estudada para minimizar os custos de metais nobres e para promover melhora na eficiência dos electrocatalisadores e tolerância ao envenenamento^{39,40}. Portanto, o material de suporte necessita possuir várias propriedades, como: (i) alta área de superfície; (ii) boa condutividade elétrica; (iii) estabilidade eletroquímica; (iv) adequada interação metal-suporte; (v) capacidade de distribuir homogeneamente nanopartículas preferencialmente de tamanho nanométricos e uniforme³⁹⁻⁴¹.

Nanopartículas (NPs) de Pt e Pd geralmente são depositadas em materiais de carbono para promover a melhora catalítica e aumentar a estabilidade do eletrodo nas condições operacionais das células a combustível⁴¹⁻⁴³. Diversos materiais à base de carbono vêm sendo estudados, como o carbono Vulcan, nanotubos de carbono e grafenos³⁹⁻⁴¹.

Dentre esses materiais, o grafeno, um material bidimensional com uma camada de carbono sp^2 disposta em uma rede hexagonal^{44,45}, vem ganhando destaque devido às suas propriedades de alta condutibilidade elétrica, estabilidade química e física, alta área de superfície, além de outras que fazem o grafeno ser um candidato desejável para o suporte de catalisador^{41,46}. As NPs bimetálicas podem ser incorporadas sobre o suporte de grafeno utilizando quatro estratégias: (i) síntese em um único recipiente, onde os precursores de óxido de grafeno e sais metálicos são reduzidos simultaneamente; (ii) redução do óxido de grafeno na presença das NPs; (iii) os precursores metálicos reduzidos na presença de óxido de grafeno reduzido; e (iv) incorporação das NPs já reduzidas sendo incorporadas na rede de grafeno pelo processo de fisissorção^{46,47}.

A incorporação das NPs no grafeno pode produzir nanocompósitos de área de superfície ativa aumentada, além de uma maior eficiência no transporte de elétron, potencializando as reações electrocatalíticas⁴⁸. A dopagem química é uma estratégia para modular as propriedades das folhas de grafeno. Estudos teóricos apontam que a incorporação de heteroátomos (co-dopagem) pode alterar as propriedades do grafeno, como sua condutividade elétrica, reatividade e desempenho em aplicações eletroquímicas^{49,50}. Dentre os heteroátomos, os de maior destaque está o nitrogênio e o flúor, devido às suas propriedades individuais. Os átomos de nitrogênio aumentam a carga de valência assimétrica, a carga do spin e a capacidade de transferência de elétrons devido à sua maior eletronegatividade em relação aos átomos de carbono. Os átomos

de flúor, devido sua eletronegatividade extremamente alta, desempenham papel em sistemas de armazenamento e conversão de energia⁵⁰.

2. OBJETIVOS

Nesta monografia, o objetivo principal foi desenvolver e avaliar nanocatalisadores de Pt-Pd suportados em carbono Vulcan[®] XC-72, grafeno e grafeno modificado com fluorcarbono, avaliando seu desempenho na eletro-oxidação do etanol em meio alcalino, comparando-os com o catalisador comercial Pt/C (E-TEK) 20 wt%.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i) Sintetizar eletrocatalisadores de Pd e ligas bimetálicas de Pt-Pd utilizando o método do poliol modificado, suportadas em carbono Vulcan[®] XC-72 (Pd/C) e (Pt-Pd/C), grafeno (Pt-Pd/GRF) e grafeno comercial (Graphene Supermarket nanoplatellets) modificado com fluorcarbono (Pt-Pd/GRFM);
- ii) Caracterizar física e quimicamente os eletrocatalisadores sintetizados e comerciais utilizando as seguintes técnicas: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX - do inglês *Energy Dispersive X-ray*); Difração de Raios-X (DRX); Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês *Termogravimetric Analysis*); Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – do inglês *Transmissioin electron microscopy*);
- iii) Avaliar a atividade eletrocatalítica dos catalisadores sintetizados para a reação de oxidação do etanol (ROE) em meio alcalino e compará-la com os catalisadores comerciais Pt/C (E-TEK) 20 wt%;
- iv) Avaliar a distribuição dos produtos da oxidação do etanol por meio da técnica de espectroscopia de massa online (*Online Electrochemical Mass Spectrometry – OLEMS*).

3. MÉTODOS

3.1. Síntese dos Nanocatalisadores

A síntese dos nanocatalisadores de Pd/C, Pt-Pd/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM, foi realizada utilizando o método do poliol modificado⁵¹.

3.1.1. Método do Poliol Modificado

Nessa síntese foi montado um sistema de refluxo acoplado a entrada e saída de água em um banho MQBTC microquímica, sobre uma chapa de aquecimento Gehaka. Foi utilizado um condensador de bola acoplado a um balão de três, com uma das bocas vedada com rolha de borracha, enquanto a outra boca foi vedada com uma tampa de teflon vazada para entrada do

capilar do gás inerte (argônio) e do termopar tipo K (AlumelCromel[®]) ligado a um controlador digital modelo FE50RPN Flyever.

Adicionou-se 0,4034 g de $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (Sigma-Aldrich, 97%) e 0,6390 g de $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (Sigma-Aldrich, 99%), em um balão de três bocas previamente limpo. Adicionou-se no mesmo balão 0,2594 g de 1,2-hexadecanediol (Sigma-Aldrich, 90%) e 37,5 mL de di-*octil* éter (Sigma-Aldrich, 99%).

A mistura foi mantida sob agitação constante, com o auxílio de uma barra magnética, e sob aquecimento a uma taxa de 2 °C/min até atingir 80 °C. Após 15 minutos, adicionou-se 1273,2 µL de ácido oleico e 1925 µL de oleamina. A solução foi submetida a uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até 260 °C, seguida por uma rampa de aquecimento de 1 °C/min até 290 °C, mantendo em temperatura constante por 30 minutos. Após este período, o sistema foi mantido por 45 minutos em temperatura ambiente para resfriar. Após resfriamento adicionou-se 5 mL de solução de hexano (Sigma-Aldrich, ≥ 95%) e etanol (Sigma-Aldrich, 99,5%).

A redução dos precursores metálicos foi realizada através do 1,2-hexanodiol, um diol de cadeia longa, permitindo uma redução gradual dos íons metálicos, auxiliando no controle do tamanho e da forma das NPs, a fim de evitar aglomerações e promover uma distribuição uniforme^{52,53}. Conforme a literatura, um pequeno grupo de átomos de um metal (M) e de Pt se combinam formando *clusters* de Pt-M, o qual atua como um núcleo para um crescimento das NPs, as quais são estruturadas pela deposição de mais espécies do tipo Pt-M ao redor das mesmas NPs. Para evitar um crescimento excessivo maior que 3 nm, a superfície das NPs é protegida e estabilizada pela adição de ácido oleico e oleamina. Outro importante fator é a ocorrência da liberação de grupos acetilacetonado e acetonato dos precursores, os quais permanecem na mistura reacional, além de sofrer decomposição térmica devido a temperatura de refluxo⁵⁴.

3.1.2. Limpeza das Nanopartículas Metálicas

A limpeza das nanopartículas foi realizada para a remoção de impurezas provenientes da síntese, como a oleamina. Para isso, a suspensão resultante foi transferida para tubos falcon (Nalgene) de 50 mL, seguido da adição de etanol (Sigma-Aldrich, 99,5%). Os tubos falcon foram submetidos a uma rotação de 4000 rpm por 15 minutos e, em seguida, descartado o sobrenadante. O precipitado foi redisperso em uma solução de hexano e etanol, com o auxílio de um sonicador Unique MaxiClean 1600. O processo foi repetido por mais 4 vezes.

3.1.3. Ancoragem das Partículas Sobre o Suporte

Após síntese das nanopartículas (NPs) metálicas, realizou-se a ancoragem das NPs sobre os suportes em carbono (Vulcan[®] XC-72 tratado a 850 °C/ 5 horas), grafeno (GRF) e grafeno

modificado com fluorcarbono (GRFM). Adicionou-se 135 mg dos suportes em diferentes erlenmeyers de 250 mL e dispersou-se em 15 mL de 2-Propanol (Honeywell, $\geq 99,8\%$) em banho ultrassônico. As partículas metálicas foram ancoradas, mantendo o sistema em agitação por 12 horas, com o auxílio de um agitador magnético multicanal GOSTIRRER MS-H-S10.

3.1.4. Limpeza dos Nanocatalisadores

Após ancoragem das partículas sobre o suporte foi realizado nova limpeza dos materiais a fim de eliminar qualquer impureza proveniente da síntese e garantir maior pureza dos nanocatalisadores. Para isso, transferiu-se o material para tubos falcon, e adicionou-se acetona (Neon, 99,5%). Centrifugou-se a uma velocidade de 4000 rpm, por 15 minutos. O sobrenadante foi descartado e repetiu-se o procedimento por mais 4 vezes. O nanocatalisador foi redisperso em etanol e filtrado a vácuo, em filtro PTFE com granulometria de 0,2 μm , utilizando uma bomba a vácuo Edward. Lavou-se o nanocatalisador filtrado com uma solução contendo 400 mL de etanol, 100 mL de acetona e 500 mL de água Milli-Q, seguida de uma lavagem contendo 1 L de água Milli-Q[®]. Prosseguiu-se com a secagem do material a 80 °C por 2 horas, em uma estufa a vácuo SL 104/12 Solab conectada a uma bomba de vácuo SL-61 Solab.

3.2. Caracterização Física dos Nanocatalisadores

3.2.1. Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva

A técnica de espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (EDS) foi utilizada para analisar a composição atômica dos catalisadores, comparando o percentual atômico (% at.) de platina e paládio nas ligas bimetálicas. As amostras foram pastilhadas em fita de cobre e analisadas em um espectrômetro Zeiss-Leica 440 com detector de SiLi.

As análises foram realizadas na Cental de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI/IQSC/USP), onde foram realizadas em triplicata em distintas regiões da amostra. A proporção atômica nominal foi de 50/50 (% at.) da liga metálica entre Pt e Pd.

3.2.2. Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi empregada para analisar as características estruturais dos cristalitos. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ nm}$), com tensão de 30 kV e corrente de 10 mA, em um difratômetro Rigaku - Ultima IV. As varreduras foram realizadas uma velocidade de varredura de 1°/min em um intervalo de 10° e 100° (2 θ).

3.2.3. Análise Termogravimétrica

Aa análises de termogravimetria (TGA) foram utilizadas para analisar a composição elementar dos nanocatalisadores, comparando a massa de carbono com a massa metálica. As condições utilizadas foram: faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, utilizando-se ar-sintético a uma taxa de aquecimento de 10 °/min e uma vazão de 50 L/min.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas na CAQI/IQSC/USP e no Laboratório de Caracterização Estrutural, do Departamento de Engenharia de Materiais (LCA/DEMA/UFSCar). As análises realizadas na CAQI foram utilizadas o microscópio Jeol 2100, enquanto no LCA foi utilizado o FEI TECNAI G² F20 HRTEM, ambos operando com potência de feixe de 200 keV e cátodo de LaB₆.

As amostras foram preparadas dispersando o catalisador, em álcool isopropílico, em banho ultrassônico por 15 minutos. A solução resultante foi depositada em uma grade de cobre com evaporação do solvente. As contagens das nanopartículas foram realizadas através do programa ImageJ (National Institute of Health, 2018).

3.3. Estudos Eletroquímicos via Espectrometria de Massas Online (OLEMS)

3.3.1. Preparação do Eletrodo de Difusão a Gás

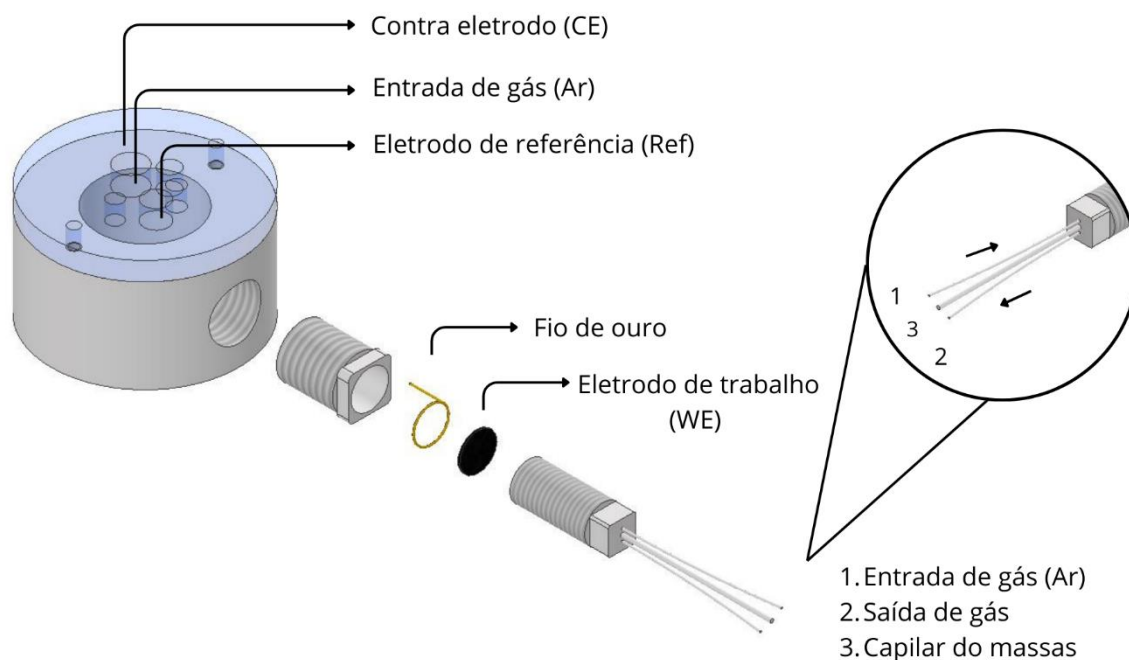
Para os estudos eletroquímicos via OLEMS, preparou-se um eletrodo de difusão a gás (EDG) como eletrodo de trabalho (WE), conforme indicado pela literatura⁵⁵. Realizou-se cortes de papel carbono AvCarb MGL 190 (30 wt%, PTFE Treated), em formato circular ($\varnothing = 2$ cm), com o auxílio de um vazador. Adicionou-se 2 fitas de teflon na parte de trás do papel carbono, em seguida realizou-se a prensagem em prensa hidráulica SL-11 Solab (1 tonelada por 1 minuto).

Para a preparação da tinta catalítica misturou-se 10 mg de nanocatalisador, 119 μ L de Nafion D-520 5% w/w e algumas gotas de 2-Propanol e realizou-se a sonicação até completa dispersão do catalisador. Secou-se a mistura e redispersou-se em 200 μ L de 2-Propanol. O conteúdo da suspensão catalítica foi distribuído uniformemente sobre o papel carbono em temperatura ambiente. A secagem do eletrodo foi realizada a 80 °C por 1 hora em estufa, para a secagem do 2-Propanol presente no eletrodo.

3.3.2. Montagem da Célula de OLEMS

A célula eletroquímica foi montada conforme indicado pela literatura⁵⁵, utilizando-se uma célula de teflon, observada na Figura 3. O WE, foi adicionado na parede da célula, junto a um fio de ouro para realizar o contato elétrico no eletrodo. O capilar do espectrômetro de massas foi acoplado em um compartimento atrás do WE, para capturar os gases produzidos durante a reação de oxidação do etanol (ROE), juntamente com as tubulações de entrada do gás inerte (Ar) e saída de gás do sistema. Utilizou-se um contra-eletrodo (CE) de grafite e um eletrodo de referência (Ref) de Hg/HgO ($[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 3. Esquema da célula de teflon utilizada para estudos por meio da técnica de OLEMS. Imagem realizada por meio do *software* Autodesk Inventor 2022.



Fonte: Figura de autoria própria.

Adicionou-se 50 mL da solução de NaOH 1 mol L⁻¹, de modo que a solução cobrisse todo o WE. Foram acoplados a célula eletroquímica os eletrodos de referência e contra-eletrodo, juntamente com a tubulação de ar sintético. Vedou-se a célula para que o sistema permanecesse sob atmosfera inerte, com argônio borbulhando. As medições eletroquímicas foram realizadas em bipotenciostato PARSTAT (3000A-DX AMETEK). As medições de OLEMS foram realizadas em espectrômetro de massas OminiStar Pfeiffer Vacuum (GSD 301 O1).

3.3.3. Ensaios Eletroquímicos Acoplado ao Espectrômetro de Massas

Realizou-se para os testes preliminares em meio alcalino, sem a adição de etanol, de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CR), seguindo a seguinte sequência, visto na Tabela 1. Os potenciais foram convertidos para Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH).

Tabela 1. Protocolo utilizado para análises de VC e CR em meio alcalino ($[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$), para medidas no espectrômetro de massas.

Experimento	E_i/mV	E_f/mV	Tempo / s	Ciclos	Velocidade de varredura (mV s^{-1})
Cronoamperometria	-100	—	600	1	—
Voltametria cíclica	100	1400	—	20	500
Voltametria cíclica	100	1400	—	3	20
Cronoamperometria	-100	—	120	1	—

Fonte: Tabela de autoria própria.

Para os ensaios na ROE, adicionou-se EtOH (Sigma-Aldrich, 99,5%) na célula. Antes dos estudos cronoamperométricos foi realizado 1 ciclo de VC com uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , de 100 mV a 1400 mV vs. ERH. A sequência utilizada para a realização dos ciclos de CR em diversos potenciais com etapas de regeneração está indicada na Tabela 2. Os potenciais foram convertidos para Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH).

Tabela 2. Estudos cronoamperométricos em diversos potenciais e com etapas de regeneração, em meio alcalino etanólico ($[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) acoplados ao espectrômetro de massas.

Experimento	E_i/mV	Tempo / s
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	446	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	546	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	646	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	746	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	836	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	976	300
Etapa de limpeza	100	120

Cronoamperometria	1076	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	1176	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	1276	300
Etapa de limpeza	100	120
Cronoamperometria	1376	300
Etapa de limpeza	100	120

Fonte: Tabela de autoria própria.

3.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – sigla do inglês *high performance liquid chromatography*) foi utilizada para analisar os produtos formados em solução. Para isso, foi coletada uma alíquota inicial de 250 µL após a adição de etanol no sistema e uma alíquota final de 250 µL após realização dos estudos eletroquímicos. As soluções foram neutralizadas com uma solução equimolar de 0,5 M H₂SO₄. Após isso foi injetado 50 µL de amostra com tempo de 45 minutos.

Foi utilizada uma coluna BIO RAD (Aminex, HPX-87H), utilizando um detector de índice de refração RID – 10A e UV-vis SPD 20A (210 nm). As condições operacionais foram as seguintes: fase móvel utilizada 3 mM H₂SO₄; fluxo de 0,6 mL min⁻¹; temperatura da coluna: 40 °C; temperatura dos detectores: 40 °C.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física

4.1.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

A composição atômica dos nanocatalisadores bimetálicos de Pt-Pd sintetizados foi determinada através da técnica de EDX. Por meio desta técnica foi possível observar que a porcentagem atômica (% at.) dos materiais mantiveram próximos a proporção nominal de 50:50 (% at.), comprovando que a síntese dos catalisadores foi assertiva. Além disso, foi possível determinar as razões mássicas (% m/m) metal em relação ao carbono (C-M). Os resultados estão dispostos na Tabela 3. Os catalisadores apresentaram valores discrepantes a proporção mássica nominal de 20% de metal em relação ao percentual de carbono nos catalisadores, necessitando de técnicas para confirmar a proporção mássica do material.

Tabela 3. Razões mássicas C-M e razão atômica Pt-Pd determinadas pela técnica de EDX, para os catalisadores bimetálicos sintetizados.

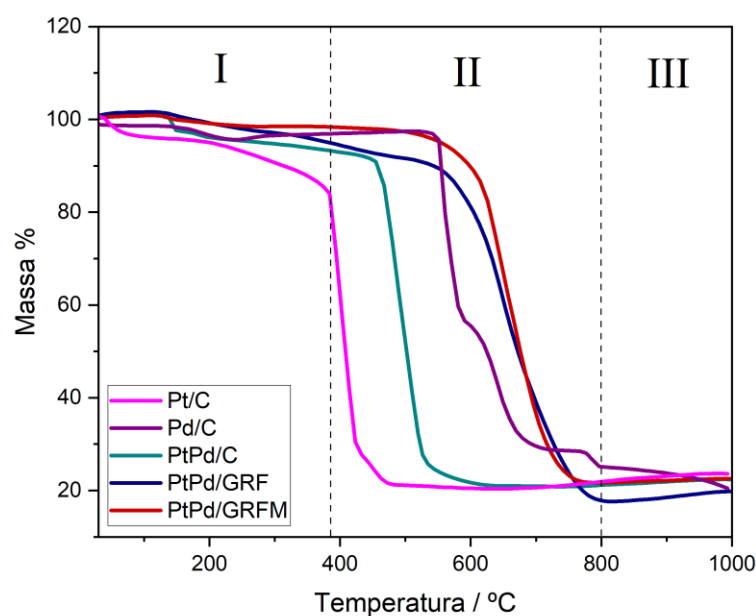
Catalisadores	C-M (% m/m)	Pt-Pd (% at.)
Pt/C	90/10	---
Pd/C	99/01	---
Pt-Pd/C	86/14	54/46
Pt-Pd/GRF	82/18	54/46
Pt-Pd/GRFM	84/16	54/46

Fonte: Tabela de autoria própria.

4.1.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permite a obtenção da proporção mássica de metal:carbono dos catalisadores sintetizados. Na Figura 4, pode-se observar as curvas de decomposição mássica obtidos pela técnica de TGA. Essa técnica é complementar a técnica de EDX, permitindo uma comparação C-M (% m/m) pela soma das massas nominais das espécies metálicas obtidas após combustão, com as somas das massas do EDX.

Figura 4. Curvas de decomposição mássica dos catalisadores obtidos através da técnica de TGA.



Fonte: Figura de autoria própria.

É possível acompanhar a variação de massa dos catalisadores em função da temperatura em um intervalo de temperatura controlado. O perfil das curvas obtidas na Figura 4,

caracterizam uma decomposição mássica em etapa única⁵⁶, entretanto é possível separar a curva em três regiões⁵⁷: (i) região relacionada a volatilização de compostos orgânicos e água provenientes da síntese; (ii) região relacionada a combustão do suporte de carbono ou grafeno; (iii) região relacionada ao material residual da combustão dos catalisadores, correspondendo a espécie metálica Pt, Pd e Pt-Pd.

Na Tabela 4 é possível observar os valores do percentual metálico obtido pela técnica de TGA. A proporção de metálica para os catalisadores ficam próximas ao valor nominal, na ordem de 20 %. Para os catalisadores Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM, apesar de próximos da ordem de 20% de metal, foi necessário fazer a normalização da carga metálica para utilização do material em estudos eletroquímicos. Ao comparar os nanocatalisadores de Pt-Pd pela técnica de TGA e EDX, é notável uma disparidade no percentual metálico, sendo a técnica de TGA mais adequada para essa análise.

Tabela 4. Proporção suporte:metal (%M) obtida pela técnica de TGA.

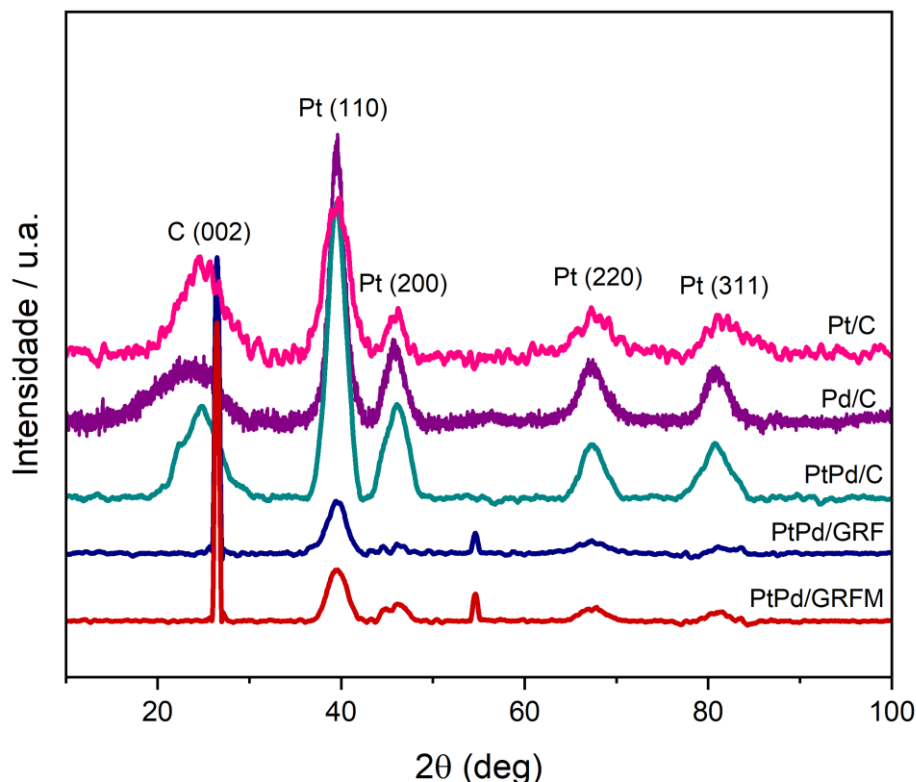
Catalisadores	TGA (% M)
Pt/C	20,1
Pd/C	20,4
Pt-Pd/C	20,8
Pt-Pd/GRF	17,5
Pt-Pd/GRFM	21,7

Fonte: Fonte de autoria própria.

4.1.3. Difração de Raios-X

A técnica de DRX permite determinar as características estruturais dos catalisadores⁵⁸, podendo assim determinar as fases cristalinas relativa as espécies dos materiais de Pt, Pd e C, além de estimar o tamanho médio dos cristalitos. Os difratogramas obtidos através da técnica de DRX, representados na Figura 5, foram utilizados para calcular os valores de tamanho do cristalito (d_{DRX}), a distância interatômica ($d_{\text{Pt-Pt}}$, $d_{\text{Pd-Pd}}$, $d_{\text{Pt-Pd}}$) e o parâmetro de rede (a_{exp}), calculados através do plano de difração (220), conforme indicado pela literatura⁵⁹. Outros planos de difração podem ser observados, como o (111), (200), (311) devido a estrutura cúbica de fase centrada (cfc) da platina e do paládio^{9,42}, além do pico relativo ao carbono grafítico (002)⁴⁴.

Figura 4. Difratomogramas dos catalisadores sintetizado obtidos a partir da técnica de DRX. Para comparação, o difratograma de platina comercial (Pt/ETEK) e Pd/C.



Fonte: Figura de autoria própria.

O tamanho médio do cristalito foi obtido com a aplicação da equação de Scherrer (Equação 10) que assume que as partículas são esféricas⁶⁰.

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (10)$$

Na equação, tem-se que os parâmetros: (d) representa o tamanho médio do cristalito no plano de difração correspondente; (k) sendo a constante de proporcionalidade; a qual apresentava um valor de $k = 0,9$, o qual é aproximado para partículas esféricas; (λ) representa o comprimento de onda da radiação incidente ($\text{Cu-K}\alpha_1 = 0,1541 \text{ nm}$) do equipamento utilizado; (θ) é o ângulo de difração e (β) representa a largura da meia altura do pico de difração.

Além do tamanho médio do cristalito, o parâmetro de rede e o espaço interplanar foi calculado, usando-se a Equação 11, a qual tem-se: (λ) representando o comprimento de onda de radiação de raio-X; (θ) é o ângulo de reflexão de Bragg e o (a_{exp}) representa o parâmetro de rede, o qual está sendo calculado.

$$a_{exp} = \frac{\lambda \times \sqrt{3}}{2 \times \cos \theta} \quad (11)$$

Por último, foi calculado, por meio da Equação 12, a distância interatômica entre os átomos dos metais Pt e Pd em sua estrutura cfc com o valor do parâmetro de rede.

$$d_{Pt-Pd} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times a_{exp} \quad (12)$$

Os resultados obtidos através dos cálculos podem ser observados através da Tabela 5. O tamanho das nanopartículas dos nanocatalisadores influencia a reação de oxidação do etanol. Dessa forma, estudos apontam que a faixa de tamanho de cristalito, para que os catalisadores não percam atividade eletro-oxidativa, variam de 3 a 10 nm⁶¹. Dessa forma, era esperado valores de tamanho de cristalito na ordem de 3 nm. Pelos resultados obtidos, observa-se que os catalisadores apresentaram valores de tamanhos médios de cristalito próximos ao valor nominal. Os tamanhos dos cristalitos dados pela técnica de DRX apresentaram tamanhos similares para os catalisadores Pt-Pd e uma diferença no tamanho para Pd/C devido a síntese dos materiais terem sido de forma separada.

Tabela 5. Resultado do tamanho do cristalito (nm), parâmetro de rede (nm) e distância interatômica (nm) obtidos pela análise de DRX.

Catalisadores	Tamanho do cristalito (nm) d_{drx}	Parâmetro de rede (nm) a_{exp}	Distância interatômica (nm) $d_{Pt-Pt, Pd-Pd, Pt-Pd}$
Pt/C	2,4	0,3913	0,277
Pd/C	3,7	0,3929	0,277
Pt-Pd/C	2,2	0,3925	0,278
Pt-Pd/GRF	2,4	0,3926	0,278
Pt-Pd/GRFM	3,0	0,3926	0,278

Fonte: Tabela de autoria própria.

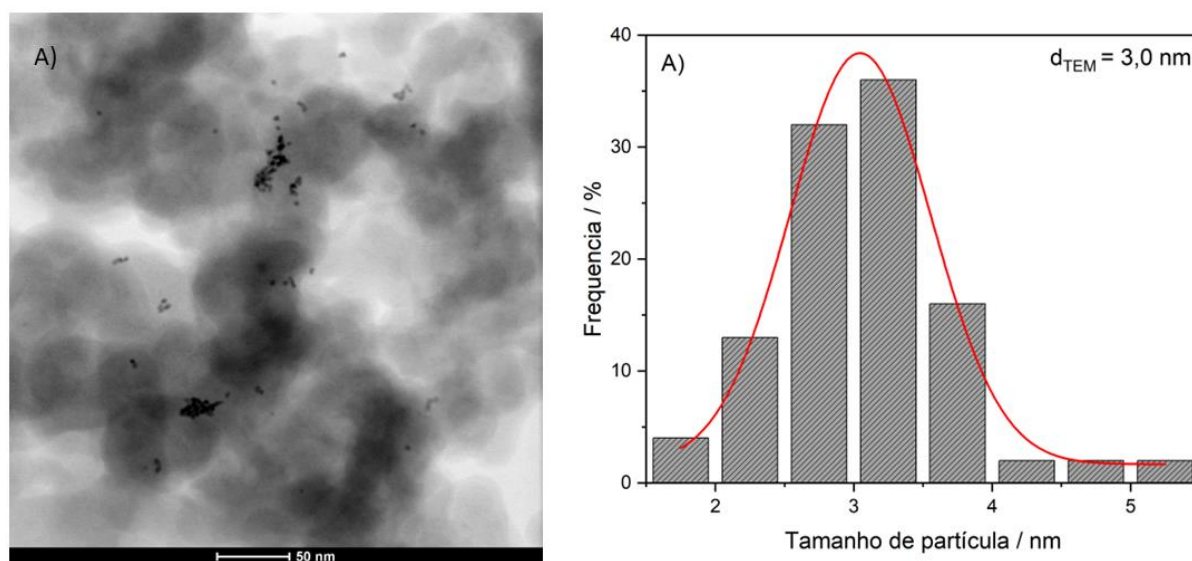
Antolini²⁷ mostra que os valores do parâmetro de rede (a_{exp}) dos metais Pt e Pd são 0,3923 e 0,3890 nm, respectivamente. Comumente, o indicativo para formação de ligas, os valores de parâmetro de rede dos catalisadores de Pt-Pd são maiores que os de Pd puro e menores que o de Pt puro. Nos resultados obtidos dos catalisadores sintetizados, é possível observar o valor do parâmetro de rede do Pd/C maior que do Pt/C, possivelmente associados a impurezas no catalisador. Para os catalisadores de Pt-Pd os valores estão entre os valores o valor de Pd/C e Pt/C, indicando uma formação de liga.

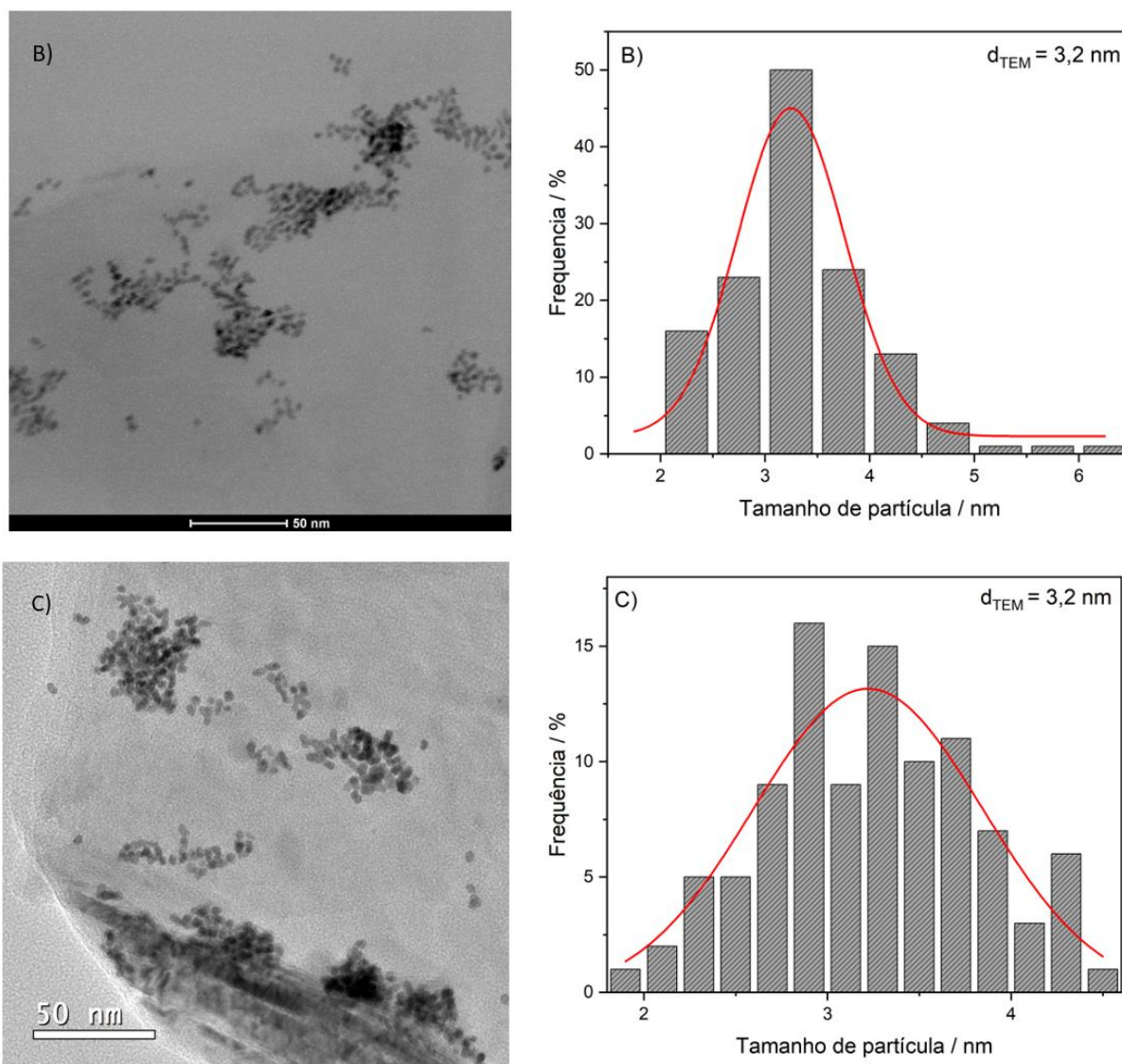
A distância interatômica dos catalisadores de Pt e Pd se mantiveram próximos aos valores encontrados da literatura⁶². Os catalisadores de Pt-Pd apresentaram maior valor de distância interatômica, possivelmente associados a formação de liga.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para caracterizar estruturalmente os catalisadores nanoestruturados. A técnica permite uma visualização da distribuição e homogeneização das nanopartículas sobre o suporte utilizado, além de permitir uma contagem dos diâmetros das nanopartículas, as quais através de histogramas, permite calcular o valor médio dessas nanopartículas metálicas. As micrografias das amostras dos materiais bimetálicos de Pt-Pd/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM podem ser observadas na Figura 6, juntamente com os histogramas.

Figura 6. Micrografia e histogramas dos catalisadores: A) Pt-Pd/C; B) Pt-Pd/GRF; C) Pt-Pd/GRFM obtidos através da técnica de TEM.





Fonte: Imagem de autoria própria.

Na Figura 6 é possível observar a dispersão dos materiais, além de observar formatos esféricos para as NPs. Apesar de observar a distribuição das NPs e regiões vazias no suporte, é possível perceber a formação de alguns aglomerados de nanopartículas metálicas para todos os catalisadores.

Para a contagem das NPs, foram realizados histogramas, construídos a partir da média de dois raios por partícula, com no mínimo 100 nanopartículas contabilizadas. O tamanho médio das partículas (d_{TEM}) foi calculado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma de cada catalisador, a qual forneceu 3,0 nm para Pt-Pd/C (Fig. 6A) e 3,2 nm para Pt-Pd/GRF (Fig. 6B) e Pt-Pd/GRFM (Fig. 6C). Foi possível observar que mesmo com a adição de diferentes suportes, o tamanho das partículas se manteve em valores próximos.

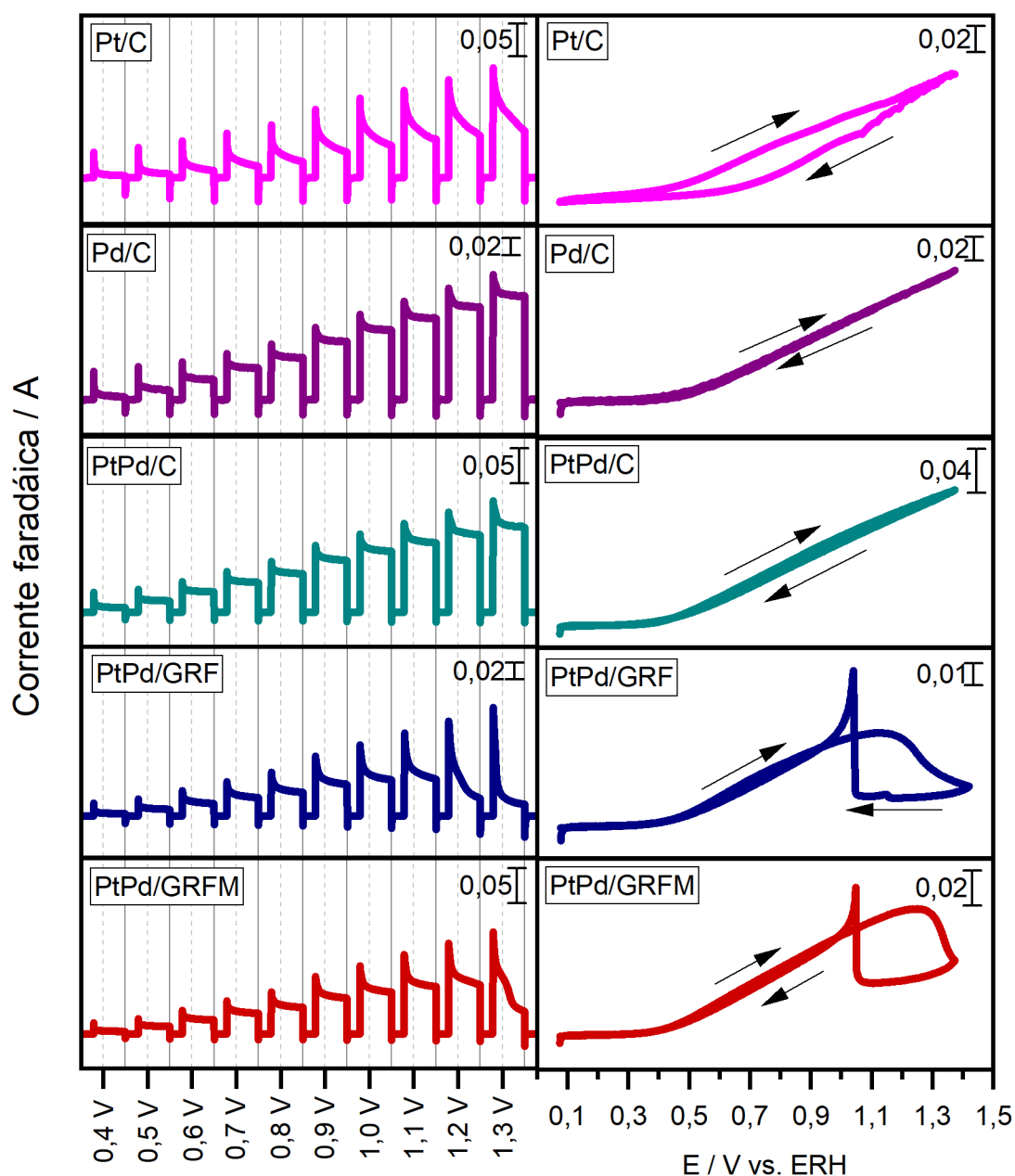
Os dados experimentais de d_{TEM} indicaram que os valores de diâmetro médio de cristalito (d_{DRX}) e o diâmetro médio de partícula (d_{TEM}) encontraram-se próximos e na ordem de 3 nm.

4.2. Estudo da Reação de Eletro-oxidação de Etanol por OLEMS

As análises foram realizadas em diferentes catalisadores visando contribuir no entendimento do mecanismo de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino. Foram realizadas uma série de experimentos de VC e CR para o acompanhamento simultâneo com o espectrômetro de massas. A Figura 7 apresenta as curvas cronoamperométricas, obtidas em potenciais de 0,4 V à 1,3 V vs. ERH e os voltamogramas cíclicos realizados com uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Nas CR, foi possível observar um aumento de corrente progressivo da corrente à medida que o potencial foi aumentado. Para o catalisador Pt-Pd/GRF o aumento progressivo da corrente foi verificado entre 0,4 V à 1,1 V vs. ERH, enquanto o Pt-Pd/GRFM foi aumentado até 1,2 V vs. ERH. Em altos potenciais é notável uma desativação dos catalisadores de Pt-Pd/GRF a partir de 1,2 V vs. ERH e Pt-Pd/GRFM em 1,3 V vs. ERH, possivelmente associados à adsorção dissociativa de espécies de CO_{ads} , provindas da adsorção dissociativa da molécula de etanol. Os catalisadores Pt-Pd/GRF, Pt-Pd/GRFM e a Pt/C não apresentaram boa estabilidade da corrente em comparação aos catalisadores de Pd/C e Pt-Pd/C. A estabilidade de corrente é observada pela variação da magnitude de corrente faradáica no início da aplicação de potencial ao decorrer do tempo. Além disso, é possível observar que os catalisadores Pt/C, Pt-Pd/C e Pt-Pd/GRFM apresentaram maior magnitude de corrente faradáica em relação aos catalisadores de Pd/C e Pt-Pd/GRF.

Figura 7. Acompanhamento da corrente faradáica nas curvas cronoamperométricas e voltamogramas cíclicos em meio alcalino etanólico, para os catalisadores de Pt/C, Pd/C, Pt-Pd/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Voltametria cíclica realizada a 1 mV s^{-1} . Nas CR, a escala representada é apresentada exclusivamente com finalidade ilustrativa, indicando o potencial aplicado detalhado na Seção 3.3.3.



Fonte: Figura de autoria própria.

A atividade catalítica dos catalisadores analisados está associada ao aumento da magnitude de corrente faradáica, conforme observados nos voltamogramas cíclicos ilustrados da Figura 7. Nos voltamogramas cíclicos é possível observar comportamentos distintos nas magnitudes de corrente faradáica para os catalisadores de Pt, Pd e PtPd. O catalisador de Pt-Pd/C apresentou maior magnitude de corrente faradáica seguido dos catalisadores Pt/C, Pd/C e Pt-Pd/GRFM. Os catalisadores bimetálicos suportados em grafeno e grafeno modificado com fluorcarbono apresentam maior histerese, diminuindo a atividade a partir de 1,0 V, possivelmente associado ao envenenamento causado pelas espécies contendo oxigênio adsorvidas, como OH_{ads} ⁶³. Essa diminuição de atividade catalítica ao longo do potencial pode ser recuperada na varredura negativa, o qual pode ser associado a redução dos óxidos^{63,64}.

Além das informações obtidas, o potencial de início ($E_{\text{início}}$), visualizados na Tabela 6, para cada catalisador, indica que no catalisador Pd/C é mais fácil promover a oxidação do etanol em comparação ao Pt/C. Entretanto, estudos apontam que a incorporação de um segundo metal, como a adição do Pd na Pt, ocasiona em uma diminuição no $E_{\text{início}}$ ^{65,66}, como pode ser observado nos catalisadores bimetálicos sintetizados. Os catalisadores Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM apresentaram o menor potencial de início comparado com o catalisador Pt-Pd/C, possivelmente associado à uma influência do suporte de material utilizado⁶⁷.

Tabela 6. Potencial de início ($E_{\text{início}}$) da reação de oxidação do etanol. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Voltametria cíclica realizada a 1 mV s^{-1} .

Catalisadores	$E_{\text{início}}$ (V vs. ERH)
Pt/C	0,42
Pd/C	0,39
Pt-Pd/C	0,38
Pt-Pd/GRF	0,35
Pt-Pd/GRFM	0,35

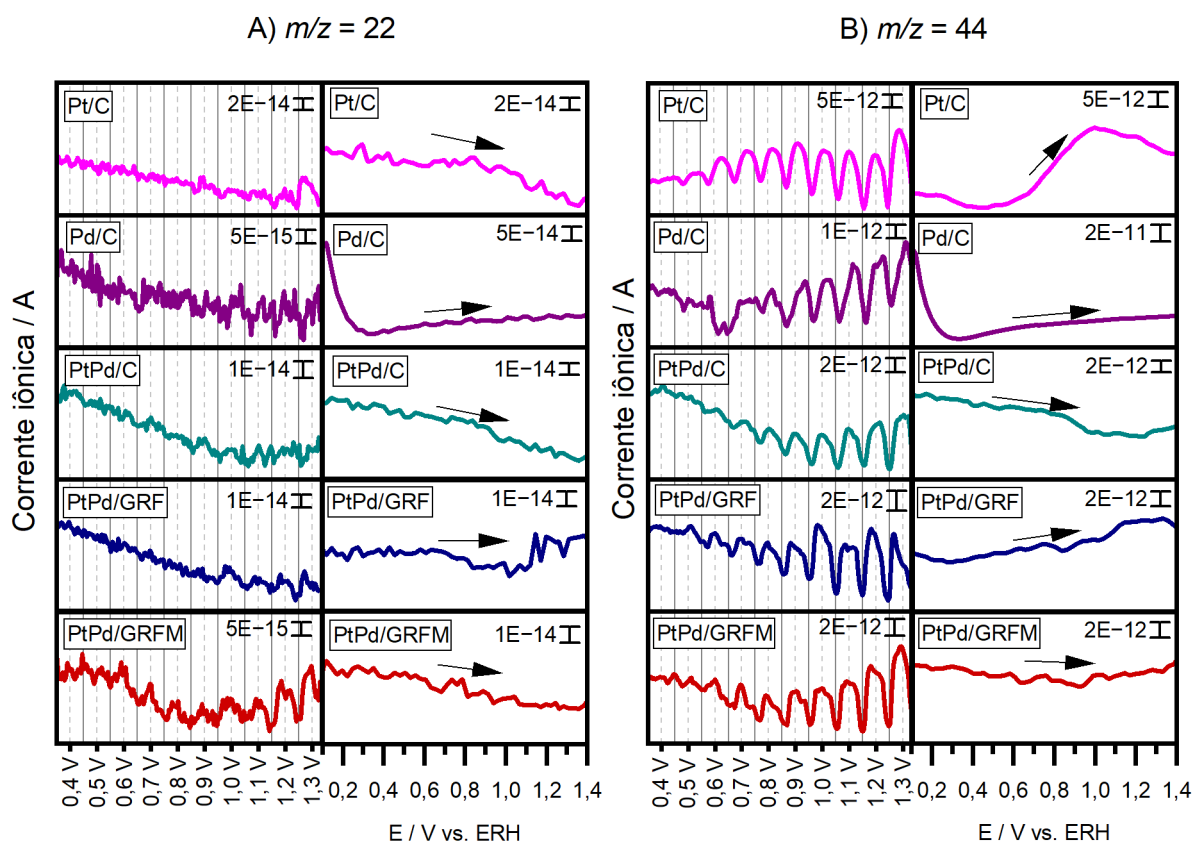
Fonte: Tabela de autoria própria.

Os produtos formados durante a reação de oxidação do etanol, catalisada por Pt/C, Pd/C, Pt-Pd/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM foram monitorados por experimento OLEMS simultaneamente aos estudos eletroquímicos. As Figuras 8 a 11 mostram os sinais massa/carga $m/z = 22$ ($[\text{CO}_2]^{++}$), $m/z = 29$ ($[\text{CHO}]^+$), $m/z = 43$ ($[\text{CH}_3\text{CO}]^+$), $m/z = 44$ ($[\text{CO}_2]^+$), $m/z = 60$ ($[\text{CH}_3\text{COOH}]^+$), $m/z = 61$ ($[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2]^+$), $m/z = 70$ ($[\text{CH}_3\text{CHCHCHO}]^+$), detectados nos experimentos de OLEMS para as curvas cronoamperométricas acompanhadas em espectômetro

de massas (CR-MS) e voltamogramas cíclicos acompanhados em espectrômetro de massas (VC-MS).

A Figura 8 mostram os sinais de CR-MS e VC-MS para os sinais $m/z = 22$ (Fig. 8A) e 44 (Fig. 8B).

Figura 8. Curvas cronoamperométricas e voltamogramas cíclicos acompanhados por espectroscopia de massas para os sinais: A) $m/z = 22$; B) $m/z = 44$. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} . Nas CR-MS, a escala representada é apresentada exclusivamente com finalidade ilustrativa, indicando o potencial aplicado detalhado na Seção 3.3.3.



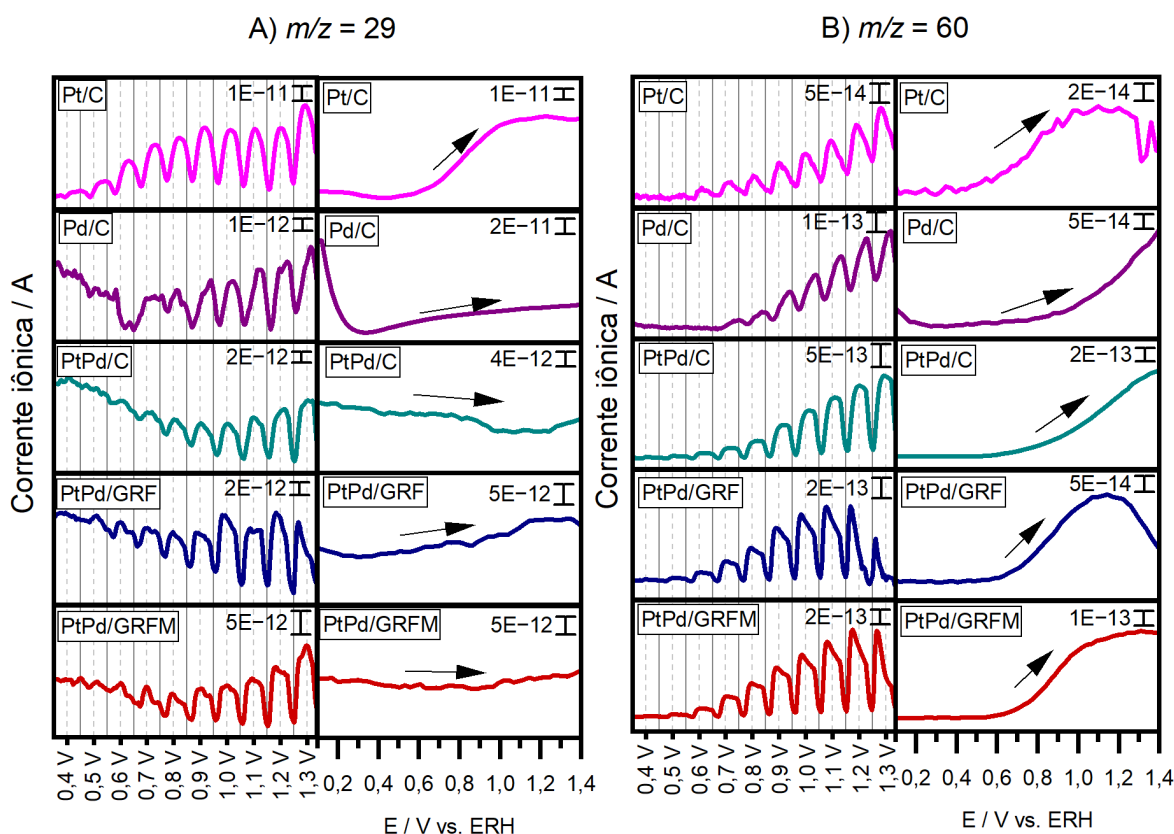
Fonte: Figura de autoria própria.

O sinal de CO_2 foi acompanhado pelo sinal $m/z = 44$ [CO_2^+] (Fig. 8B) e pelo sinal $m/z = 22$, o qual representa o íon molecular duplamente ionizado [CO_2^{++}] (Fig. 8A), conforme é indicado pela literatura^{8,68,69}. Entretanto, em meio alcalino, $\text{pH} > 10$, o CO_2 forma espécies de CO_3^{2-} ⁷⁰. Não foi detectado o sinal $m/z = 22$ para nenhum dos catalisadores, entretanto o sinal $m/z = 44$ foi observado para os todos catalisadores, principalmente nas CR-MS, o que está

relacionado ao do fragmento do acetaldeído ($[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$)^{8,68,69}, que possui uma contribuição neste sinal.

As correntes iônicas das CR-MS e VC-MS, para acompanhamento do acetaldeído e do ácido acético, podem ser observadas pela Figura 9.

Figura 9. Curvas cronoamperométricas e voltamogramas acompanhados por espectroscopia de massas para os sinais: A) $m/z = 29$; B) $m/z = 60$. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} . Nas CR-MS, a escala representada é apresentada exclusivamente com finalidade ilustrativa, indicando o potencial aplicado detalhado na Seção 3.3.3.



Fonte: Imagem de autoria própria.

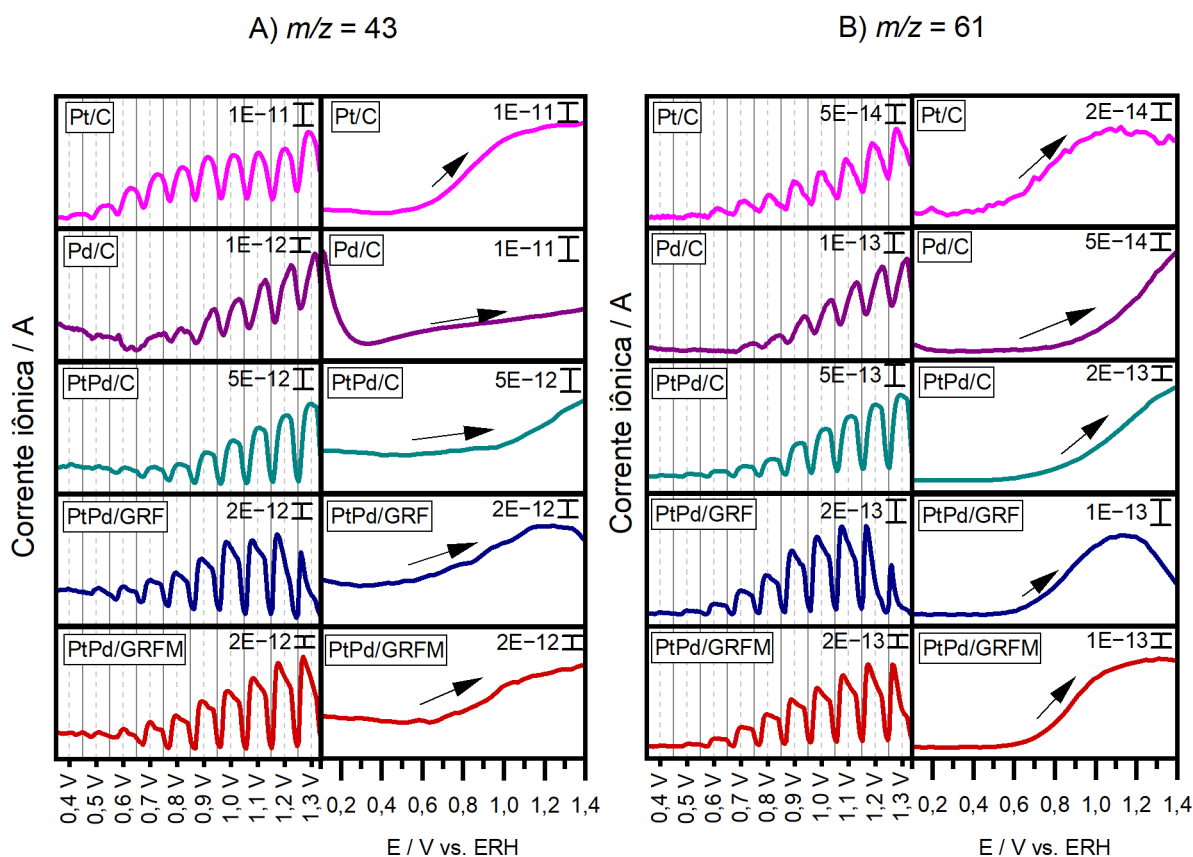
Para monitoramento da formação do acetaldeído, foi acompanhado o sinal $m/z = 29$ (Fig. 9A), que corresponde ao fragmento ($[\text{CHO}]^+$)^{70,71}. Nos catalisadores Pt/C e bimetálicos Pt-Pd é possível observar picos de produção nas CR-MS a partir de 0,5 V vs. ERH, diferenciando do catalisador de Pd, que apresentou picos de formação em potencial a partir de 0,9 V vs. ERH, fato confirmado pelas VC-MS.

O sinal $m/z = 60$ (Fig. 9B) foi monitorado devido à corresponder ao ácido acético ($[\text{CH}_3\text{COOH}]^+$), conforme indicado na literatura⁷². Estudos pela técnica de DEMS (*differential electrochemical mass spectrometry*) apontam que devido à baixa pressão de vapor ou baixa volatilidade do ácido acético, o sinal $m/z = 60$ não pode ser detectado^{8,73}. Entretanto, utilizando diferentes condições experimentais⁵⁵, as CR-MS mostraram comportamento de produção de ácido acético para todos os catalisadores. O catalisador Pd/C, apresentou picos de produção a partir de 0,7 V vs. ERH, enquanto os demais catalisadores apresentaram produção em 0,6 V vs. ERH. Nos sinais dos VC-MS, os catalisadores Pt-Pd/C e Pt-Pd/GRFM apresentaram maior magnitude de corrente iônica. Os catalisadores Pt/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM apresentaram $E_{\text{início}}$ 0,6 V vs. ERH, para aumento da corrente iônica, menores em relação ao catalisador de Pd/C 0,8 V vs. ERH.

Em meio alcalino, devido à alta concentração de OH^- o ácido acético é convertido no ânion acetato. Liao et. al. mostraram que em soluções alcalinas de baixa concentração de OH^- o pH local na interface eletrodo/eletrólito pode ser tão baixo quanto 3, em condições específicas. Esse efeito de mudança no pH local ocorre devido à diferença entre as taxas de transporte de massas de OH^- da solução para a superfície do eletrodo e a liberação de H^+ em reações químicas na interface⁷⁴. Dessa forma, é possível a observação de comportamentos de produção de ácido acético no sistema, ressaltando a necessidade de estudos de pH na interface eletrodo/eletrólito.

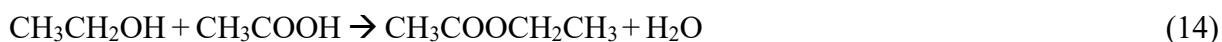
Para corroborar a formação do ácido acético, foram acompanhados os sinais $m/z = 43$ e 61, os quais estão associados ao acetato de etila. O acompanhamento das correntes iônicas das CR-MS e VC-MS para esses sinais podem ser observados na Figura 10.

Figura 10. Curvas cronoamperométricas e voltamogramas cíclicos acompanhados por espectroscopia de massas para os sinais: A) $m/z = 43$; B) $m/z = 61$. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} . Nas CR-MS, a escala representada é apresentada exclusivamente com finalidade ilustrativa, indicando o potencial aplicado detalhado na Seção 3.3.3.



Fonte: Figura de autoria própria.

O sinal $m/z = 61$ (Fig. 10B) está associada ao acetato de etila ($[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2]^+$)^{68,69}, juntamente com o sinal $m/z = 43$ (Fig. 10A), o qual está associado ao principal fragmento do acetato de etila ($[\text{CH}_3\text{CO}]^+$)⁷⁵. Estes sinais podem corroborar a formação do ácido acético, pois podem indicar a formação de acetato de etila por uma reação química dos íons de ácido acético formados eletroquimicamente com etanol^{69,76}, Equação 14:



Os sinais $m/z = 43$ e 61 mostraram comportamentos semelhantes para todos os catalisadores. As CR-MS mostraram que os catalisadores de Pt e Pt-Pd apresentaram formação

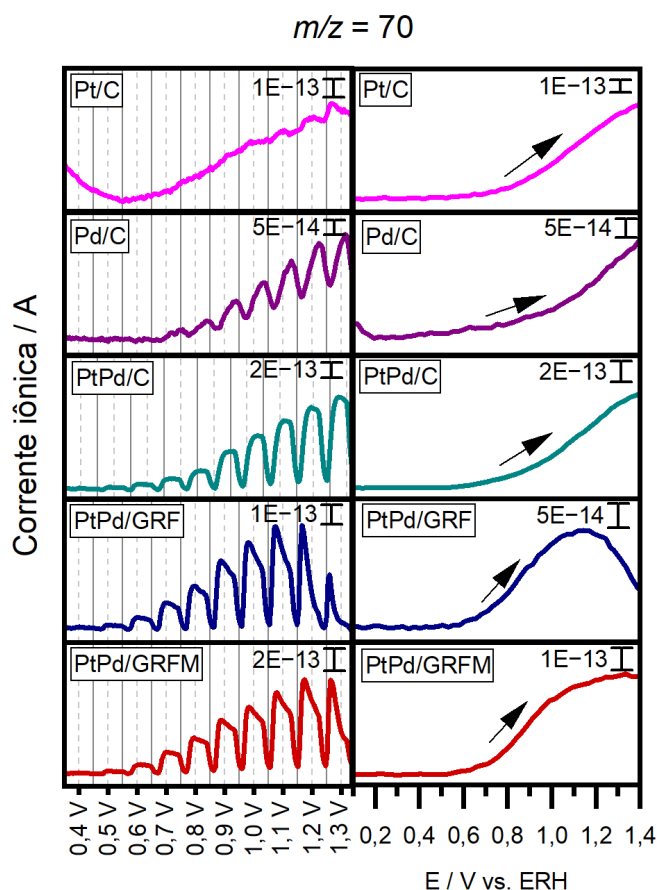
de acetato de etila a partir de 0,5 V *vs.* ERH, diferenciando do catalisador de Pd, que apresentou formação a partir de 0,8 V *vs.* ERH, fato confirmado pela VC-MS.

A reação de oxidação do etanol também pode resultar na formação de crotonaldeído, formado pela condensação do acetaldeído aldol⁷⁷⁻⁷⁹. A formação do acetoaldol acontece pela combinação de duas moléculas de acetaldeído, observada pela Equação 15, enquanto o crotonaldeído é formado como indicado na Equação 16⁷⁸.



Neste estudo foi acompanhado o sinal $m/z = 70$ (Fig. 11) que corresponde ao crotonaldeído ($[\text{CH}_3\text{CHCHCHO}]^+$)⁸⁰. O acompanhamento das correntes iônicas das CR-MS e VC-MS para esse sinal pode ser observados na Figura 11.

Figura 11. Curvas cronoamperométricas e voltamogramas cíclicos acompanhados por espectroscopia de massas para o sinal $m/z = 70$. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} . Nas CR-MS, a escala representada é apresentada exclusivamente com finalidade ilustrativa, indicando o potencial aplicado detalhado na Seção 3.3.3.



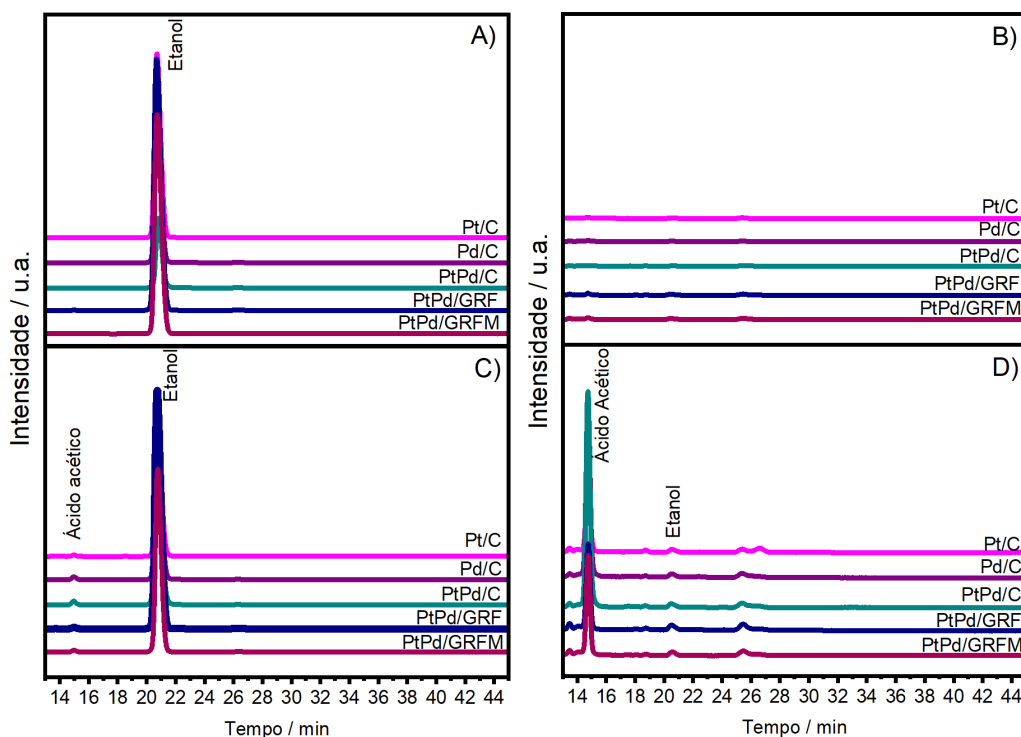
Fonte: Figura de autoria própria.

Estudos sobre o desempenho catalítico da oxidação seletiva do etanol com catalisadores a base de vanádio^{77,79} sugerem a formação de crotonaldeído à pressão atmosférica em um reator diferencial com fluxo circulante. Queiroz et al.⁷⁸ estudando a reação de fotoeletro-oxidação de etanol em meio alcalino com catalisadores de TaON em diferentes suportes, identificaram a formação de crotonaldeído por meio da técnica de HPLC. Não foi encontrado na literatura determinação de crotonaldeído por meio da técnica de espectroscopia de massa. Nesse trabalho acompanhando o sinal $m/z = 70$, foram observados pelas CR-MS, comportamento de produção a partir de 0,6 V vs. ERH, para os catalisadores de Pt-Pd, enquanto para o catalisador de Pd/C apresentou produção em 0,9 V vs. ERH. Nas CR-MS, também é possível notar que os catalisadores Pt/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM apresentaram maior magnitude de corrente

iônica. O catalisador de Pt/C não apresentou picos de produção aparentemente, indicando que o crotonaldeído, observado no sinal $m/z = 70$, não é formado, apesar do resultado de VC-MS apresentar uma tendência de produção. Para os catalisadores bimetálicos nas VC-MS, é possível observar uma tendência de corrente iônica crescente com potencial inicial de 0,6 V *vs.* ERH, enquanto que para o Pd/C em 0,8 V *vs.* ERH, corroborando com os resultados de CR-MS.

Para melhor estudos das espécies formadas em solução após a reação de oxidação do etanol em meio alcalino, foram coletadas duas amostras para todos os catalisadores para análise com a técnica de HPLC: i) amostra inicial, coletada após adição de etanol no sistema; ii) amostra final, coletada após término dos estudos eletroquímicos de VC e CR. A Figura 12 mostra os cromatogramas obtidos para os catalisadores Pt/C, Pd/C, Pt-Pd/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM, em dois diferentes detectores: Índice de refração RID – 10A (Fig. 12A e C) para detecção de etanol e detector UV-VIS SPD – 20A (Fig. 12B e D) para detecção dos produtos de oxidação.

Figura 12. Cromatogramas líquidos dos catalisadores Pt/C, Pd/C, Pt-Pd/C, Pt-Pd/GRF e Pt-Pd/GRFM. A) amostras iniciais, índice de refração RID – 10A; B) amostras iniciais, detector UV-VIS SPD 20A; C) amostras finais, índice de refração RID – 10A; D) amostras finais, detector UV-VIS SPD 20A.



Fonte: Figura de autoria própria.

Ao comparar os espectros obtidos das amostras iniciais (Figuras 12A e B) com as amostras finais (Figuras 12C e D) é notável a aparição de picos de ácido acético (na forma de acetato) em ambos os detectores, com tempo de retenção de 15 minutos, evidenciando assim a formação do produto, como estudado pela literatura por HPLC⁸¹. A formação de outros produtos como acetaldeído (tempo de retenção 18 min)⁸¹, acetato de etila (tempo de retenção 29 min)⁸¹ e crotonaldeído (tempo de retenção 37,5 min)⁷⁸ não foram detectados nos espectros obtidos. O consumo do etanol foi acompanhado (tempo de retenção 21 min)⁸¹. A formação de CO₃²⁻ também não pode ser observada.

5. CONCLUSÕES

Nesse estudo, foram sintetizados eletrocatalisadores de Pd e Pt-Pd suportados em carbono, grafeno e grafeno modificado com fluorcarbono para investigar seus desempenhos frente a eletro-oxidação do etanol, além de compará-los com catalisadores de Pt comercial.

Os dados desse estudo indicaram que a síntese dos catalisadores atendeu aos parâmetros desejados, conforme comprovado pelas técnicas de EDX, DRX, TGA e TEM. A proporção atômica dos materiais se manteve próximas a 50:50 (% at.) e a proporção mássica de carbono:metal foram similares em todos os catalisadores produzidos. Os tamanhos dos cristalitos dados pela técnica de DRX apresentaram tamanhos similares para os catalisadores bimetalicos e uma diferença no tamanho para Pd/C devido a síntese dos materiais terem sido de forma separada. Pelas análises de TEM, o tamanho das NPs apresentou discrepância ao observado na técnica de DRX.

Observou-se que os catalisadores ancorados em suporte de grafeno e grafeno modificado apresentaram um menor potencial de início nos voltamogramas cíclicos eletroquímicos em relação ao demais catalisadores, embora apresente menor atividade eletrocatalítica. Ademais, é fundamental observar que esses catalisadores apresentaram baixa estabilidade, indicando uma necessidade de aprimoramento nos materiais ou métodos de síntese para garantir sua durabilidade em uso prático. De maneira oposta, o catalisador bimetalico suportado em carbono Pt-Pd/C apresentou a maior magnitude de corrente faradáica nos voltamogramas cíclicos e não apresentou histerese em seu comportamento, comportamento semelhante para Pd/C, indicando maior durabilidade ao longo do tempo, além de e apresentar boa estabilidade observada nas curvas cronoamperométricas.

A pesquisa de eletro-oxidação do etanol em ambiente alcalino conduzida pelo OLEMS detectou a formação de produtos como acetaldeído, ácido acético, acetato de etila e crotonaldeído para todos os catalisadores. A formação de ácido acético foi confirmada por

HPLC. A formação de compostos intermediários, evidenciado em todos os catalisadores, indica uma diversidade nas vias reacionais e mecanismos, dependendo do catalisador, o que influencia na seletividade e eficiência do processo.

Em resumo, este estudo estabeleceu que o catalisador de Pt-Pd/C apresentou o melhor desempenho para a ROE, enquanto as modificações com grafeno e grafeno suportado com fluorcarbono apresentaram perda de atividade catalítica. Um fundamento robusto para compreender os processos catalíticos na reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino foi estabelecido, mas destacou a importância de pesquisas futura visando otimizar e aprimorar a eficácia e durabilidade dos catalisadores analisados.

REFERÊNCIAS

- ¹GONZALES, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v 23, n 2, p 262, 2020.
- ²ZHANG, H.; SHEN, P. K. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v 41, n 2, p 2382, 2012.
- ³WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, São Paulo, v 23, n 4, p 538, 2000.
- ⁴PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 35, n 17, p 9350, 2010.
- ⁵HALME, A.; SELKÄINÄHO, J.; NOPONEN, T.; KOHONEN, A. An alternative concept for DMFC – Combined electrolyzer and H₂ PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 41, n 4, p 2157, 2016.
- ⁶ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v 195, n 11, p 3432, 2010.
- ⁷MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v 150, p 27, 2005.
- ⁸CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v 681, p 56, 2012.
- ⁹HASSAN, K. M.; HATHOOT, A. A.; MAHER, R. AZZEN, M. A. Electrocatalytic oxidation of ethanol at Pd, Pt, Pd/Pt and Pt/Pd nano particles supported on poly 1,8-diaminonaphthalene film in alkaline medium. **RSC Advances**, Cambridge, v 8, n 28, p 15417, 2018.

- ¹⁰ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v 46, n 2, p 274, 2003.
- ¹¹GE, X.; SUMBOJA, A.; WUU, D.; AN, T.; LI, B.; GOH, F. W. T.; HOR, T. S. A.; ZONG, Y.; LIU, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v 5, n 8, p 4643, 2015.
- ¹²MONYONCHO, E. A.; WOO, T. K.; BARANOVA, E. A. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. **SPR – Electrochemistry**. 17. v. Oxford: Royal Society of Chemistry, 2018. 5 p.
- ¹³BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, London, v 145, p 85, 2015.
- ¹⁴BURHAN, H.; YILMAZ, M.; CELLAT, K.; ZEYTUN, A.; YILMAZ, G.; ŞEN, F. Direct ethanol fuel cells (DEFCs). **Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future**. 1. v. Cambridge: Academic Press, 2021. 98 p.
- ¹⁵LAI, S. C. S.; KLEIJIN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VELLINGA, V. C. V. R.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v 154, n 1-2, p 102, 2010.
- ¹⁶WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: from reaction mechanism to catalytic materials. **Catalysts**, Basel, v 5, n 3, p 1511, 2015.
- ¹⁷CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B. Electrocatalytic activity of Pd, Pt, and Rh for the electro-oxidation of ethanol in alkaline electrolyte: an online DEMS study. **Electrocatalysis**, New York, v 3, n 3-4, p 324, 2012.
- ¹⁸LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v 11, n 44, p 10446, 2009.
- ¹⁹KUTZ, R. B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; BEHRENS, R. L.; DLOTT, D. D.; WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, San Diego, v 278, n 2, p 181, 2011.
- ²⁰ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 42, n 15, p 10145, 2017.
- ²¹LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 49, n 22-23, p 3901, 2004.
- ²²WEI, Z. D.; LI, L. L.; LUO, Y. H.; YAN, C.; SUN, C. X.; YIN, G. Z.; SHEN, P. K. Electrooxidation of methanol on upd-Ru and upd-Sn modified Pt electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v 110, n 55, p 26055, 2006.

- ²³CHEN, S.; SCHELL, M. Bistability and excitability in the electrochemical oxidation of ethanol. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 44, n 26, p 4774, 1999.
- ²⁴XU, C.; SHEN, P. K.; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v 164, n 2, p 527, 2007.
- ²⁵LIU, J.; WE, J.; XU, C.; JIANG, S. P.; TONG, Y. Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti. **Electrochemistry Communications**, New York, v 9, n 9, p 2334, 2007.
- ²⁶ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v 170, n 1, p 2, 2007.
- ²⁷ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v 2, n 9, p 916, 2009.
- ²⁸ERIKSON, H.; LIK, M.; SARAPUU, A.; MARANDI, M.; SAMMELSELG, V.; TAMMAVESKI, K. Electrocatalysis of oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v 691, p 35, 2013.
- ²⁹MODIBEDI, R. M.; MEHLO, T.; OZOEMENA, K. I.; MATHE, M. K. Preparation, characterization and application of Pd/C nanocatalyst in passive alkaline direct ethanol fuel cells (ADEFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 40, n 45, p 15606, 2015.
- ³⁰HARA, M.; LINKE, U.; WANDLOWSKI, T.; Preparation and electrochemical characterization of Palladium single Crystal electrodes in 0,1 M H₂SO₄ and HClO₄: Part I. Low-index phases. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 52, n 18, p 5733, 2007.
- ³¹HU, F.; CHEN, C.; WANG, Z.; WEI, G.; SHEN, P. K. Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 52, n 3, p 1087, 2006.
- ³²CARRERA-CERRITOS, R.; FUENTES-RAMÍREZ, R.; CUEVAS-MUÑOZ, F. M.; LEDESMA-GARCÍA, J.; ARRIAGA, L. G. Performance and stability of Pd nanostructures in alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v 269, p 370, 2014.
- ³³ZHOU, S.; YAN, R.; ZHOU, W.; WU, C.; CHENG, W. Highly efficient electrooxidation of ethanol on CuPtPd trimetallic catalyst. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v 929, p 117119, 2023.
- ³⁴KANG, S. W.; LEE, Y. W.; PARK, Y.; CHOI, B.; HONG, J. W.; PARK, K.; HAN, S. W. One-pot synthesis of trimetallic Au@PdPt core-shell nanoparticles with high catalytic performance. **ACS Nano**, Washington, v 7, n 9, p 7945, 2013.
- ³⁵GEBRE, S. H.; SENDEKU, M. G. Trimetallic nanostructure and their applications in electrocatalytic energy conversions. **Journal of Energy Chemistry**, Amsterdam, v 65, p 330, 2022.

- ³⁶CARVALHO, L. L.; TANAKA, A. A.; COLMATI, F. Palladium-platinum electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: comparison of electrochemical activities in acid and alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v 22, n 5, p 1471, 2017.
- ³⁷RANA, M.; PATIL, P. K.; CHHETRI, M.; DILEEP, K. DATTA, R., GAUTAM, U. K. Pd-Pt alloys nanowires as support-less electrocatalyst with high synergistic enhancement in efficiency for methanol oxidation in acidic medium. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v 463, p 100, 2016.
- ³⁸MAO, H.; HUANG, T.; YU, A. Surface noble metal modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v 676, p 394, 2016.
- ³⁹GETACHEW, T.; ADDIS, F.; MEHRETIE, S.; YIP, H.; XIA, R.; ADMASSIE, S. Electrocatalytic reduction of oxygen at platinum nanoparticles dispersed on electrochemically reduced graphene oxide/PEDOT:PSS composites, **RSC Advances**, Cambridge, v 10, n 55, p 30519, 2020.
- ⁴⁰JIANG, F.; YAO, Z.; YUE, R.; XU, J.; DU, Y.; YANG, P.; WANG, C. Electrocatalytic activity of Pd nanoparticles supported on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene hybrid for ethanol electrooxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v 17, n 4, p 1039, 2012.
- ⁴¹ÇÖGENLI, M, S.; AYŞE, B. Y. Graphene aerogel supported platinum nanoparticles for formic acid electro-oxidation. **Material Research Express**, Bristol, v 5, n 7, p 1, 2018.
- ⁴²BERGHIAN-GROSAN, C.; RADU, T.; BIRIS, A. R.; DAN, M.; VOICA, C.; WATANABE, F.; BIRIS, A.S.; VULCU, A. Platinum nanoparticles coated by graphene layers: A low-metal loading catalyst for methanol oxidation in alkaline media. **Journal of Energy Chemistry**, Amsterdam, v 40, p 81, 2020.
- ⁴³WU, S.; LIU, J.; TIAN, Z.; CAI, Y.; YE, Y.; YUAN, Q.; LIANG, C. Highly dispersed ultrafine Pt nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets: In situ sacrificial template synthesis and superior electrocatalytic performance for methanol oxidation. **ACS Applied Materials & Interface**, Washington, v 7, n 41, p 22935, 2015.
- ⁴⁴FARIVAR, F.; YAP, P. L.; KARUNAGARAN, R. U.; LOSIC, D. Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: Effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. **C-Journal of Carbon Research**, Basel, v 7, n 2, p 41, 2021.
- ⁴⁵BEGUM, H.; KIM, Y. Improvement of catalytic activity of platinum nanoparticles decorated carbon graphene composite on oxygen electroreduction for fuel cells. **Processes**, Basel, v 7, n 9, p 588, 2019.
- ⁴⁶SESELJ, N.; ENGELBREKT, C.; ZHANG, J. Graphene-supported platinum catalysts for fuel cell. **Science Bulletin**, Amsterdam, v 60, n 9, p 869, 2015.
- ⁴⁷ZHU, X.; ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. **ACS Nano**, Washington, v 5, n 3337, p 3334, 2011.

- ⁴⁸YANG, X.; YANG, Q.; XU, J.; LEE, C. Bimetallic PtPd nanoparticles on nafion-graphene film as catalyst for ethanol electro-oxidation. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v 22, n 16, p 8057, 2012.
- ⁴⁹ZHANG, L.; LIANG, X.; SONG, W.; WU, Z. Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v 12, n 38, p 12055, 2010.
- ⁵⁰NA, W.; JUN, J.; PARK, J. W.; LEE, G.; JANG, J. Highly porous carbon nanofibers co-doped with fluorine and nitrogen for outstanding supercapacitor performance. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v 5, n 33, p 17379, 2017.
- ⁵¹CORRADINI, P. G.; SANTOS, N. A.; SILVA, G. C.; PEREZ, J. Pt-rare earth catalysts for ethanol electrooxidation: modification of polyol synthesis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v 20, n 9, p 2581, 2016.
- ⁵²KAYA, D.; ADANUR, I.; AKYOL, M.; KARADAG, F.; EKICIBIL, A. Detailed investigation of structural and magnetic properties of multiphase binary Pd-Co alloys prepared by modified polyol process. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v 876, p 160158. 2021.
- ⁵³FIÉVET, F.; AMMAR-MERAH, S.; BRAYNER, R.; CHAU, F.; GIRAUD, M.; MAMMERU, F.; PERON, J.; PIQUEMAL, J. Y.; SICARD, L.; VIAU, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v 47, n 14, p 5198, 2018.
- ⁵⁴SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, Weinheim, v 19, n 4, p 395, 2006.
- ⁵⁵VENTURINI, S. I.; GODOI, D. R. M.; PEREZ, J. Challenges in electrocatalysis of ammonia oxidation on platinum surfaces: Discovering reaction pathways. **ACS Catalysis**, Washington, v 13, n 16, p 10836, 2023.
- ⁵⁶BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. 2. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- ⁵⁷AVCIOGLU, G. S.; FICICILAR, B.; BAYRAKCEKEN, A.; EROGLU, I. High performance PEM fuel cell catalyst layers with hydrophobic channels. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 40, n 24, p 7723, 2015.
- ⁵⁸PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, Amsterdam, v 41, n 1-3, p 251, 1998.
- ⁵⁹KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁–C₃ alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v 82, n 1-2, p 92, 2008.

- ⁶⁰MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M. The limit of application of the Scherrer equation. **Acta Crystallographica a-Foundation and Advances**, Chester, v 74, p 54, 2018.
- ⁶¹ŞEN, F.; ŞEN, S.; GÖKAĞAÇ, G. Efficiency enhancement of methanol/ethanol oxidation reactions on Pt nanoparticles prepared using a new surfactant, 1,1-dimethyl heptanethiol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v 13, n 4, p 1681, 2011.
- ⁶²MORLANG, A.; NEUHAUSEN, U.; KLEMENTIEV, K. V.; SCHÜTZE, F. W.; MIEHE, G.; FUESS, H.; LOX, E.S. Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterization and catalytic behaviour. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v 60, n 3-4, p 196, 2005.
- ⁶³LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 54, n 8, p 2204, 2009.
- ⁶⁴FELICIANO-RAMOS, I.; ORTIZ-QUILES, E. O.; CUNCI, L.; DÍAZ-CARTAGENA, D. C.; RESTO, O.; CABRERA, C. R. Unsupported palladium nanoparticles for ethanol cyclic voltammetric sensing in alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v 20, n 4, p 1014, 2016.
- ⁶⁵JADALI, S.; KAMYABI, M. A.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E. Effect of pd on the electrocatalytic activity of pt towards oxidation of ethanol in alkaline solutions. **Applied Sciences**, Basel, v 11, n 3, p 1316, 2021.
- ⁶⁶DUTTA, A.; MAHAPATRA, S. S.; DATTA, J. High performance PtPdAu nano-catalyst for ethanol oxidation in alkaline media for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 36, n 22, p 14903, 2011.
- ⁶⁷ZHANG, Y.; SHU, H.; CHANG, G.; JI, K.; OYAMA, M.; LIU, X.; HE, Y. Facile synthesis of palladium-graphene nanocomposites and their catalysis for electro-oxidation of methanol and ethanol. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 109, p 573, 2013.
- ⁶⁸WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v 108, n 50, p 19413, 2004.
- ⁶⁹PEREIRA, M. G.; JIMÉNEZ, M. D.; ELIZALDE, M. P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-AVANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 49, n 22-23, p 3921, 2004.
- ⁷⁰RAO, V.; HARYANTO. CREMERS, C.; STIMMING, U. Investigation of the ethanol electro-oxidation in alkaline membrane electrode assembly by differential electrochemical mass spectrometry. **Fuel Cells**, Weinheim, v 7, n 5, p 419, 2007.
- ⁷¹WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol and acetaldehyde adsorption on a carbon-supported Pt catalyst: a comparative DEMS study. **Fuel Cells**, Weinheim, v 4, n 1-2, p 122, 2004.

- ⁷²TEETER, B. K.; DEJARME, L. E.; CHOUDHURY, T. K.; COOKS, R. G.; KAISER, R. E. Determination of ammonia, ethanol and acetic acid in solution using membrane introduction mass spectrometry. **Talanta**, Amsterdam, v 41, n 8, p 1244, 1994.
- ⁷³WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of acetaldehyde on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn and unsupported PtRu_{0.2} catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v 36, n 11, p 1189, 2006.
- ⁷⁴LIAO, L. W.; LI, M. F.; KANG, J.; CHEN, D.; CHEN, Y.; YE, S. Electrode reaction induced pH change at the Pt electrode/electrolyte interface and its impact on electrode processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v 688, p 211, 2013.
- ⁷⁵SWIFT, S. J.; DRYAHINA, K.; LEHNERT, A.; DEMARAIS, N.; LANGFORD, V. S.; PERKINS, M. J.; SILVA, L. P.; GONIOU, M. O.; ŠPANĚL, P. Accurate selected ion flow tube mass spectrometry quantification of ethylene oxide contamination in the presence of acetaldehyde. **Analytical Methods**, Cambridge, v 15, n 46, p 6435, 2023.
- ⁷⁶FLÓREZ-MONTAÑO, J.; GARCÍA, G.; GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; RODRÍGUEZ, J. L.; PLANES, G. A.; PASTOR, E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. **Electrochimica Acta**, Oxford, v 209, p 126, 2016.
- ⁷⁷KAICHEV, V. V.; CHESALOV, Y. A.; SARAIEV, A. A.; KLYUSHIN, A. Y.; KNOP-GERICKE, A.; ANDRUSHKEVICH, T. V.; BUKHTIYAROV, V. I. Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V₂O₅/TiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, San Diego, v 338, p 84, 2016.
- ⁷⁸QUEIROZ, A. C.; TICIANELLI, E. A. Photoelectrochemical oxidation of ethanol under visible light irradiation on TaON-based catalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v 165, n 3, p 127, 2018.
- ⁷⁹ANDRUSHKEVICH, T. V.; KAICHEV, V. V.; CHESALOV, Y. A.; SARAIEV, A. A.; BUKHTIYAROV, V. I. Selective oxidation of ethanol over vanadia-based catalysts: The influence of support material and reaction mechanism. **Catalysis Today**, Amsterdam, v 279, p 96, 2017.
- ⁸⁰GHOSH, A. K.; CHATTOPADHYAY, A.; MUKHOPADHYAY, A.; CHAKRABORTY, T. Isomeric effects on fragmentations of crotonaldehyde and methacrolein in low-energy electron-molecule collisions. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v 561-562, p 27, 2013.
- ⁸¹SATO, A. G.; BIANCOLLI, A. L. G.; PAGANIN, V. A.; SILVA, G. C.; CRUZ, G.; SANTOS, A. M.; TICIANELLI, E. A. Potential applications of the hydrogen and the high energy biofuel blend produced by ethanol dehydrogenation on a Cu/ZrO₂ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v 40, n 42, p 14720, 2015.

Monografia_JAMB_2024_Correções.docx

RELATÓRIO DE ORIGINALIDADE

15%	16%	11%	2%
ÍNDICE DE SEMELHANÇA	FONTES DA INTERNET	PUBLICAÇÕES	DOCUMENTOS DOS ALUNOS

FONTES PRIMÁRIAS

1	teses.usp.br Fonte da Internet	9%
2	repositorio.bc.ufg.br Fonte da Internet	1%
3	sappg.ufes.br Fonte da Internet	1%
4	Juliana Marciotto Jacob. "Efeito da adição de cério em catalisadores Pt/C e PtSn/C para eletro-oxidação de etanol", 'Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA)', 2015 Fonte da Internet	1%
5	idoc.pub Fonte da Internet	1%
6	repositorio.unesp.br Fonte da Internet	<1%
7	www.tedebc.ufma.br:8080 Fonte da Internet	<1%

8

Rapher Donizete Moreira Santos. "Otimização do desempenho de células a combustível de membranas de troca protônica baseadas em Aquivion[®] e supridas com hidrogênio na presença e ausência de CO", Universidade de São Paulo, Agência USP de Gestão da Informação Acadêmica (AGUIA), 2021

Publicação

<1 %

9

theses.hal.science

Fonte da Internet

<1 %

10

Jesus Jimenez Ascencio. "Produção e caracterização do exopolissacarídeo lasiodiplodana por *Aspergillus niger* a partir de hidrolisado celulósico do bagaço de cana-de-açúcar", Universidade de São Paulo, Agência USP de Gestão da Informação Acadêmica (AGUIA), 2020

Publicação

<1 %

11

Carlos Eduardo Domingues Ramos. "Síntese de eletrocatalisadores de PdRu/C pelo método de redução por borohidreto de sódio para eletrooxidação do etanol e glicerol em meio alcalino", Universidade de São Paulo, Agência USP de Gestão da Informação Acadêmica (AGUIA), 2020

Publicação

<1 %

12	Natalia Mendes Sanches. "Eletroquímica e propriedades estruturais do grafeno em bicamada", Universidade de São Paulo, Agência USP de Gestão da Informação Acadêmica (AGUIA), 2020 Publicação	<1 %
13	repositorio.unb.br Fonte da Internet	<1 %
14	worldwidescience.org Fonte da Internet	<1 %
15	app.uff.br Fonte da Internet	<1 %
16	repositorio.usp.br Fonte da Internet	<1 %
17	www.teses.usp.br Fonte da Internet	<1 %