



“Nanopartículas de Pt suportadas em nanofitas de grafeno: Síntese e perspectivas de aplicação em células a combustível alimentadas por derivados da biomassa”

Rodrigo Teles dos Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - MESTRADO EM QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

“Nanopartículas de Pt suportadas em nanofitas de grafeno: Síntese e perspectivas de aplicação em células a combustível alimentadas por derivados da biomassa”

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados para a obtenção do Grau de Mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins.

Rodrigo Teles dos Santos

Pós-graduando

Cauê Alves Martins

Orientador

Dourados - MS

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S237" Santos, Rodrigo Teles Dos

"Nanopartículas de Pt suportadas em nanofitas de grafeno: Síntese e perspectivas de aplicação em células a combustível alimentadas por derivados da biomassa" / Rodrigo Teles Dos Santos -- Dourados: UFGD, 2016.

76f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Dr. Cauê Alves Martins

Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados.

Inclui bibliografia

1. Células a combustível. 2. Derivados da biomassa. 3. Nanofitas de grafeno. 4. Eletro-oxidação de biomassa. 5. Atividade e Estabilidade eletroquímica. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Nanopartículas de Pt Suportadas em Nanofitas de Grafeno: Síntese e Perspectivas de Aplicação em Células a Combustível Alimentadas por Derivados da Biomassa", de autoria de Rodrigo Teles dos Santos, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Cauê Alves Martins (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Giuseppe Abiola Câmara da Silva
Membro Examinador (UFMS)

Dourados/MS, 19 de outubro de 2016.

Dedico este trabalho a minha família, pelo incentivo.

Esposa pelo apoio incondicional.

Filhos pela motivação.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Cauê Alves Martins pela excelente orientação.

À Adriana Oliveira de Sales por ser uma ótima companheira, dedicada, paciente, auxiliadora e afetuosa.

À minha família pelo afeto e compreensão.

Aos colegas de laboratório Leonardo, Thiago e Luiz pelo auxílio com o tratamento de dados e operacional, por assim dizer.

Aos demais colegas do LME, pelos inúmeros dias de medidas, em que a alegria, descontração, falaram mais alto que o clima de estresse e competição, ao qual os laboratórios de pesquisa enfrentam atualmente.

Aos colegas da FACET, Manoel, Flávio “Russo”, Neimar, Genilson, Anderson “Cachopa”, Danilo “Japonês” e os demais que não me recordei os nomes neste momento de escrita.

Aos companheiros da FAIND, Andérbio, Cácio e Hemerson, pelas dicas de vida pós-graduação.

Ao grupo de pesquisa do prof. Dr, Gilberto, pela parceria e fornecimento das nanofitas de óxido de grafeno.

Ao professor Thiago Sequinel, pelo auxílio na construção do mini estúdio para o estudo de Hidrofilicidade.

Aos demais grupos de pesquisa e colaboradores deste trabalho, como Ana Arenillas, Gabriel Silva, Pablo Fernández, Eduardo Cardoso, Gilberto Maia.

À FUNDECT-MS pelo apoio financeiro ao projeto.

À UFGD/FACET/LME.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFC – Célula a Combustível Alcalina (do inglês, *Alkaline Full Cell*)
CCG – Grafeno Quimicamente Reduzido (do inglês, *Chemically Converted Graphene*)
CE – Contra Eletrodo
DAFC – Célula a Combustível de Álcool Direto (do inglês, *Direct Alcohol Fuel Cells*)
DFT - Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*)
GNRs - Nanofitas de Grafeno (do inglês, *Graphene Nanoribbons*)
ECSA – Área Superficial Eletroquimicamente Ativa (do inglês, *Electrochemically Active Surface Area*)
ER – Eletrodo de Referência
ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ET – Eletrodo de Trabalho
GONRs – Nanofitas de Oxido de Grafeno (do inglês, *Graphene Oxide Nanoribbons*)
IL-TEM (do inglês, *Identical Location Transmission Electron Microscopy*)
LME – Laboratório de Materiais aplicados em Eletroquímica
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MCFC - Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (do inglês, *Moltem Carbonate Fuel Cell*)
MWCNTs – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (do inglês, *Multi Wall Carbon Nanotubes*)
NaPAA – Poliacrilato de Sódio
NPs – Nanopartículas
PAFC – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (do inglês, *Phosphoric Acid Fuel cells*)
PEMFC – Célula a Combustível de Membrana Polimérica (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
pH - Potencial Hidrogeniônico
PROÁLCOOL - Programa Nacional do Álcool
Pt/ C – Nanopartículas de Pt depositadas sobre Carbono
Pt/ GNRs – Nanopartículas de Pt depositadas sobre Nanofitas de Grafeno
PtM – Liga de Platina e outro Metal
SOFC - Célula a Combustível de Cerâmicas (do inglês, *Solid Oxid Fuel Cell*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo sobre os Principais Tipos de Células a Combustível. Adaptado de [15].....	13
Tabela 2 - Características de Poros de Pt/GNRs e GONRs.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (I) e grafeno quimicamente convertido (II).	19
Figura 2 - Ilustração do preparo de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.	20
Figura 3 - Esquema básico de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.....	21
Figura 4 - Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman.....	22
Figura 5 - Perfil eletroquímico do Eletrodo de Au, realizado em configuração de menisco em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , entre os potenciais de 0,05 e 1,75 V e velocidade de varredura de 0,5 V s ⁻¹ . 29	29
Figura 6 - Limpeza eletroquímica de Pt/ GNRs, realizada naem configuração de menisco, em 10 ciclos voltamétricos, sobem solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ entre os potenciais de 0,12 e 1,45 V e velocidade de varredura de 0,1 V s ⁻¹	30
Figura 7 - Perfil eletroquímico de Pt/ GNRs, realizada na configuração de menisco, em 3 ciclos voltamétricos, sob solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ entre os potenciais de 0,05 e 1,2 V e velocidade de varredura de 0,05 V s ⁻¹	31
Figura 8 - Deposição de gotas de 3 μL de solução de combustível MeOH 0,6 mol L ⁻¹ , EtOH 0,3 mol L ⁻¹ e GIOH 0,2 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , sobre os suportes de carbono em superfície de carbono vítreo.	34
Figura 9 - Ilustração do estúdio montado no Laboratório de Materiais aplicados em Eletroquímica (Ime), em que são produzidas as imagens fornecidas para o estudo de Hidrofilicidade.....	35
Figura 10 - (A) Espectro Raman e (B) Espectro UV-VIS. de GONRs em preto e Pt/GNRs em vermelho e respectivamente.	37
Figura 11 - Difractogramas de raios-X para os materiais GONRs, em preto e Pt/ GNRs, em vermelho.	38
Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 196 °C para os materiais GONRs e Pt/GNRs.39	39
Figura 13 - Distribuição e tamanho de poros dos materiais de GONRs e Pt/GNRs, obtidos pelo método de DFT.	40
Figura 14 - Imagem de MET (A) dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, (B) nanofitas de óxido de grafeno e (C) Pt depositada sobre nanofitas de grafeno, e gráficos do diâmetro médio dos respectivos materiais.	42
Figura 15 - Imagem de MET das (A) nanopartículas de Pt sobre nanofitas de grafeno e (B) histograma de distribuição de tamanho das nanofitas de grafeno do catalisador de Pt/GNRs.	43
Figura 16 - Imagem de MET das (A) nanopartículas de Pt sobre carbono e (B) histograma de distribuição de diâmetro médio das nanopartículas de Pt.	44
Figura 17 – Investigação da interação catalisador/combustível. Média dos valores dos ângulos para Pt/ GNRs e Pt/ C para MeOH 0,6 mol L ⁻¹ , EtOH 0,3 mol L ⁻¹ e GIOH 0,2 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ .45	45
Figura 18 – Voltamogramas da eletro-oxidação de MeOH 0,6 mol L ⁻¹ sobre Pt/GNRs e Pt/C em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ entre os potenciais 0,05 e 1.0 V a velocidade de varredura de 0,05 V s ⁻¹	46
Figura 19 – Valores de densidade de corrente de pico monitoradas durante os testes de estabilidade em 0,6 mol L ⁻¹ de MeOH + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , sendo aplicados os intervalos de potencial de 0,3 e 1,0 V a velocidade de varredura de 0,3 V s ⁻¹ durante 1000 ciclos.	47
Figura 20 - Estudo da estabilidade através do monitoramento da ECSA, antes e após os 1000 sucessivos ciclos voltamétricos em MeOH 0,6 mol L ⁻¹ + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.	48
Figura 21 - Imagem de MET após os ensaios de estabilidade em MeOH para (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.	49
Figura 22 - Histogramas de distribuição de tamanho médio das nanopartículas em (A) Pt/ C e (B) Pt/ GNRs após os testes de estabilidade para MeOH.	50
Figura 23 - Voltamogramas da eletro-oxidação de EtOH 0,3 mol L ⁻¹ sobre Pt/ GNRs e Pt/ C em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ entre os potenciais de 0,05 e 1.0 V a velocidade de varredura de 0,05 V s ⁻¹	51
Figura 24 - Valores de densidade de corrente de pico monitoradas durante os testes de estabilidade em 0,3 mol L ⁻¹ de EtOH + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , sendo aplicados os intervalos de potencial de 0,3 e 1,0 V a velocidade de varredura de 0,3 V s ⁻¹ durante 1000 ciclos.	52

Figura 25 - Estudo da estabilidade através do monitoramento da ECSA antes e após o ensaio de estabilidade por meio do perfil eletroquímico obtido em solução de EtOH 0,3 mol L ⁻¹ , em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.	53
Figura 26 - Imagem de MET após os ensaios de estabilidade em EtOH para (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.	54
Figura 27 - Histogramas de distribuição de tamanho médio das nanopartículas em (A) Pt/ C e (B) Pt/GNRs após os testes de estabilidade para EtOH.	55
Figura 28 - Voltamogramas da eletro-oxidação de GIOH 0,2 mol L ⁻¹ sobre Pt/ GNRs e Pt/ C em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ entre os potenciais de 0,05 e 1.0 V a velocidade de varredura de 0,05 V s ⁻¹	56
Figura 29 - Valores de densidade de corrente de pico monitoradas durante os testes de estabilidade em 0,3 mol L ⁻¹ de GIOH + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , sendo aplicados os intervalos de potencial de 0,3 e 1,0 V a velocidade de varredura de 0,3 V s ⁻¹ durante 1000 ciclos.	57
Figura 30 - Estudo da estabilidade através do monitoramento da ECSA antes e após o ensaio de estabilidade por meio do perfil eletroquímico obtido em solução de GIOH 0,3 mol L ⁻¹ , em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.	58
Figura 31 - Imagem de MET após os ensaios de estabilidade em GIOH para (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.	59
Figura 32 - Histogramas de distribuição de tamanho médio das nanopartículas em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs após os testes de estabilidade para GIOH.	59
Figura 33 - Comparação dos parâmetros eletroquímicos relativos à eletro-oxidação de MeOH, EtOH e GEOH sobre Pt/C e Pt/GNRs. (A) potencial de início, (B) potencial de pico (C) densidade de corrente de pico.	60
Figura 34 - (A) Valores de Densidade de Corrente Pseudo Estacionária feita a partir de 1800 s de polarização a 0,6 V em potencial de início de 0,2 V. (B) Perda de ECSA depois de 1000 ciclos de potencial entre 0,3 e 1,0 V a 0,3 V s ⁻¹	62
Figura 35 - Representação da variação dos valores de potencial de pico durante os testes de estabilidade.	63

RESUMO

Neste trabalho, relatamos um método eficiente de conversão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas a nanofitas de grafeno, simultaneamente a deposição de nanopartículas de platina sobre nanofitas, produzindo o material Pt/GNRs. Apresentamos a caracterização deste material realizado via técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no ultravioleta, difração de raios-X e isothermas de adsorção de N₂, além de um estudo de hidrofobicidade. A atividade eletroquímica dos materiais Pt/GNRs e Pt/C foram avaliadas por voltametria cíclica e cronoamperometria, durante o processo de eletro-oxidação dos derivados da biomassa metanol, etanol e glicerol. A estabilidade foi estudada via ensaio de degradação, que consiste em submeter o material a sucessivos ciclos voltamétricos, além do estudo comparativo de redução de área superficial eletroquimicamente ativa. Os resultados mostram que o material sintetizado não apresentou melhora eletrocatalítica para o processo de eletro-oxidação de metanol, etanol e glicerol, mas que este material apresenta pronunciada melhora na estabilidade eletroquímica. Estes resultados sugerem a possibilidade da aplicação deste material como suporte para eletrocatalisadores plurimetálicos, a serem utilizados em células a combustível alimentadas diretamente por álcoois, com objetivo de aumentar a atividade catalítica e manter a estabilidade eletroquímica.

Palavras-chave: Células a combustível; Derivados da biomassa; Nanofitas de grafeno; Eletro-oxidação de biomassa; Atividade e Estabilidade eletroquímica.

ABSTRACT

In this work, we reported an efficient method to convert graphene oxides nanoribbons towards Pt nanoparticles (NPs) supported on graphene nanoribbons (Pt/GNRs) in one-step synthesis. Pt/GNRs were characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy coupled to an energy dispersive X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy, ultraviolet absorption spectroscopy, X-ray diffraction, N₂-adsorption isotherms and hydrophilicity measurements. The electroactivity of Pt/GNRs NPs towards biomass-derived, namely methanol, ethanol and glycerol, was investigated through electrochemical measurements, as cyclic voltammetry and chronoamperometry. The electrochemical stability of se nanomaterials was investigated through exhaustive potential cycles, which was monitored by the decay in the current density and electrochemically active surface area. We used microscopies images to follow the degradation process. All parameters were compared to the performance of commercial Pt/C NPs. Our results revealed that Pt/GNRs do not show any significant improvement in the activity towards biomass-derived electrooxidation, but display a pronounced enhancement in the stability of the nanomaterials.

Hence, our results suggest that multimetallic Pt-based NPs immobilized on GNRs are potential candidates to be used as anodes in direct alcohol fuel cells. The use of the additional metal(s) in the Pt structure might improve the activity while GNRs keep the enhanced stability.

Keywords: Fuel Cells; Biomass-derived; Graphene nanoribbons; Electrooxidation; Electrochemical activity and stability.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Células a Combustível: alternativa na produção de energia limpa	12
1.2 Biomassa: Perspectivas na produção de energia limpa	14
1.3 Suportes de carbono: Parte fundamental no desenvolvimento tecnológico de células a combustível	18
1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	20
1.5 Espectroscopia Raman	21
1.6 Isotermas de adsorção de N ₂	22
1.7 Espectroscopia UV-VIS	24
1.8 Estudo de Hidrofilicidade	25
2. OBJETIVOS	26
3. EXPERIMENTAL	27
3.1. Síntese de GONRs	27
3.2 Síntese de Pt/ GNRs	28
3.3 Preparo do eletrodo e medidas eletroquímicas	29
3.4 Caracterização Física	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Caracterização Física	36
4.1.1 Produção de Pt/GNRs	36
4.1.2 Análise Microscópica	41
4.1.3 Ângulo de Contato	44
4.2 Eletro-oxidação de Metanol	46
4.3 Eletro-oxidação de Etanol	51
4.4 Eletro-oxidação de Glicerol	56
4.5 Comparação da atividade e estabilidade de Pt/GNRs e Pt/C frente a eletro-oxidação de derivados da biomassa	60
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

É notável que o mundo está sofrendo rápidas e significativas mudanças nos mais diversos setores produtivos. Em um cenário de aumentos constantes no preço do petróleo, de instabilidade política apresentada por algumas das principais nações produtoras, e de fortes problemas ambientais relacionados à sua produção e consumo, surge a energia renovável como uma importante alternativa no auxílio à solução dos problemas relacionados às questões de demanda energética mundial [1-2].

Neste contexto, a produção de biocombustíveis surge como uma importante alternativa ao uso dos combustíveis fósseis, sendo uma ação consolidada e integrante ao quadro energético mundial e, em especial, ao cenário energético brasileiro [1-3].

Em nosso país, a história dos biocombustíveis se inicia a partir de testes pioneiros, realizados entre os anos de 1905 e 1925. Em 1931, o governo lança um decreto que obriga a adição de 5% de etanol à gasolina importada, logo este decreto se estende a também gasolina nacional. Este cenário se mantém, até a década de 60, quando são descobertas grandes e promissoras reservas petrolíferas no Oriente Médio, o que diminui o já quase inexistente interesse mundial por biocombustíveis [4,5].

Seguindo o cronograma histórico, somente em 1973 com a primeira crise mundial do petróleo, ressurge o interesse pelos biocombustíveis. No Brasil é lançado o Programa Nacional do álcool (Proálcool) – considerado na época o maior programa comercial de uso de biomassa para fins energéticos do mundo [5,6]. Neste mesmo período, dois anos após o lançamento do Proálcool, o professor Expedito Parente, pesquisador brasileiro, propõe um sistema de obtenção de biodiesel a partir do óleo de algodão [7]. A partir deste período, apesar de fortes crises no setor, as questões relacionadas à produção e consumo de biocombustíveis, em nosso país se sustentam e se tornam parte integrante das pautas de discussão a respeito da composição da matriz energética nacional, culminando na adição de 27% de etanol (EtOH) à gasolina comercializada hoje no país [6-9]

A produção de energia a partir da biomassa se apresenta não somente como um desafio, mas também como uma oportunidade. Isso porque o desenvolvimento econômico e social exigirá um quantitativo expressivo de energia e com isso, maior segurança e estabilidade

energética. Por outro lado, o Brasil é privilegiado ao apresentar diversos recursos e tecnologia para produzir energia da biomassa e assim agregar valor à sua produção de riquezas [10,11].

O Brasil investe na produção de bicomcombustíveis provenientes da biomassa, como: metanol (MeOH), etanol (EtOH) e glicerol (G1OH), sendo este último apresentado como uma proposta, sem nada consolidado, resultado de recentes pesquisas sobre a sua utilização como fonte geradora de energia limpa, principalmente em células a combustível [10-12].

1.1 Células a Combustível: alternativa na produção de energia limpa

Nas últimas décadas, as mudanças de hábitos da sociedade levaram a um aumento na demanda por energia e o elevado índice de poluição, provocado principalmente pela queima dos combustíveis fósseis, em grande parte por veículos automotores. Dessa forma, é clara a necessidade da busca e desenvolvimento de novas fontes de energia limpas e renováveis, dentre as quais se destacam as células a combustível, que apresentam elevada eficiência energética durante a conversão de energia química em energia elétrica com mínimo dano ambiental [13,14].

Células a combustível são dispositivos geradores de eletricidade e calor a partir de reações de redução e oxidação, por meio da transformação de energia química contida nos reagentes em energia elétrica, a partir de processos de redução e oxidação [15].

Estes dispositivos apresentam diversas vantagens como: (i) baixo índice de ruído; (ii) operam com faixas de temperatura baixas se comparadas com outros dispositivos de geração de energia (Ex.: motores a combustão interna); (iii) apresentam a possibilidade de gerar como subprodutos apenas água e/ou CO₂; (iv) são de fácil manuseio e acondicionamento, já que não possuem partes móveis, (v) são silenciosas e (vi) podem operar com combustíveis renováveis (Ex.: EtOH e G1OH) [15].

Tabela 1 - Resumo sobre os Principais Tipos de Células a Combustível.

Tipo	Eletrólito	Faixa de Temp. (° C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	- Altas densidades de corrente - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ³ O ⁺)	160 – 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/ calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ₂ ⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré- reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/ calor

Fonte: Adaptado de [15].

Estes dispositivos são classificados de acordo com seu funcionamento e utilização, como mostrado na Tabela 1. As células comerciais mais comuns são do tipo PEMFC (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e utilizam H₂ como combustível que alimenta o ânodo e O₂ como agente oxidante que alimenta o cátodo. Nestes dispositivos os catalisadores são compostos de nanopartículas (NPs) de Pt imobilizadas sobre carbono (Pt/C), este tipo de célula é considerada a mais indicada para pequenas plantas estacionárias e veículos automotores [15,16].

Os dispositivos baseados em Pt/C alimentadas por H₂ apresentam algumas barreiras que desafiam a ampliação de sua comercialização, tais como: (i) dificuldades no armazenamento deste gás; (ii) uso apenas de H₂ com alto grau de pureza; (iii) uso indispensável de platina como electrocatalisador; (iv) necessidade de reposição dos eletrodos devido a ocorrência de corrosão; (v) alto custo da membrana polimérica, entre outras desvantagens [15,16].

Dentre do grupo das células a combustível do tipo membrana polimérica, se destaca o subgrupo de dispositivos alimentados diretamente por álcoois, chamadas de DAFC (do inglês *Direct Alcohol Fuel Cells*), onde o ânodo dessas células é alimentado por um álcool, como MeOH, EtOH entre outros. O emprego de álcoois como combustível abriu um novo campo de pesquisa dentro da Eletrocatalise, onde se busca utilizar derivados da biomassa como combustíveis [15-17].

1.2 Biomassa: Perspectivas na produção de energia limpa

No setor energético, o termo biomassa é usado para descrever todos os tipos de plantas e derivados que podem ser convertidos em energia útil. Dentro do contexto de produção de energia limpa, a energia gerada pela biomassa é também conhecida como "energia verde" ou "bioenergia" [18]. São várias as formas de conversão da energia contida na biomassa em energia útil, seja através da queima direta para produzir energia térmica e elétrica, seja na forma de processamento da biomassa para produção de combustíveis. Este processo pode ser realizado por vias químicas, como a gaseificação, ou através de processos biotecnológicos, como a fermentação. Como exemplos, podemos citar a produção de EtOH a partir da fermentação da cana de açúcar e a produção de biodiesel a partir do processo de craqueamento, esterificação e transesterificação de óleos vegetais, provenientes da biomassa [18,19].

A principal vantagem na utilização da biomassa como matéria-prima para a produção de energia está na baixa emissão de poluentes se comparado ao uso de combustíveis fósseis, biocombustíveis emitem baixas concentrações de SO₂, devido ao baixo conteúdo de enxofre. Adicionalmente, as emissões de CO₂ podem ser consideradas aproximadamente nulas já que este gás é reabsorvido no próximo ciclo de vida das plantas [20]. Por outro lado, compostos da biomassa contêm menos carbonos parcialmente oxidados do que os combustíveis fósseis, o que pode torná-los termodinamicamente menos eficientes. Além disso, o teor de cloro em alguns compostos da biomassa pode exceder os níveis encontrados no carvão mineral [20,21].

Sendo assim, a possibilidade de alimentar uma célula a combustível com derivados da biomassa parece ser uma alternativa ambientalmente correta, unindo a alta eficiência do conversor de energia com a potencialidade do combustível renovável [14,19].

Introdução – R. Teles

De sua descoberta até hoje, o MeOH evoluiu e tende a se tornar uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química, muito utilizado como solvente industrial, principalmente nas indústrias de plásticos, farmacológica, de produção de biodiesel e nas indústrias que se utilizam de extrações vegetais e animais em seus processos [22]. Este composto também é usado como aditivo na gasolina ou usado puro em automóveis leves. Apesar de alguns desafios, como baixa estabilidade do catalisador e alto custo do dispositivo, MeOH já é utilizado em células a combustível para aparelhos portáteis, o que aumenta a autonomia do equipamento [23,24].

MeOH apresenta vantagens frente à utilização de H₂ em células a combustível: pode ser produzido a partir da biomassa; apresenta baixa reatividade se comparada com o hidrogênio; é de fácil armazenamento e transporte; e apresenta maior rendimento teórico em relação a oferta de elétrons, já que produz 6 elétrons por molécula eletro-oxidado contra 2 elétrons por molécula de H₂ [22-24], como mostra a equação 1.



Por outro lado, a eficiência da célula a combustível alimentada por MeOH é limitada pela baixa habilidade das NPs de Pt/C em converter MeOH a CO₂ em baixos potenciais. Desse modo a reação é conduzida para formação de intermediários parcialmente oxidados que se adsorvem sobre a superfície da Pt e impedem que o combustível se oxide, resultando em envenenamento do catalisador [25]. Alguns estudos mostram que as vias de oxidação podem ser conduzidas com mais eficiência quando platina está ligada a outros metais. Adicionalmente, MeOH apresenta alta toxicidade, sendo assim, outros álcoois de cadeia pequena, como EtOH e GlOH, tendo sido considerados como potenciais combustíveis para células a combustível [26-28].

Bem como o uso de EtOH em células a combustível é muito importante para o nosso país, que conta com um sério programa nacional de bioetanol, com uma grande e fundamental rede de distribuição, além de condições de produtividade invejáveis, mostrando assim que a produção e o uso do etanol no país é o melhor exemplo da introdução de energia limpa em grande escala de produção [29].

Diante disso, devemos ainda nos perguntar quais os avanços tecnológicos na produção e utilização deste combustível nos próximos anos? Pode-se dizer que, na produção, o Brasil atingiu um estágio “maduro”, apresentando os menores custos de produção e boa qualidade do produto, podendo-se esperar apenas avanços adicionais [30,31]. Já no uso, temos muito ainda a evoluir apesar das inúmeras pesquisas que estão sendo desenvolvidas, exemplo disso é o desenvolvimento de tecnologia para o uso do próprio EtOH em biorrefinarias, para produzir combustíveis adequados, por exemplo hidrogênio, para a geração eficiente de energia elétrica e a síntese de combustíveis líquidos, como MeOH; o desenvolvimento de novos materiais, capazes de eletro-oxidar de forma eficiente este combustível, sendo resistente ao envenenamento provocado pelo CO resultante deste processo, entre outras características [32].

Diante deste quadro surge então a real possibilidade de utilizar EtOH como combustível na alimentação das células a combustível, em substituição ao hidrogênio [33]. O uso de EtOH em células a combustível apresenta algumas vantagens frente ao MeOH anteriormente mencionado e ao hidrogênio atualmente utilizado. Assim como MeOH, EtOH pode ser produzido a partir da biomassa (cana-de-açúcar); apresenta menor reatividade se comparada com o hidrogênio e é de fácil transporte e armazenamento; as principais vantagens do EtOH frente ao MeOH estão na baixíssima toxicidade, oferta de 12 elétrons por molécula eletro-oxidada, o que resulta em uma carga teórica superior ao MeOH e hidrogênio, como mostra a equação 2 abaixo, e a logística de oferta deste combustível em postos de abastecimento, já instalados e operando [33,34].



Ainda existem alguns desafios a serem superados para iniciar a comercialização de células a combustível alimentadas por EtOH como: inexistência de materiais capazes de eletro-oxidar EtOH a CO₂; dificuldade da quebra da ligação C-C; o envenenamento provocado pelos produtos e intermediários formados, que acabam por bloquear os sítios ativos do eletrocatalisador entre outros fatores [35].

Além do uso do EtOH, temos a possibilidade do uso do G1OH em células a combustível, que surgiu como proposta a partir do aumento da produção do biodiesel em nossa matriz energética, que acaba por gerar uma grande quantidade deste derivado.

Dentre os biocombustíveis ecologicamente corretos que estão atraindo a atenção de pesquisadores das indústrias e universidades de todo o mundo, destaca-se o biodiesel [36]. Este produto é um combustível alternativo, produzido pelo craqueamento, esterificação e/ou transesterificação de um óleo ou gordura na presença de um catalisador, com formação de biodiesel e GIOH.

Teoricamente, para cada 3 mols deste bicombustível é gerado 1 mol de GIOH; em termos de massa, isso corresponde a aproximadamente 10% da massa total do produto [7,36]. Nesta proporção, seriam produzidos aproximadamente 230 mil m³ de glicerina a cada ano, para cumprir a exigência anterior do governo que impunha a adição de 5% de biodiesel a todo diesel comercializado em território nacional. A produção de GIOH alcança valores ainda maiores com a atual obrigatoriedade da adição de 7% [37].

O GIOH é um composto industrialmente versátil, com possibilidades de transformação em diversos produtos. No entanto, a enorme quantidade produzida excede em muito a capacidade de absorção do mercado nacional, estes fatores agrupados as leis de mercado resultam em muita oferta e pouca procura com conseqüente queda do valor de mercado [38]. Diante deste cenário, estudiosos defendem que a alta produção desta substância deve ser encarada como uma oportunidade, e não um problema. O autor defende “É preciso que se criem tecnologias para agregar valor ao produto, a glicerina é uma matéria-prima abundante e de baixo custo e que tem um potencial químico para o desenvolvimento de novos produtos e processos com maior valor agregado” [39]. Mas não adianta criar alternativas que não tenham demanda equivalente à oferta de glicerina, porque sem aplicações em larga escala iremos continuar queimando e exportando o GIOH [39-41].

GIOH tem enorme potencial para alimentar o ânodo de DAFC. As vantagens do uso do GIOH são as mesmas dos outros álcoois (MeOH e EtOH), além da maior quantidade de elétrons liberados (14 elétrons por molécula de glicerol eletro-oxidada), como mostra a equação 3, pode ser usado diretamente em células a combustível (sem a necessidade de custos para sua neutralização, destilação ou qualquer medida de purificação). Por outro lado, um carbono a mais na cadeia representa um maior número de intermediários, caso a molécula não seja completamente oxidada a CO₂ [35,41,42].



1.3 Suportes de carbono: Parte fundamental no desenvolvimento tecnológico de células a combustível

As células a combustível foram inventadas no meio do século XIX. Porém o desenvolvimento destes dispositivos ficou estagnado até metade do século XX, devido à grande oferta de fontes de energia primária e de baixo custo. Atualmente a crise relacionada à escassez do petróleo e o apelo ambiental resgataram o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias voltadas a células a combustível [43].

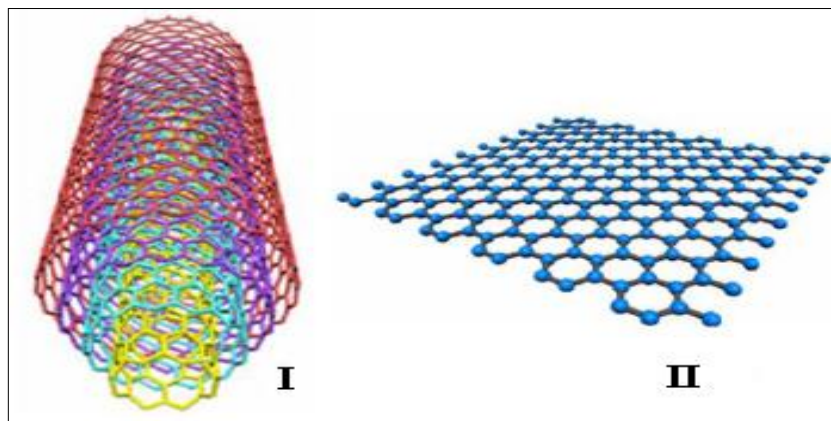
Em uma célula a combustível comercial, tanto no ânodo como no cátodo o catalisador se baseia principalmente em Pt pura e suas ligas PtM (liga de platina e outro metal), suportadas sobre carbono amorfo, que apresenta características negativas tanto vindas da contribuição do catalisador metálico: elevado preço da Pt, envenenamento provocado pelo CO, entre outras características; como do suporte de carbono: que sofre a oxidação junto com o combustível, que acaba por arrancar as NPs do suporte. Desta maneira, são necessários estudos que possibilitem o desenvolvimento de novos materiais e dentro deste desenvolvimento é que aparecem às pesquisas voltadas ao desenvolvimento dos suportes de carbono [39,44,45].

A integridade destes suportes é um dos fatores que mais afeta a vida útil de células a combustível. Estes suportes têm as funções de conduzir a corrente elétrica e ancorar as NPs metálicas. Sendo assim, a estabilidade eletroquímica de um catalisador está diretamente ligada à estabilidade do suporte de carbono [46,48].

O carbono amorfo, Vulcan XC72[®], é o produto comercial empregado como suporte para eletrocatalisadores em células a combustível, entretanto este material ainda revela condições insuficientes para a alta eficiência esperada das células. Entre estas características estão: dificuldade de formar dispersão em água, o que provoca a dificuldade no preparo dos eletrodos; ausência de grupos funcionais que favoreçam o agrupamento organizado das NPs sobre a superfície do suporte, evitando a aglomeração das mesmas. Além de apresentar baixa relação de adsorção entre as NPs metálicas e a estrutura do suporte, que acaba por acarretar o desprendimento destas NPs; baixa estabilidade do suporte de carbono, o que diminui a eficiência durante a transferência eletrônica, bem como a diminuição no efeito eletrocatalítico, provocado pela perda de NPs metálicas, entre outras características [47,49].

Estudos sobre suportes de carbono para uso em células a combustíveis ganham páginas em revistas de elevado fator de impacto no meio científico, mas são poucos os materiais estudados, até agora, que apresentam boa condutividade e alta estabilidade para serem utilizados em sistemas reais. Dentre esses materiais, destacam-se os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi Walled Carbon Nanotubes*) e grafeno quimicamente convertido (CCG, do inglês *Chemically Converted Graphene*) [50,51], como mostra a Figura 1.

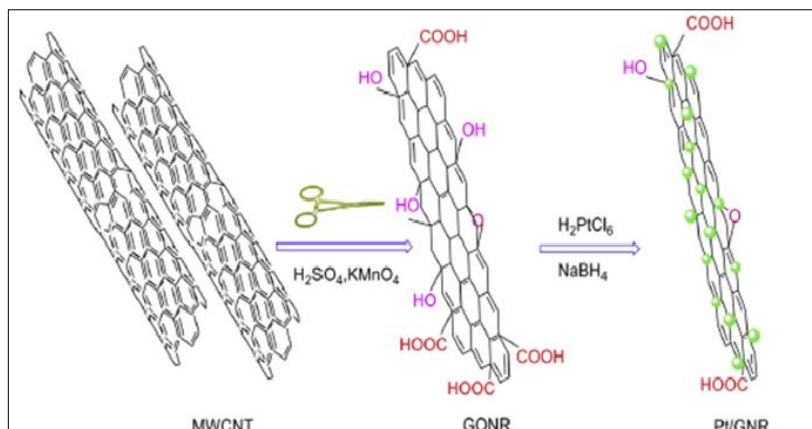
Figura 1 - Ilustração esquemática de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (I) e grafeno quimicamente convertido (II).



Fonte: Adaptado de [50].

Martins *et al.* compararam o desempenho eletrocatalítico de diferentes suportes de carbono, e mostram que MWCNT apresentam alta estabilidade em longos períodos de operação, enquanto que CCG apresenta alta estabilidade durante os períodos iniciais de uso [46]. Recentemente, surgiram estudos que tentam utilizar nanofitas de grafeno (GNRs do inglês *Graphene Nanoribbons*), como suporte para NPs metálicas [50-52]. GNRs podem ser produzidas a partir da abertura de nanotubos de MWCNT, como mostra a Figura 2. Esses materiais aliam a estrutura planar do grafeno à estrutura retangular e de grande comprimento dos nanotubos. Os estudos deste material se sustentam na promessa de que este consiga unir as características físico-químicas de ambos MWCNTs e GNRs e que possa apresentar resultados promissores para estabilidade e atividade eletrocatalítica para eletro-oxidação de derivados da biomassa [52,54].

Figura 2 - Ilustração do preparo de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.



Fonte: Adaptado de [55].

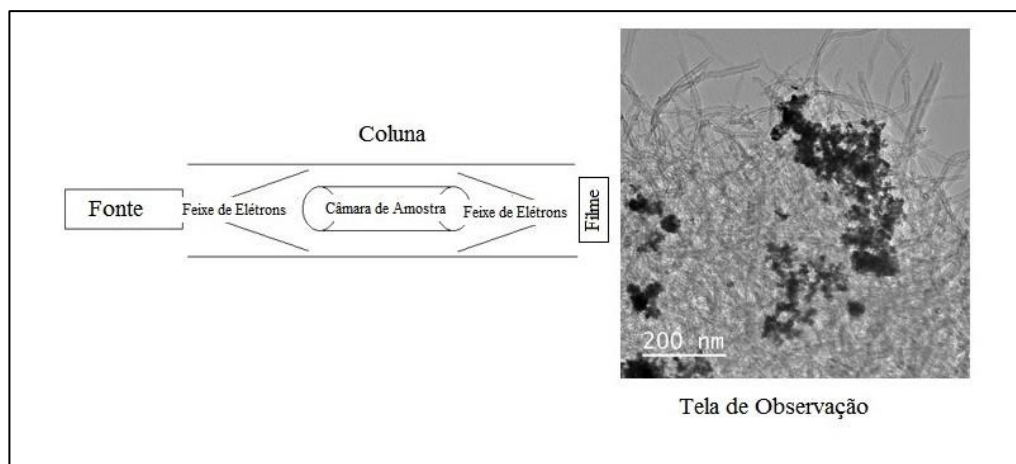
1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A importância do conhecimento sobre a estrutura dos materiais tem levado a técnica de microscopia a um contínuo desenvolvimento. No estudo da estrutura dos nanomateriais dois tipos de microscopia são amplamente utilizadas: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) [56]. Essas técnicas são complementares e cada uma delas tem seu campo específico de aplicação. A técnica de MEV apresenta excelente profundidade de foco, permitindo análises de superfícies irregulares, como fendas ou rachaduras. A técnica de MET permite análises morfológicas detalhadas e arranjo interno dos materiais, como empilhamento de superfícies e disposição de partículas no interior. Dessa forma, a MET se transforma numa ferramenta fundamental nos estudos de caracterização de materiais [56,57].

MET consiste na geração de um feixe de elétrons, direcionado a uma amostra ultrafina, de tal maneira que parte dos elétrons deste feixe sejam capazes de penetrar esta amostra, então, os feixes resultantes, formados pelos elétrons que penetraram a mostra, trazem consigo informações internas a respeito do material analisado, tais como: morfologia, estrutura cristalina, defeitos, entre outras propriedades físico-químicas. Formando assim, a imagem de MET [58,59]. O aparelho que produz as imagens de MET é composto basicamente por: fonte de elétrons, coluna (contendo lentes e aberturas por onde passam o feixe de elétrons), suporte

para amostra, nova coluna (com lentes e aberturas), filme fotográfico e tela de observação [60], conforme Figura 3.

Figura 3 - Esquema básico de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.



Fonte: Adaptado de [60].

As principais fontes emissoras de elétrons nestes aparelhos são emissão termiônica, como filamento de tungstênio e LaB₆ e a emissão de campo. Este último é mais comum quando se deseja alcançar alta resolução de imagem. Desta forma, estes instrumentos por utilizarem uma fonte emissora de elétrons, permitem observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica [59,61].

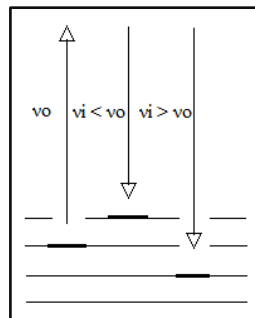
1.5 Espectroscopia Raman

O desenvolvimento de novos equipamentos de medida óptica possibilitam a grande utilização das técnicas de espectroscopia para caracterização de materiais de diversos tipos, proposição de novos problemas físicos, e compreensão de fenômenos antes estudados somente em teoria [62]. Muito do que se conhece atualmente a respeito da estrutura da matéria é baseado em investigações espectroscópicas, medidas do comprimento de onda de linhas espectrais permitem a determinação de níveis de energia de sistemas atômicos e moleculares, o que torna a espectroscopia Raman uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares [62,63]. Esta técnica se baseia na interação da radiação, irradiada por luz monocromática, com a matéria, que acontece por processos de absorção ou espalhamento. Esse

último é o de interesse para essa técnica, sendo mais preciso, o espalhamento do tipo inelástico também chamado espalhamento Raman [62].

Em resumo, quando irradiada pela luz monocromática de frequência ν_0 , a amostra espalha a radiação com a frequência original ν_0 , como também espalha radiação originada ν_i em frequências diferentes, que podem ser maiores ou menores que a frequência da radiação incidente, sendo ν_i considerada uma frequência vibracional das espécies em estudo [63-66].

Figura 4 - Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman.



Fonte: Adaptado de [65].

Conforme mostra a Figura 4, em ambos os casos a diferença de energia entre os fótons espalhados e incidentes é caracterizada como deslocamento Raman e corresponde a diferenças de níveis de energia específicos da amostra em estudo [65]. As medidas efetuadas nesta técnica podem ser apresentadas em um gráfico do número de fótons espalhados detectados ou da intensidade da luz espalhada versus o deslocamento Raman, em torno de um comprimento de onda laser incidente, ou em função do próprio comprimento de onda [64,66].

1.6 Isotermas de adsorção de N₂

Nos estudos para determinação da área específica de um sólido, um dos métodos mais comuns se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato, no caso um gás, necessária para recobrir uma monocamada da superfície de um adsorvente, neste caso o sólido [67,68].

A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, portanto, dependente da natureza dessas espécies. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico [67,68]. A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918 [69]. Essa

teoria deveria ser aplicada principalmente a sistemas envolvendo adsorção química, já que se limita em considerar apenas a formação de uma monocamada do gás [68]. Em sua equação, a área específica é expressa em metros quadrados por grama da superfície do sólido e será dada por:

$$A = N_m \cdot N_o \cdot s \quad \text{Equação (4)}$$

Onde N_m é o número de mols de soluto por grama de sólido necessários para formar uma monocamada sobre a superfície, N_o é o número de Avogadro e s é o volume molar [67-69].

Langmuir considerou também a possibilidade da formação de camadas múltiplas através do mecanismo de evaporação e condensação, porém a equação para a isoterma por ele derivada era muito complexa. Foi então que na década de 30, três pesquisadores, Brunauer, Emmett e Teller apresentaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos [69,70]. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), é por muitos considerado uma extensão à teoria de Langmuir. Usando, portanto uma técnica em que um equipamento realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra e a equação de BET, temos importantes informações a respeito da porosidade de diversos materiais.

Em resumo, o equipamento empregando gás nitrogênio, realiza a análise adicionando em etapas quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio (p_o) ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (p) sejam alcançadas no equilíbrio do sistema. Durante o procedimento, um sensor de pressão monitora as variações de pressão (p) devido aos processos de adsorção. Quando a pressão de saturação é alcançada, a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio, e aquecida para que ocorra a dessorção e a quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material. Por fim, os dados coletados de pressão são apresentados na forma de uma isoterma de BET [67-72].

1.7 Espectroscopia UV-VIS

Espectroscopia é um processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas das substâncias presentes em um determinado analito. Esta técnica se baseia na análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelas substâncias [73,74]. Já a Espectroscopia UV-VIS baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro, que compreende a faixa espectral entre 200 e 780 nm [73].

Quando a radiação interage com a matéria, alguns processos podem ocorrer, tais como: reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência, quebra de ligações químicas, entre outros. No caso da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, o processo de absorção de energia é utilizado para caracterizar uma série de propriedades de diversas espécies químicas, já que este processo se relaciona com a estrutura eletrônica do composto [73-76].

As principais características de uma banda de absorção são: a sua posição, já que o baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação, cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica; e a intensidade, que depende principalmente da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico [77].

O processo de absorção ocorre ao passo que a luz emitida passa pela amostra, assim mede-se a quantidade de luz absorvida pela amostra e relaciona-se a mesma com a concentração do analito. A quantidade de luz transmitida pode ser expressa tanto em transmitância como absorbância, que se relacionam entre si. Uma forma mais conveniente de expressar a intensidade da luz é dada pela lei de Lambert-Beer, que estabelece a relação diretamente proporcional entre absorbância e a concentração da espécie que absorve a radiação de determinado λ [74,77], expressa na equação 5.

$$A = \epsilon cb \quad \text{Equação (5)}$$

Onde A é a absorbância, ϵ é absortividade molar, c é a concentração da espécie absorvente e b , a distância percorrida pelo feixe através da amostra [77].

1.8 Estudo de Hidrofilicidade

Nas células a combustível, uma solução contendo eletrólito e combustível é a responsável por alimentar o dispositivo, diferentemente dos motores a combustão, onde uma mistura de ar e combustível é injetada [14,78,79]. A eletro-oxidação do combustível só acontece quando o álcool alcança os sítios ativos das NPs metálicas dispostas sobre o carbono. Sabendo que a maior parte do catalisador é composta pelo suporte de carbono (geralmente 60%), é fundamental estudar a interação entre o eletrólito e o combustível com as NPs e o suporte de carbono [16,55,80], o que pode ser feito através de um estudo de Hidrofilicidade, no presente estudo, resumiu-se em medir os ângulos formados por ambas as substâncias em estudo, e relacionar com interação existente entre estes materiais.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho tem-se como objetivo principal produzir eletrocatalisadores nanoparticulados de Pt imobilizados sobre nanofitas de grafeno e avaliar a atividade eletrocatalítica frente à eletro-oxidação de derivados da biomassa, como metanol, etanol e glicerol. Para isso, métodos de síntese de apenas uma etapa foram adaptados para produzir nanopartículas de Pt imobilizadas em nanofitas de grafeno, e o material foi caracterizado por técnicas físico-químicas. A atividade catalítica e estabilidade eletroquímica do material foram comparadas ao desempenho de um catalisador comercial.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de GONRs

Para o preparo das GNRs, onde as NPs do catalisador metálico foram depositadas, usou-se como material de partida as nanofitas de óxido de grafeno (GONRs, do inglês *Graphene Oxide Nanoribbons*), que são transformadas facilmente por redução a GNRs. As GONRs por sua vez foram produzidas pela descompactação dos MWCNTs, conforme método mencionado anteriormente [53-55].

As GONRs foram obtidas pelo procedimento de Hummers e Offeman [53], com pequenas modificações, conforme descrito por Lima e Maia [81]. Resumidamente, 0,70 g de MWCNTs (com dimensões: diâmetro externo 10 ± 1 nm, diâmetro interno $4,5 \pm 0,5$ nm, comprimento de 3-6 μm e número de paredes de 6 a 8) foram dissolvidas em 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, adicionou-se 0,37 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e 0,37 g de P_2O_5 mantendo a mistura aquecida à 80 °C sob agitação durante 6 h.

Em seguida, a mistura foi deixada em repouso até atingir temperatura ambiente, sob a qual foram adicionados 100 mL de água a 0 °C. O produto formado foi filtrado a vácuo com membrana de Nylon de 0,22 μm sob lavagem com água, a fim de remover todo o ácido restante, até atingir pH neutro e então o produto pré-oxidado formado foi seco em temperatura ambiente. Os nanotubos de carbono pré-oxidados produzidos na etapa anterior, foram submetidos a um novo processo, onde eles foram reoxidados, conforme o procedimento proposto por KOVTYUKHOVA e colaboradores [82]: em 0,7 g de nanotubos pré-oxidados foram adicionados 40 mL de H_2SO_4 , 0,70 g de NaNO_3 e 2,10 g de KMnO_4 , mantendo a mistura em banho de gelo.

A mistura formada foi mantida abaixo de 20 °C sob agitação, e logo em seguida aquecida a 35° C durante 2 h. Ao término do tempo, foram adicionados lentamente 120 mL de água, com temperatura próxima de 0 °C, posteriormente houve a adição de mais 200 mL de água a 25 °C, atingindo assim a temperatura ambiente.

A essa mistura foram adicionados 40 mL de H_2O_2 (30%) e mantida em agitação por 20 minutos. Após este período, toda a solução foi transferida para um béquer contendo 3500 mL de água com temperatura próxima a 0 °C e deixada em repouso por 24 h.

Passadas as 24 h, houve a formação de precipitado que foi centrifugado por 30 min a 7500 rpm com enxague de água por 3 vezes, seguido por mais uma lavagem com solução de HCl 1/10 e por fim mais 3 lavagens com água. Após as centrifugações filtrou-se a mistura com membrana de Nylon 0,22 μm com água até atingir pH neutro, e por fim o produto formado foi seco em estufa a 30 °C, sendo então produzidas as GONRs.

3.2. Síntese de Pt/ GNRs

As NPs de Pt imobilizadas sobre GNRs (Pt/GNR) foram sintetizadas a partir do método de co-redução proposto por Tour [54,55]. Inicialmente, 12 mg de GONRs foram dispersas em 12 mL de água deionizada, essa dispersão foi levada ao banho de ultrassom e deixada durante 45 min, para garantir a formação de uma boa dispersão. Em seguida, foram adicionadas 11,5 mg de poliacrilato ácido de sódio (NaPAA), (esta quantidade foi necessária para manter a relação entre o número de monômeros de NaPAA e o número de átomos de Pt igual a 3) a mistura formada foi mantida por 5 min em banho de ultrassom.

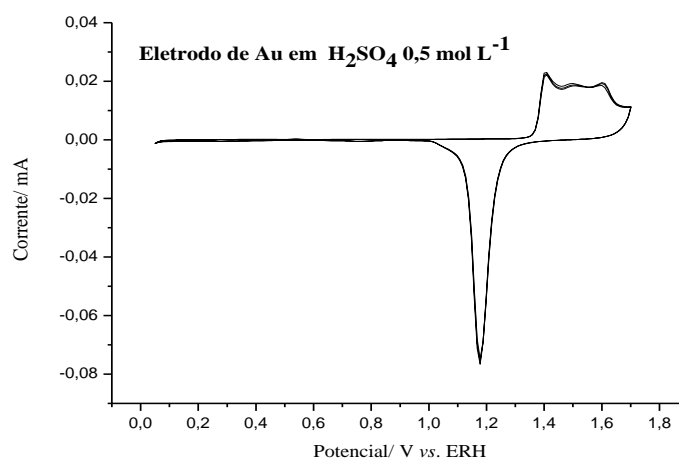
Após este período, adicionou-se 2 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentração 10,6 mg/mL (esta quantidade foi ajustada de tal maneira que a relação entre a massa de suporte e a massa de Pt, fosse 40% metal e 60% suporte), e a mistura foi mantida em banho de ultrassom por mais 1 min. A mistura formada foi aquecida até 95 °C, ao atingir esta temperatura, purgou-se com N_2 diretamente no seio da solução por um período de 10 min. Posteriormente, o N_2 foi mantido na atmosfera reacional, seguido pela adição de 32 mL de uma solução 0,5 mol L^{-1} de NaBH_4 . A reação foi mantida a 95 °C por 60 min em atmosfera inerte.

Por fim, deixou-se o banho reacional atingir naturalmente a temperatura ambiente. A dispersão resultante foi lavada com água deionizada e centrifugada 3 vezes para eliminar resíduos de síntese e finalmente seca em estufa a 60 °C durante 24 h, resultando no pó de Pt/ GNRs.

3.3 Preparo do eletrodo e medidas eletroquímicas

O eletrodo de trabalho (ET), um cilindro de Ouro, foi cuidadosamente polido com alumina ($0,3\mu\text{m}$), seguido de limpeza química com acetona, 2-propanol e água, respectivamente, em banho de ultrassom, pelo período de 5 min em cada solvente. Em seguida, realizou-se uma limpeza eletroquímica, quando o ET é submetido a 100 ciclos voltamétricos na configuração de menisco em solução de H_2SO_4 ($0,5\text{ mol L}^{-1}$), entre os potenciais de 0,06 e 1,85 V e velocidade de varredura de $0,3\text{ V s}^{-1}$. Após estas etapas registrou-se o perfil eletroquímico do Ouro, conforme Figura 5.

Figura 5 - Perfil eletroquímico do Eletrodo de Au, realizado em configuração de menisco em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$, entre os potenciais de 0,05 e 1,75 V e velocidade de varredura de $0,5\text{ V s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Apenas após o registro de perfil similar ao mostrado na Figura 5, o eletrodo de Ouro está pronto para receber o material a ser estudado Pt/GNRs. Uma dispersão nanoparticulada (tinta), produzida pela adição de 2 mg do pó nanoparticulado em 1 mL de água deionizada foi utilizada para preparar o ET. Um alíquota de $15\ \mu\text{L}$ foi disposta sobre a superfície limpa e polida do eletrodo de Ouro de área $0,24\text{ cm}^2$, para produzir o ET com recobrimento de $60\ \mu\text{g cm}^{-2}$.

Para o preparo do ET contendo NPs comerciais de Pt/C (E-TEK, 40 %), foi seguido o mesmo procedimento, com a diferença de que $10\ \mu\text{L}$ de Nafion[®] diluído foram

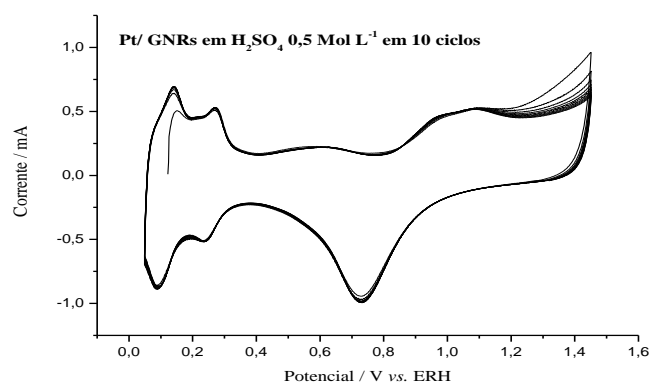
Experimental – R. Teles

adicionados sobre o eletrodo seco, na proporção de 1 mL de Nafion[®] a 5% em 20 mL de 2-propanol. Essa etapa adicional é necessária devido à pouca aderência deste material sobre a superfície de Ouro. Uma vez imobilizado, o material foi deixado à temperatura ambiente para secagem (coberto a fim de proteger contra impurezas) por um período de 24 horas, até a realização da medida.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas na presença de uma solução saturada de N₂ (ausência de O₂), utilizando-se de uma célula convencional de três eletrodos em H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), ligada a um potenciostato/galvanostato μ Autolab. As NPs depositadas sobre o eletrodo de Ouro foram utilizadas como ET. O contra eletrodo (CE) foi um eletrodo de Pt de elevada área e, como eletrodo de referência (ER), usou-se um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura de 25 °C.

Com o intuito de garantir a presença apenas do material de interesse e eliminar resíduos de síntese, todos os ET preparados passaram primeiramente por uma limpeza eletroquímica antes da investigação de atividade e estabilidade [44], sob as seguintes condições: 10 ciclos voltamétricos sob a configuração de menisco em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ entre os potenciais de 0,12 e 1,45 V e velocidade de varredura de 0,1 V s⁻¹, como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Limpeza eletroquímica de Pt/ GNRs, realizada na configuração de menisco, em 10 ciclos voltamétricos, sob solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ entre os potenciais de 0,12 e 1,45 V e velocidade de varredura de 0,1 V s⁻¹.

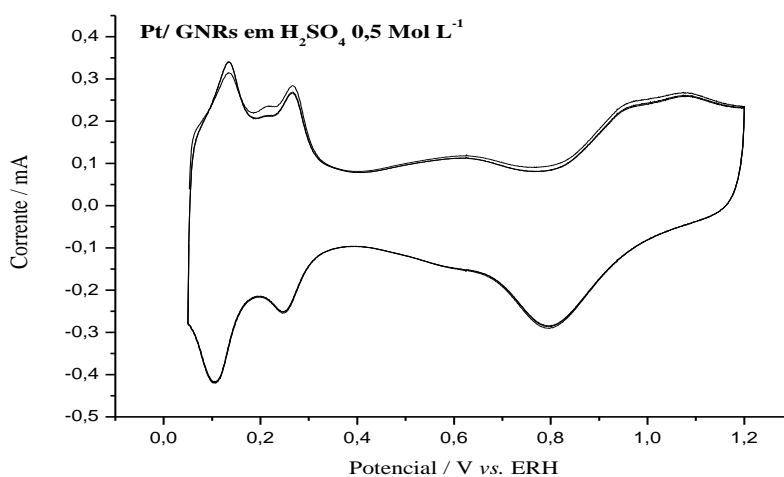


Fonte: O autor.

Experimental – R. Teles

Após a limpeza eletroquímica, registrou-se um perfil do material, afim de comprovar a eficiência do processo de limpeza e aumentar a confiabilidade entre diferentes medidas, conforme apresentado na Figura 7. Os perfis eletroquímicos foram registrados sob as seguintes condições: 3 ciclos voltamétricos, em configuração de menisco em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , entre os potenciais de 0,05 e 1,2 V e velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 7 - Perfil eletroquímico de Pt/ GNRs, realizada na configuração de menisco, em 3 ciclos voltamétricos, sob solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 entre os potenciais de 0,05 e 1,2 V e velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Após o registro do perfil eletroquímico, foram realizadas medidas para o estudo da: (i) eletro-oxidação de derivados da biomassa, através da investigação do potencial de início da reação, potencial de pico e densidade de corrente de pico; (ii) medida de cronoamperometria (estudo da densidade de corrente pseudo-estacionária); (iii) teste de estabilidade eletroquímica, através do monitoramento da densidade de corrente de pico durante sucessivos ciclos voltamétricos).

Além do comportamento das variações de área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA do inglês, *Electrochemically Active Surface Area*), através de registros de perfis eletroquímicos, realizados antes e após os testes de estabilidade, levando em consideração a retirada do material da célula eletroquímica, a troca da mistura combustível/ eletrólito por novo eletrólito, para o registro do novo perfil, e para o cálculo

Experimental – R. Teles

da redução dos valores de ECSA, sendo realizada a subtração do valor do perfil inicial pelo valor do perfil após os testes, e calculado a porcentagem simples.

A concentração dos álcoois em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 foi especialmente escolhida para manter a mesma quantidade de carbonos em todos os experimentos, facilitando a comparação entre as medidas com os diferentes derivados de biomassa. As concentrações utilizadas foram $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de MeOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de EtOH e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GIOH.

Os valores de densidade de corrente são apresentados como um quociente entre a corrente e a ECSA, considerando a densidade de carga de dessorção de uma monocamada de hidrogênio como $210 \mu\text{C}$ por cm^2 .

A atividade catalítica dos nanomateriais frente à eletro-oxidação dos derivados da biomassa foi avaliada mediante 10 ciclos de voltametria cíclica, entre 0,12 e 1,0 V e velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Para calcular os potenciais de início da reação com precisão, foi aplicado o método da primeira derivada [83]. O potencial de pico e a densidade de corrente de pico foram determinados segundo o ciclo estável, o 5º ciclo. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e os valores são apresentados como a média dessas medidas com os respectivos desvios padrão médios. A atividade dos catalisadores em condições mais próximas às enfrentadas em células a combustível foi investigada por cronoamperometria. O teste de cronoamperometria foi realizado sob a aplicação de um potencial de 0,6 V durante um período de 1800 s.

Os ensaios de estabilidade foram feitos através da aplicação de 1000 ciclos voltamétricos entre os potenciais de 0,3 e 1,0 V e velocidade de varredura de $0,3 \text{ V s}^{-1}$. A estabilidade pode ser avaliada pelo monitoramento da queda de densidade de corrente de pico durante os sucessivos ciclos voltamétricos, sendo selecionados os valores das densidades de corrente de pico dos seguintes ciclos: primeiros 100 ciclos, (alternados de 10 em 10 ciclos); dos ciclos 100 ao 500, (de 50 em 50) e por fim os valores dos 500 últimos ciclos (de 100 em 100 ciclos). A estabilidade ainda foi avaliada pelo monitoramento da região de dessorção de hidrogênio, que indica a área eletroquimicamente ativa do material antes e depois dos experimentos eletroquímicos.

3.4. Caracterização Física

Neste trabalho, as análises de MET foram realizadas em um microscópio JEOL - JEM2100 com filamento de LaB₆. A aceleração do feixe de elétrons utilizado foi de 200 kV. Para o preparo das amostras, preparou-se uma suspensão dos catalisadores em 2-propanol. Em seguida, uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de microscopia de cobre (400 mesh). As imagens foram avaliadas usando o software Axio Visão SE64 Rel.4.8.

As análises de Raman foram feitas em um microscópio Olympus BAXFM – ILHS, com monocromador JYV - bJobin Yvon, e laser de argônio CDPS532M 532 nm em 24,3 mW, operando com sistema labRam HRUV 800. As análises foram realizadas entre 800-3500 cm⁻¹ em intervalos de 12 s.

A porosidade dos materiais GONRs e Pt/GNRs foi analisada por adsorção física de N₂, a temperatura fixa de 196 °C, em um analisador de adsorção Micromeritics Tristar 3020, depois que as amostras passaram por um processo de degaseificação a 120 °C e 0,1 mbar durante 8 horas, utilizando um aparelho Micromeritics VacPrep 0,61.

Foram obtidos os seguintes parâmetros: área superficial (S_{BET}) e volume de microporos (V_{micro}), calculado através do método BET [70] e equação de Dubinin-Raduskevich [71], respectivamente. Volume total de poros (V_p) calculado a partir da quantidade de N₂ adsorvido em $p / p^{\circ} = 0,99$ e distribuição de tamanho de poro (PSD), determinados por aplicação do método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), em que um modelo computacional aplica cálculos matemáticos para determinar propriedades de um sistema complexo [84].

A técnica de espectroscopia foi utilizada para acompanhar o processo de produção Pt/GNRs a partir de GONRs, nas seguintes condições: uma alíquota de 50 mL da dispersão de 2 mg mL⁻¹ dos materiais foi diluída para 5 mL e então levada para leitura no aparelho Cary[®] UV-VIS da Varian e a leitura feita na varredura entre 200 a 800 nm com intervalos de 3 nm, e os resultados são apresentados como uma média dos valores obtidos dentre 6 leituras.

Um estudo de Hidrofilicidade foi realizado a partir do cálculo dos ângulos de contato formados por gotas de 3 µL, de combustível (MeOH, EtOH ou GIOH) e eletrólito

Experimental – R. Teles

sobre uma superfície de carbono vítreo, limpa, polida e recoberta com um filme do material nanoparticulado. Onde 10 μL da tinta dos catalisadores de Pt/ GNRs ou Pt/C foram utilizados para formar o filme fino, como mostra a Figura 8A. A contribuição da viscosidade dos álcoois no ângulo de contato foi minimizada pela escolha das concentrações, de modo a manter a mesma quantidade de carbono em todas as medidas para os diferentes álcoois. A Figura 8B mostra a superfície retangular de carbono vítreo contendo os filmes formados pela deposição dos catalisadores e o procedimento de formação da gota sobre os filmes. A Figura 8C mostra as gotas formadas sobre os filmes de suporte de carbono em carbono vítreo.

Figura 8 - Deposição de gotas de 3 μL de solução de combustível MeOH 0,6 mol L⁻¹, EtOH 0,3 mol L⁻¹ e GlOH 0,2 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, sobre os suportes de carbono em superfície de carbono vítreo.

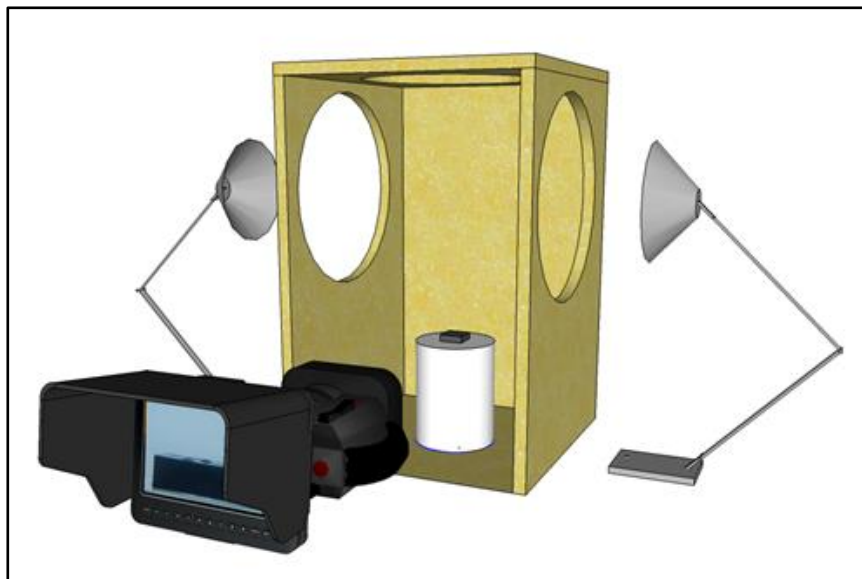


Fonte: O autor.

Os ângulos foram calculados como a média de três medidas obtidas com o uso do software Axio Visão SE64 Rel.4.8. As imagens das gotas foram obtidas com a utilização de uma câmera fotográfica digital de alta resolução obtidas com auxílio de um miniestúdio feito em laboratório especialmente para realização das medidas. A Figura 9 mostra uma ilustração esquemática do estúdio montado no lme (Laboratório de Materiais Aplicados em Eletroquímica).

Experimental – R. Teles

Figura 9 - Ilustração do estúdio montado no Laboratório de Materiais Aplicados em Eletroquímica (Ime), em que são produzidas as imagens fornecidas para o estudo de Hidrofilicidade.



Fonte: O autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física

4.1.1. Produção de Pt/GNRs

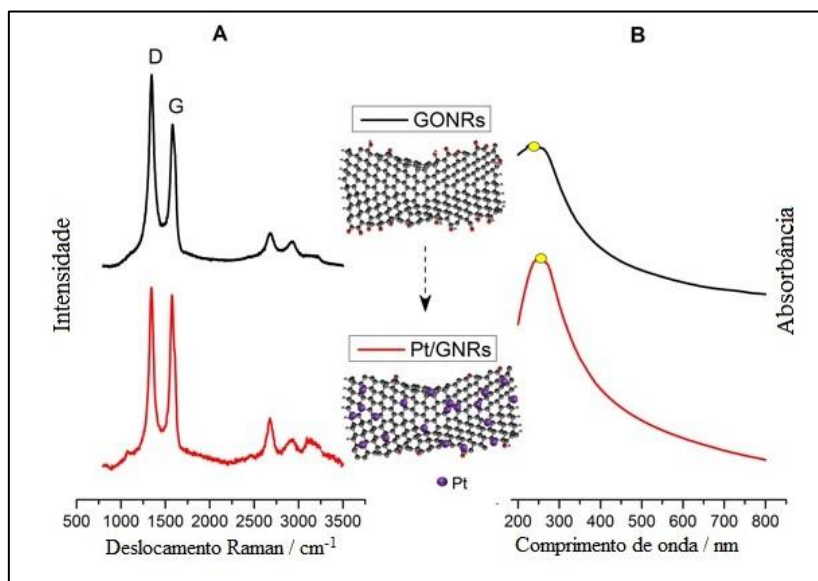
O material produzido Pt/GNRs teve sua composição química analisada por MEV acoplado à Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X, sendo apresentados os valores de porcentagem de metal em massa frente a massa de carbono de $38,4 \pm 3\%$. Isso mostra a proximidade em relação aos valores do material produzido e os valores reais do material comercial estudado, que apresenta 40% de metal em sua composição. Assim, assume-se que a diferença entre os resultados obtidos no estudo destes dois materiais decorre da contribuição dos diferentes suportes de carbono e não da contribuição efetiva da quantidade do metal.

A produção de Pt/GNRs a partir de GONRs foi primeiramente estudada via espectroscopia Raman, como mostra a Figura 10A (a esquerda). Nesse caso, a transformação dos materiais é evidenciada pela presença das bandas D (correspondente a hibridação sp^3) e G (correspondente a hibridação sp^2) em ambos os materiais em aproximadamente 1332 e 1595 cm^{-1} respectivamente [84], em preto GONRs e vermelho Pt/ GNRs.

A transformação de GONRs à Pt/GNRs foi evidenciada pela diminuição da relação entre as bandas D e G de 1,35 para 1,05 com um notável aumento da banda G, que se deve à redução dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GONRs durante o processo de transformação em Pt/ GNRs [55,85,86].

A transformação de GONRs em Pt/GNRs também foi investigada por espectroscopia de absorção no ultravioleta Figura 10B (a direita). O deslocamento batocrômico de 239 nm apresentado pelas GONRs para 258 nm do Pt/GNRs indica a presença da configuração eletrônica das nanofitas através da redução de grupos carbonílicos e formação de duplas ligações C=C [52,55].

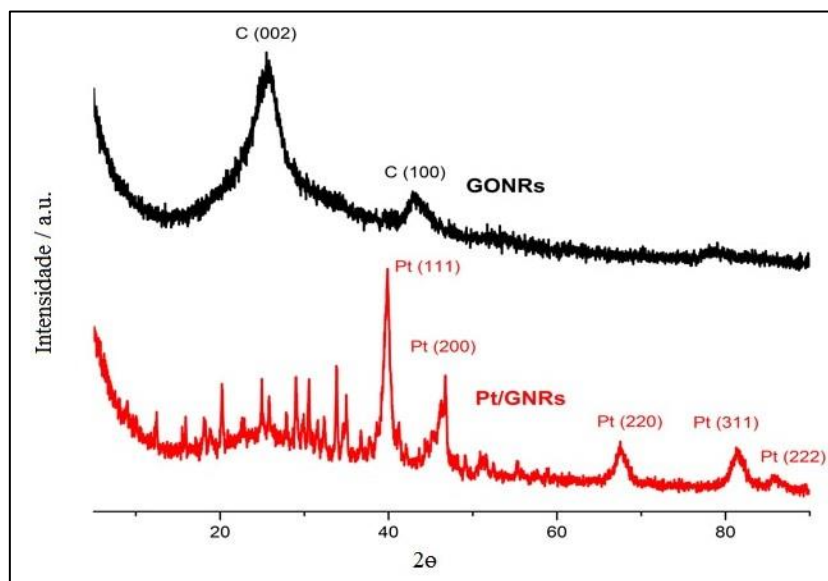
Figura 10 - (A) Espectro Raman e (B) Espectro UV-VIS. de GONRs em preto e Pt/GNRs em vermelho respectivamente.



Fonte: O autor.

As estruturas das NPs de Pt/GNRs e das GONRs foram avaliadas pela técnica de difração de raios-X, como mostra a Figura 11. Podemos observar (em vermelho) a presença de vários picos de forte intensidade em torno de 2θ em $40,0^\circ$, $45,5^\circ$, $67,5^\circ$, $81,5^\circ$ e $86,0^\circ$, que são atribuídos à presença de estruturas com configuração (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Conforme ICSD 202407, (busca realizada em Materil Reaserch Bulletin), mostrando a presença das estruturas de cristalitos de Pt no catalisador Pt/GNRs, os quais são ausentes nas GONRs (em preto).

Figura 11 - Difratoformas de raios-X para os materiais GONRs, em preto e Pt/ GNRs, em vermelho.

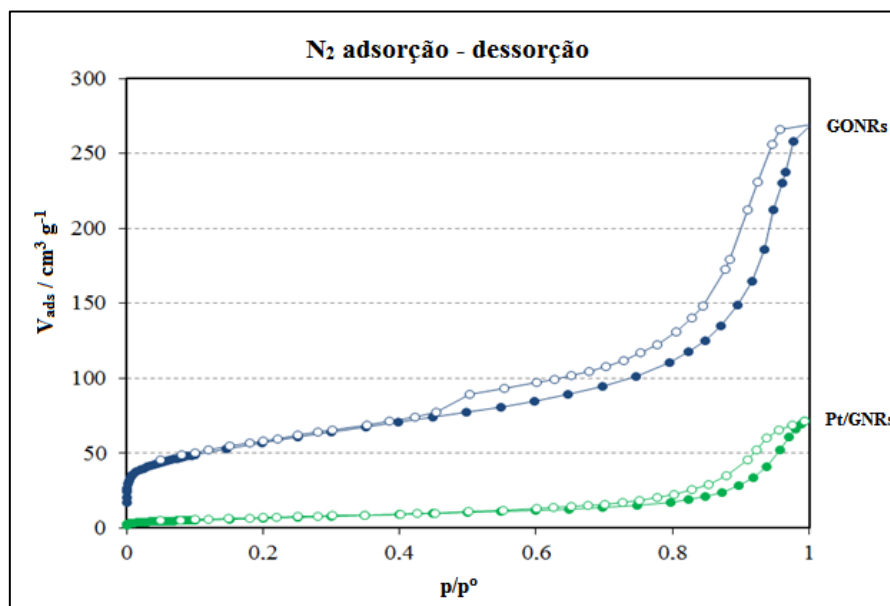


Fonte: O autor.

Os padrões de difração das GONRs mostram a presença de dois picos característicos do carbono em 2θ entorno de $25,0^\circ$ e $45,0^\circ$ atribuídos aos índices (002) e (100). Quando ocorre a redução do GONRs para formar o novo material, o pico correspondente ao índice (100) é coberto devido à sobreposição por picos de difração dos cristais de Pt [55]. O pico correspondente ao índice (002) diminui e observa-se ainda, o aparecimento de diversos picos de baixa intensidade, entre $10,0^\circ$ e $37,0^\circ$ correspondentes a óxidos de Pt e óxidos de grafeno remanescentes [55].

Nesse estudo, investigou-se também a textura dos catalisadores através do método de BET [70]. As isotermas de adsorção de N_2 dos catalisadores são mostradas na Figura 12.

Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 196 °C para os materiais GONRs e Pt/GNRs.



Fonte: O autor.

Ambos GONR e Pt/GNRs foram classificados como sendo do tipo IV, de acordo com a classificação de BDDT [72]. Além disso, a semelhança no comportamento das isotermas em elevadas pressões sugere a presença de mesoporos.

Os valores de diâmetro de poro (d_{poro}) e a semelhança no comportamento entre as isotermas (Tabela 2) indicam tamanhos de poros semelhantes entre os materiais. No entanto, os materiais adsorvem diferentes volumes de gás.

Tabela 2 - Características de Poros de Pt/GNRs e GONRs.

Material	A_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{p} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	d_{poro} (nm)
Pt/GNRs	26,00	0,01	0,11	0,10	27,00
GONRs	205,00	0,07	0,41	0,34	25,00

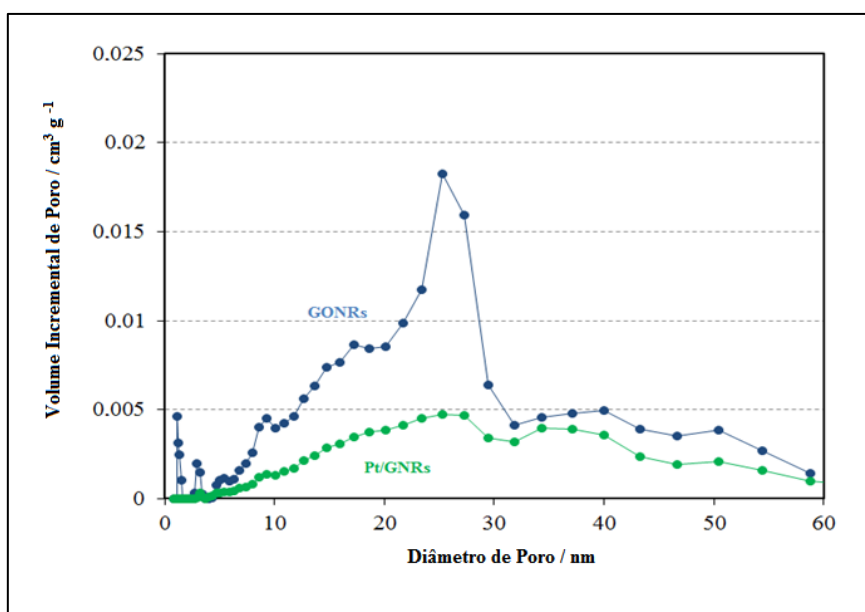
A diminuição do volume de poros (V_{p}) está diretamente relacionada com a diminuição da área da superfície de carbono (A_{BET}), a qual está em contato com a solução eletrolítica durante a reação eletroquímica. Sendo assim, o estudo dos parâmetros de textura é fundamental para este estudo.

Entre os parâmetros investigados pela técnica, o mais afetado pelo processo de redução e deposição das NPs de Pt foi a A_{BET} . Este fato ocorre devido a eliminação de

grupos funcionais na estrutura do GONRs quando transformado em Pt/GNRs. Após a eliminação destes grupos, estruturas planares são formadas, ocorrendo então o processo de empilhamento dessas fitas, o que dificulta a entrada do N_2 nos poros do material. Além disso, alguns poros formados pela presença de grupos funcionais carbonílicos remanescentes nas Pt/GNRs são recobertos por NPs de Pt, resultando em adicional diminuição da porosidade e da A_{BET} , conseqüentemente.

A Tabela 2 mostra ainda que ambos os materiais apresentam elevada porosidade, como mostram os valores de volume de microporos (V_{micro}) e volume de mesoporos (V_{meso}). GONRs mostram valores elevados de microporosidade, apresentando poros < 2 nm, como mostra a Figura 13, o que leva a uma grande área específica ($\sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$).

Figura 13 - Distribuição e tamanho de poros dos materiais de GONRs e Pt/GNRs, obtidos pelo método de DFT.



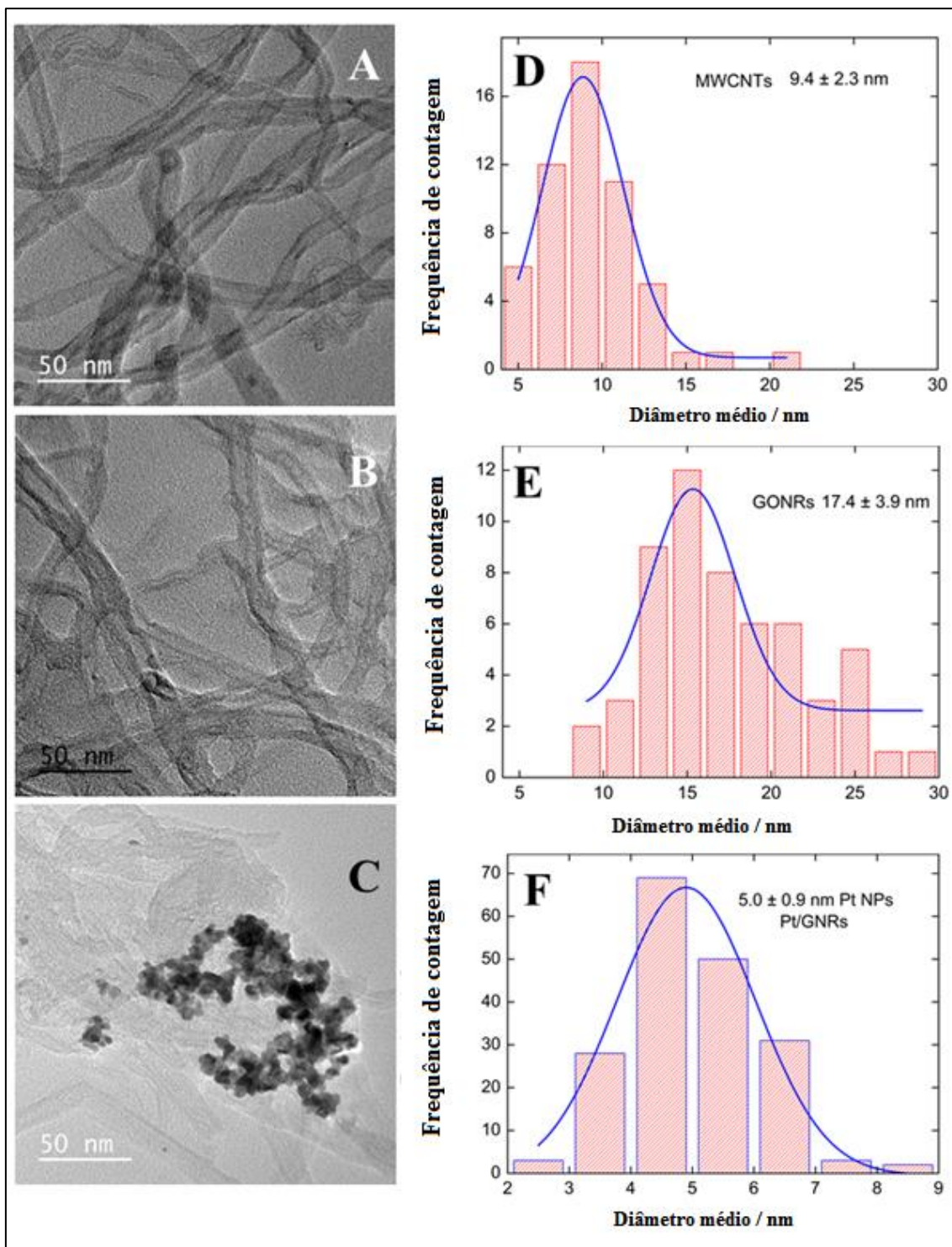
Fonte: O autor.

A distribuição do tamanho de poro indica que a porosidade das superfícies de ambos os materiais consiste de mesoporos (2-50 nm) e também que o volume de poros do material GONRs é maior que Pt/GNRs.

4.1.2 Análise Microscópica

A síntese de Pt/GNRs e formação das nanofitas foi acompanhada pela técnica de MET, desde os MWCNTs. A Figura 14 mostra imagens dos MWCNTs, GONRs e das NPs de Pt/GNRs. O diâmetro médio calculado dos MWCNTs foi de 10 ± 1 nm, que corresponde ao valor aproximado indicado pelo fabricante, mostrando a confiabilidade de nossas medidas. Após a oxidação dos MWCNTs, ocorre a abertura dos nanotubos e a formação das GONRs, o que gera um aumento no diâmetro médio das nanoestruturas de ~ 10 para 17 nm como mostram as Figuras 14A e 14B. O diâmetro do suporte quase dobrou, esse resultado corrobora aqueles obtidos com as técnicas de espectroscopia Raman e UV, confirmando a formação de GNRs. O desvio padrão de ~ 4 nm para as nanofitas acontece devido aos diferentes diâmetros dos nanotubos concêntricos dos MWCNTs, o que gera GNRs com diferentes diâmetros, além da oxidação parcial de alguns nanotubos.

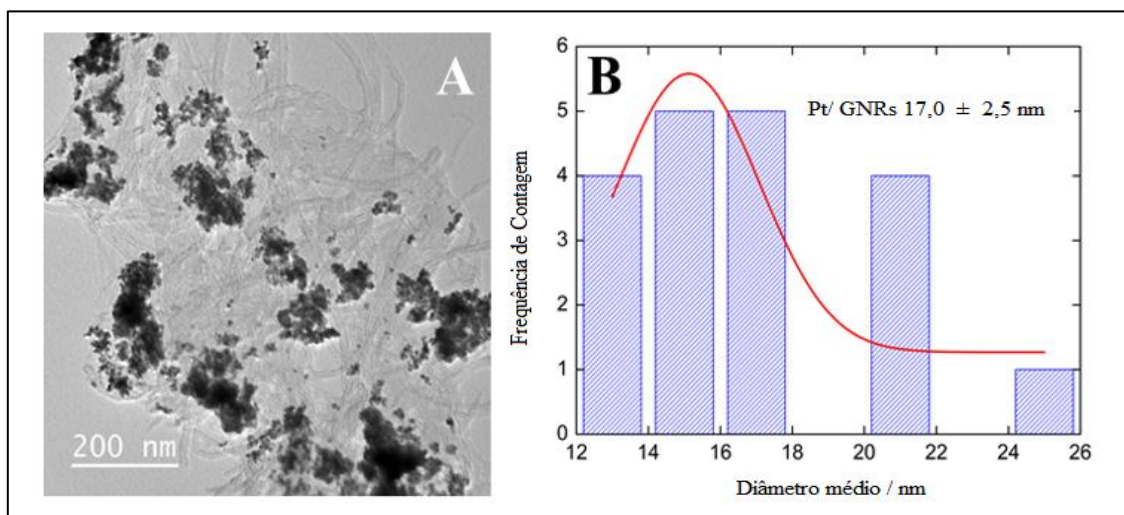
Figura 14 - Imagem de MET (A) dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, (B) nanofitas de óxido de grafeno e (C) Pt depositada sobre nanofitas de grafeno, e gráficos do diâmetro médio dos respectivos materiais.



Fonte: O autor.

Se compararmos os valores do diâmetro médio das GONRs (Figura 14B) e GNRs (Figura 15B), observamos que o processo de redução das GONRs e a deposição de Pt, formando o Pt/ GNRs, não alteram o tamanho médio das nanofitas.

Figura 15 - Imagem de MET das (A) nanopartículas de Pt sobre nanofitas de grafeno e (B) histograma de distribuição de tamanho das nanofitas de grafeno do catalisador de Pt/GNRs.

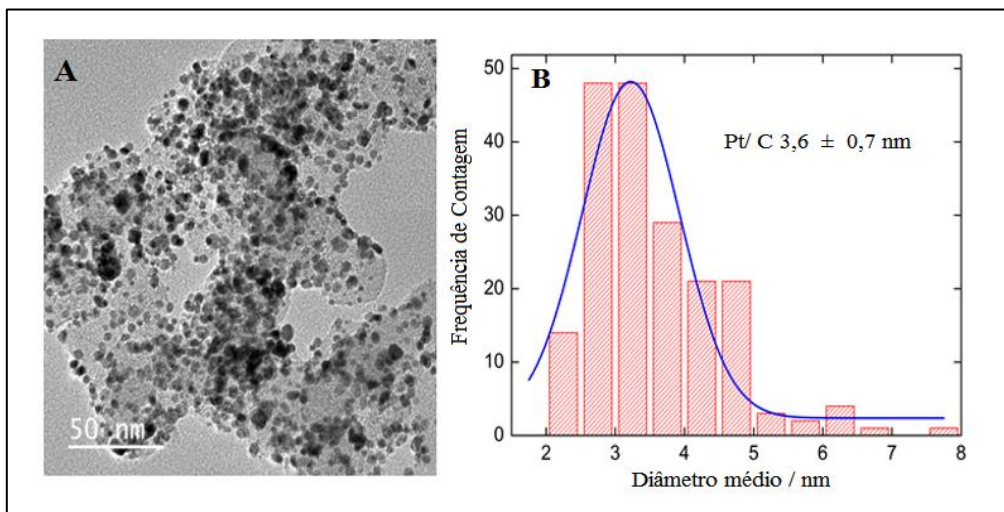


Fonte: O autor.

A Figura 14C mostra NPs de Pt (pontos escuros) depositadas sobre as nanofitas de grafeno (estruturas alongadas e claras), sob a forma de aglomerados. Estes aglomerados ocorrem devido à deposição de Pt sobre grafeno quimicamente reduzido, que criam um defeito superficial, funcionando como um centro de nucleação [46]. Dessa forma, novas NPs migram sobre o suporte de GNRs até encontrar o defeito superficial, onde se depositam formando aglomerados.

As NPs comerciais de Pt/C utilizadas como referência para avaliação de atividade catalítica e estabilidade eletroquímica das NPs de Pt/GNRs também foram investigadas por MET. A Figura 16A mostra que as NPs de Pt estão muito bem dispersas sobre o suporte de carbono, formando poucos pontos de aglomeração, diferentemente do que acontece com as NPs de Pt/GNRs (Figura 14C e 15A). Essa informação será fundamental para correlacionar a estrutura físico-química com a atividade catalítica de cada material. Adicionalmente, as NPs de Pt/C apresentam aproximadamente 3,6 nm de diâmetro, como mostra Figura 16B.

Figura 16 - Imagem de MET das (A) nanopartículas de Pt sobre carbono e (B) histograma de distribuição de diâmetro médio das nanopartículas de Pt.



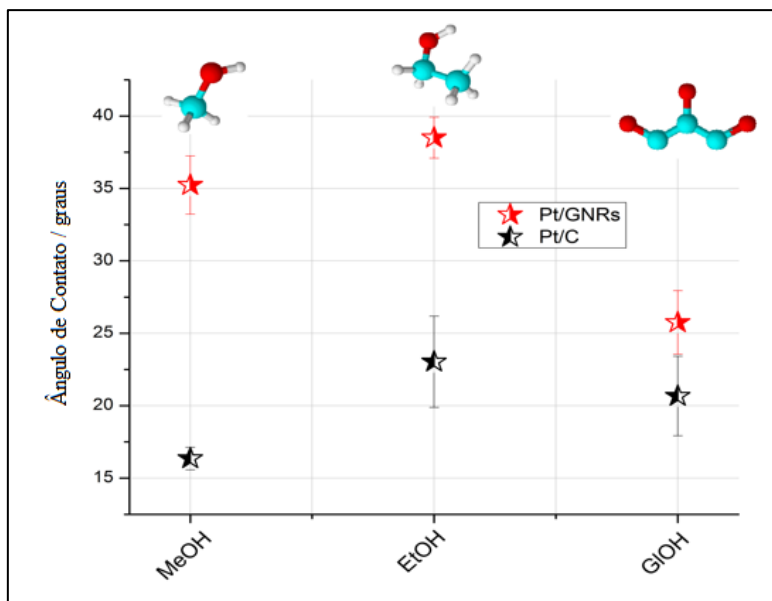
Fonte: O autor.

4.1.3 Ângulo de Contato

Conforme mencionado na parte experimental, o estudo de hidrofilicidade objetiva avaliar a relação da interação entre o conjunto formado por solução (eletrólito/combustível) e o suporte de carbono, dada a importância deste fator na eficiência eletrocatalítica durante o processo de eletro-oxidação. De acordo com a literatura, superfícies que formam ângulos maiores que 90° são consideradas hidrofóbicas e àquelas que formam ângulos menores que 90° são consideradas hidrofílicas [79].

Pt/GNRs e Pt/C mostram-se hidrofílicas para todas as soluções contendo os três álcoois investigados, como mostra a Figura 17. Tanto para Pt/GNRs quanto para Pt/C a interação menos hidrofílica acontece para EtOH. Esse resultado é esperado, pois EtOH apresenta um carbono $-\text{CH}_3$ enquanto que MeOH e GIOH possuem carbonos hidratados.

Figura 17 – Investigação da interação catalisador/combustível. Média dos valores dos ângulos para Pt/ GNRs e Pt/ C para MeOH 0,6 mol L⁻¹, EtOH 0,3 mol L⁻¹ e GlOH 0,2 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.



Fonte: o autor.

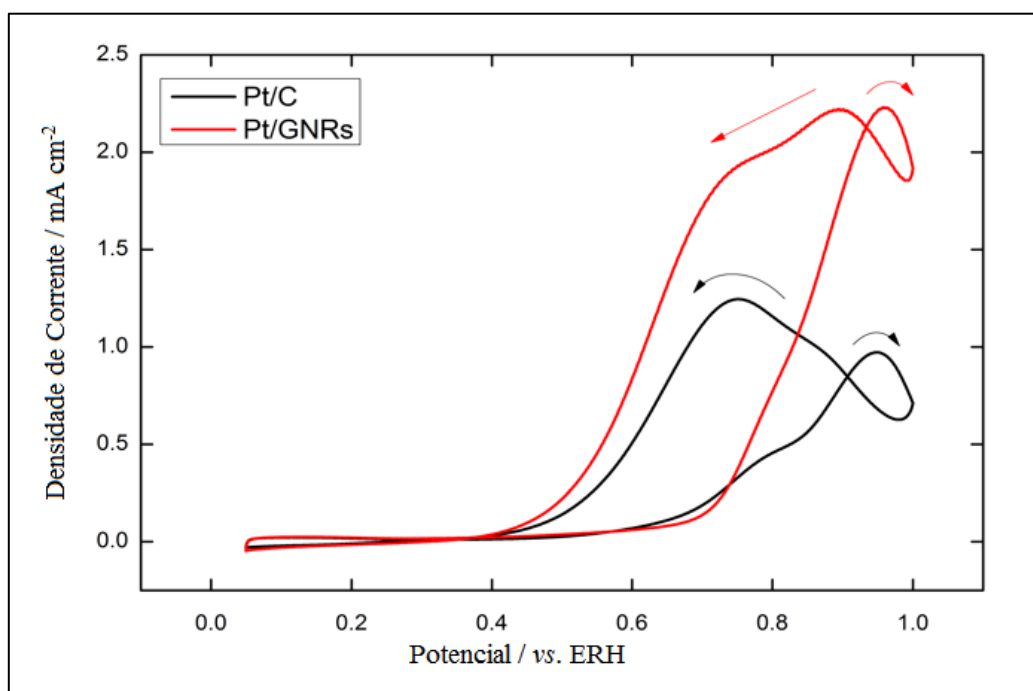
Comparando Pt/GNRs com Pt/C, observamos que Pt/GNRs é menos hidrofílico para todos os combustíveis estudados. Isso se deve à natureza das nanofitas que contêm carbonos sp² e número reduzido de grupos carbonílicos, enquanto que o carbono amorfo apresenta enorme variedade de hibridizações e diversos grupos funcionais. Dessa forma, é evidente que a presença de GNRs diminui a interação da mistura combustível/suporte de carbono com o catalisador nanoparticulado.



4.2 Eletro-oxidação de Metanol

A Figura 18 mostra a eletro-oxidação de MeOH sobre Pt/GNRs e Pt/C em meio ácido. Pt/C apresenta valores de densidade de corrente superiores à Pt/GNRs até 0,75 V no sentido positivo de potenciais. Pt/GNRs apresentam densidade de corrente superior a partir de 0,75 V e em toda varredura no sentido negativo de potenciais. A densidade de corrente de pico é 2,3 vezes maior para as NPs de Pt/GNRs do que o apresentado pelo material comercial.

Figura 18 – Voltamogramas da eletro-oxidação de MeOH 0,6 mol L⁻¹ sobre Pt/GNRs e Pt/C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ entre os potenciais 0,05 e 1,0 V a velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹.



Fonte: O autor.

O potencial de início da reação é de 0,60 V para Pt/C e 0,66 V para Pt/GNRs. Esse resultado sugere que as nanofitas não facilitam a reação de eletro-oxidação de MeOH,. O aumento de densidade de corrente mostrado pelos experimentos potenciodinâmicos está em linha com trabalhos da literatura que utilizam superfícies planas como suporte [55,87,88,89]. A contribuição do longo comprimento das nanofitas na estrutura eletrônica



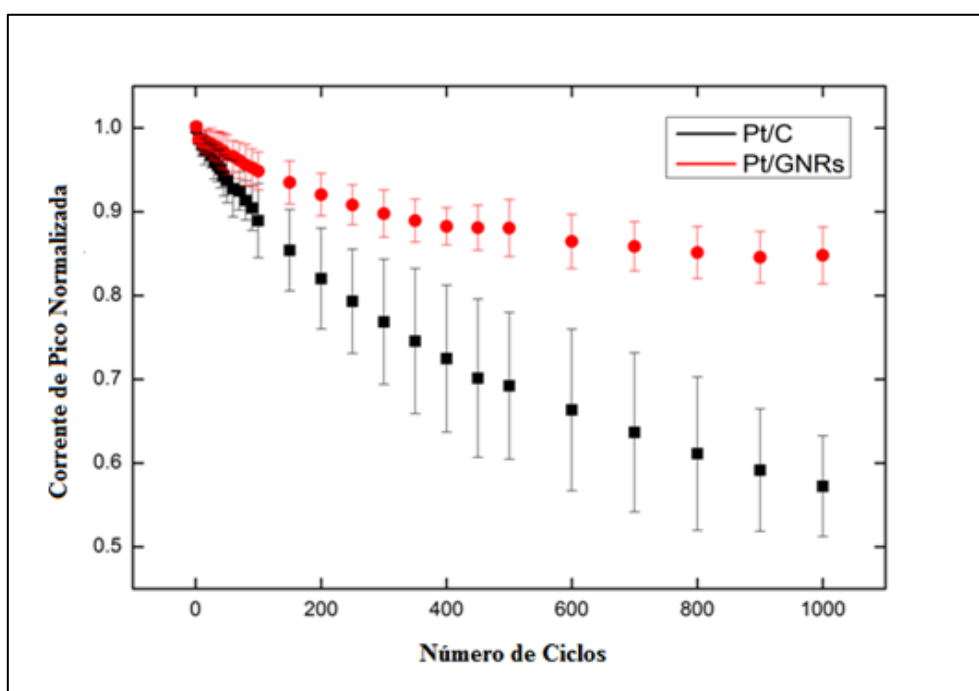
Resultados e discussão – R. Teles

do grafeno [87-89] é a provável razão para a elevada densidade de corrente em altos potenciais, embora o potencial de início não seja favorecido.

Experimentos potenciostáticos de cronoamperometria realizados em 0,6 V mostraram uma densidade de corrente pseudo-estacionária de 0,057 mA cm⁻² e 0,038 mA cm⁻² para Pt/C e Pt/GNRs, respectivamente. Portanto, o material comercial apresenta maior densidade de corrente em condições mais próximas àquelas de uma célula a combustível.

A Figura 19 mostra os resultados dos ensaios de estabilidade através do monitoramento da densidade de corrente de pico de eletro-oxidação de MeOH para 1000 sucessivos ciclos voltamétricos. Pt/GNRs são muito mais estáveis que o material comercial. Pt/GNRs perdeu 15% da atividade inicial, enquanto Pt/C perdeu 37%, mostrando uma melhora de 22% na estabilidade total.

Figura 19 – Valores de densidade de corrente de pico monitoradas durante os testes de estabilidade em 0,6 mol L⁻¹ de MeOH + 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, sendo aplicados os intervalos de potencial de 0,3 e 1,0 V a velocidade de varredura de 0,3 V s⁻¹ durante 1000 ciclos.



Fonte: O autor.

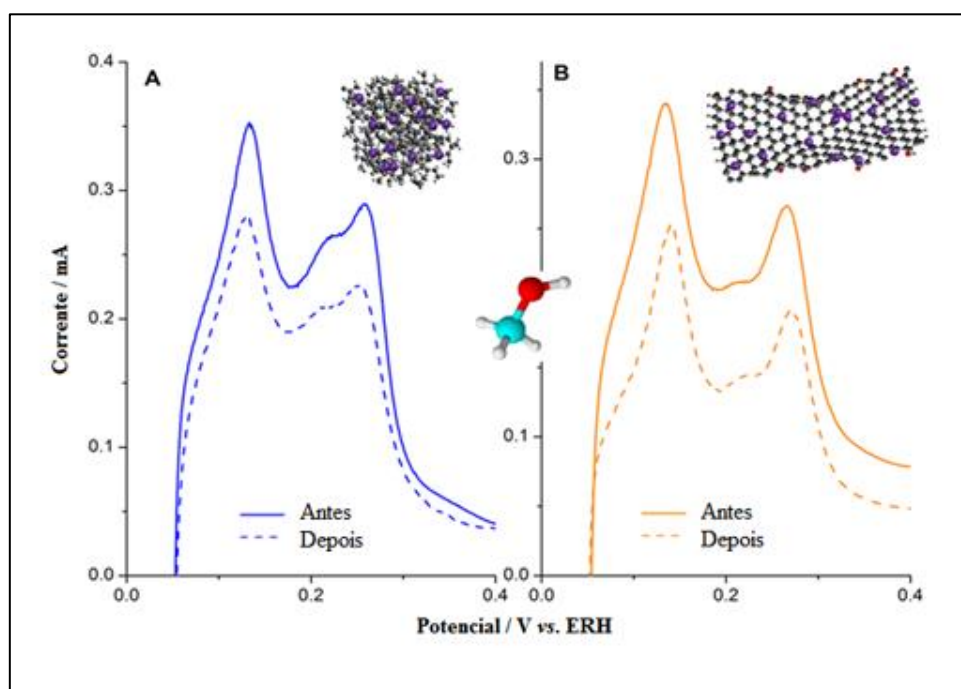
As ECSAs foram investigadas antes e após os ensaios de estabilidade através da comparação da região de dessorção de hidrogênio, como mostra a Figura 20. A ECSA



Resultados e discussão – R. Teles

inicial diminui aproximadamente 20% para ambos os materiais Pt/GNRs e Pt/C. A variação do diâmetro médio das NPs de Pt ($\Delta d(\text{Pt})$) de $\sim 0,7$ e $0,6$ nm para Pt/GNRs e Pt/C, respectivamente (Figura 21), revela que ambos os materiais sofrem um processo de aglomeração equivalente. Os histogramas de distribuição de tamanho dos catalisadores após os ensaios de estabilidade são mostrados na Figura 22. O aumento de tamanho médio é geralmente associado à aglomeração das NPs durante a aplicação de potencial elétrico [39]. No entanto, o aumento de diâmetro médio é aproximadamente o mesmo para ambos os catalisadores. Dessa forma, a aglomeração não explica a diferença na estabilidade evidenciada na Figura 19.

Figura 20 - Estudo da estabilidade através do monitoramento da ECSA, antes e após 1000 sucessivos ciclos voltamétricos em MeOH $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.



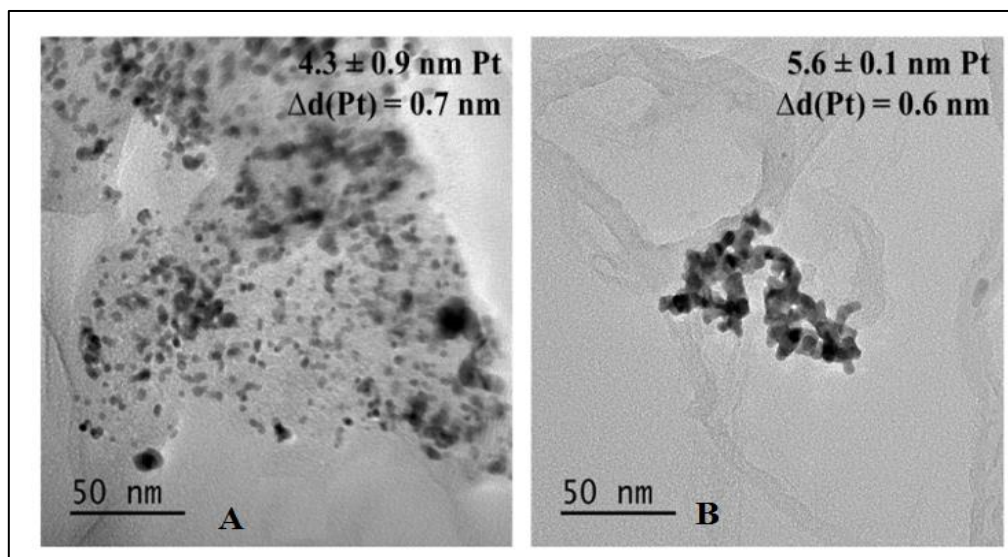
Fonte: O autor.

Portanto, mesmo os dois catalisadores perdendo 20% de ECSA, a atividade das NPs de Pt/C diminui a uma faixa maior que para as NPs Pt/GNRs. Em outras palavras, a densidade de corrente é negativamente afetada em um nível mais elevado no catalisador



comercial, o que sugere que o processo de degradação do suporte é mais intenso para o carbono amorfo do que para as nanofitas.

Figura 21 - Imagem de MET após os ensaios de estabilidade em MeOH para (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.

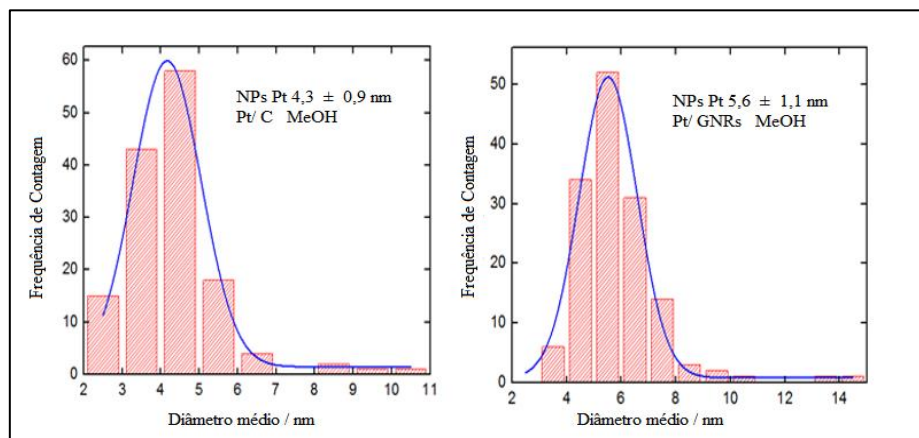


Fonte: O autor.

Os resultados mostram que Pt/GNRs é mais ativo do que Pt/C em termos de densidade de corrente apenas em elevados potenciais e que Pt/GNRs são muito mais estáveis que o catalisador comercial para eletro-oxidação de MeOH. Portanto, nós sugerimos que o uso de Pt/GNRs como ânodo de DAFC alimentada por MeOH aumentaria o tempo de vida do dispositivo. No entanto, o potencial de início de reação reduzido contribuiria para uma adicional perda de potência. Neste contexto, o uso de catalisadores multimetálicos imobilizados sobre GNRs aumentaria a estabilidade do ânodo e poderia aumentar a potência gerada devido a um possível adiantamento de potencial de início da reação devido à presença do metal adicional.



Figura 22- Histogramas de distribuição de tamanho médio das nanopartículas em (A) Pt/C e (B) Pt/ GNRs após os testes de estabilidade para MeOH.



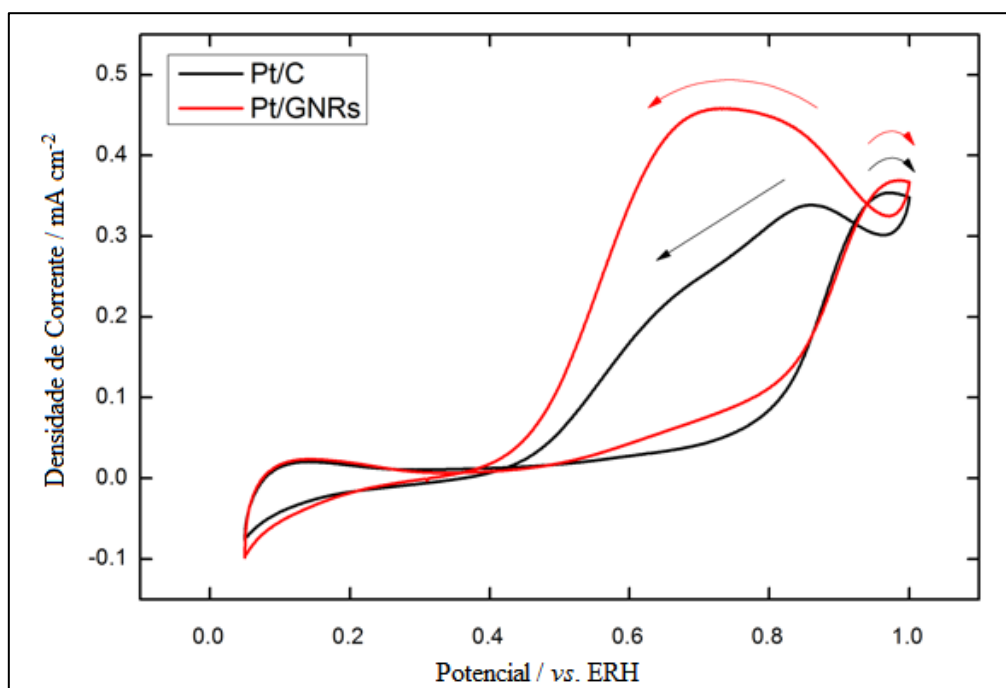
Fonte: O autor.



4.3 Eletro-oxidação de Etanol

O mesmo protocolo experimental foi seguido para a investigação da eletro-oxidação de EtOH sobre Pt. A densidade de corrente é comparável para a reação sobre Pt/GNRs e Pt/C durante a varredura no sentido positivo de potenciais, como mostra a Figura 23. No sentido inverso, o catalisador Pt/GNRs mostrou melhor desempenho. Adicionalmente, o potencial de início de reação é bem próximo, com um ligeiro deslocamento de 10 mV (em média) para potenciais mais baixos para a reação conduzida sobre Pt/GNRs.

Figura 23 - Voltamogramas da eletro-oxidação de EtOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt/ GNRs e Pt/ C em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 entre os potenciais de 0,05 e 1,0 V a velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

A partir dos experimentos cronoamperométricos identificamos as densidades de corrente pseudo-estacionárias médias de $0,033 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,043 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt/C e Pt/GNRs, respectivamente. O ligeiro aumento de atividade observado nos experimentos potencioestáticos é uma consequência do potencial de início ligeiramente menor das NPs

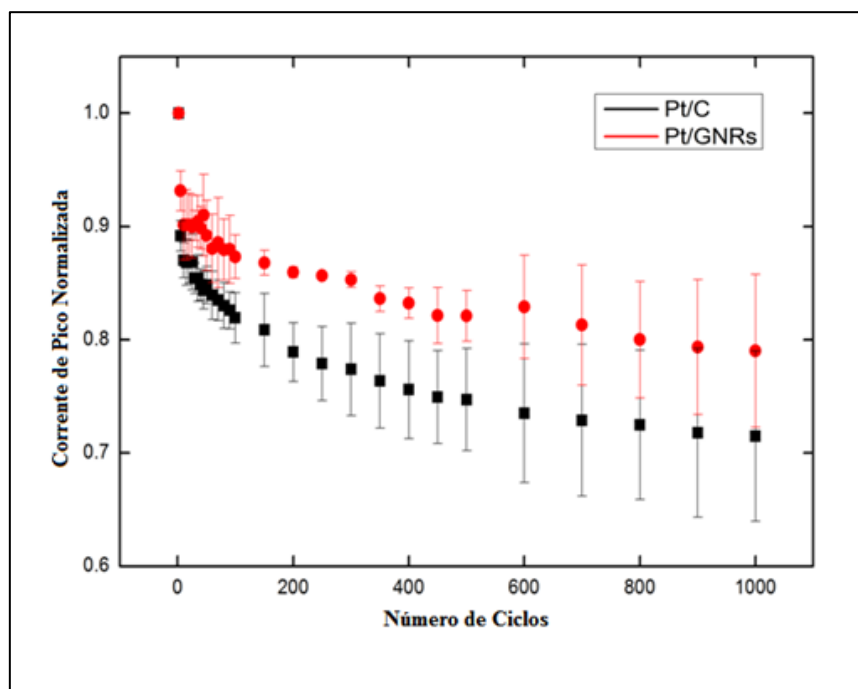


Resultados e discussão – R. Teles

de Pt/GNRs, já que os voltamogramas não mostram diferenças consideráveis no sentido positivo de potencial.

Quanto aos testes de estabilidade, podemos observar que a perda de atividade sofrida pelas Pt/GNRs, foi de aproximadamente 21% contra 32% para o material comercial, levando a uma melhora na estabilidade total em torno de 11%, como mostra Figura 24. No entanto, os altos valores de desvio padrão (indicado pelas barras de erros), sugerem que um desempenho similar pode ser alcançado em alguns casos para eletro-oxidação de EtOH sobre Pt/C.

Figura 24 - Valores de densidade de corrente de pico monitoradas durante os testes de estabilidade em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de EtOH + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , sendo aplicados os intervalos de potencial de 0,3 e 1,0 V a velocidade de varredura de $0,3 \text{ V s}^{-1}$ durante 1000 ciclos.

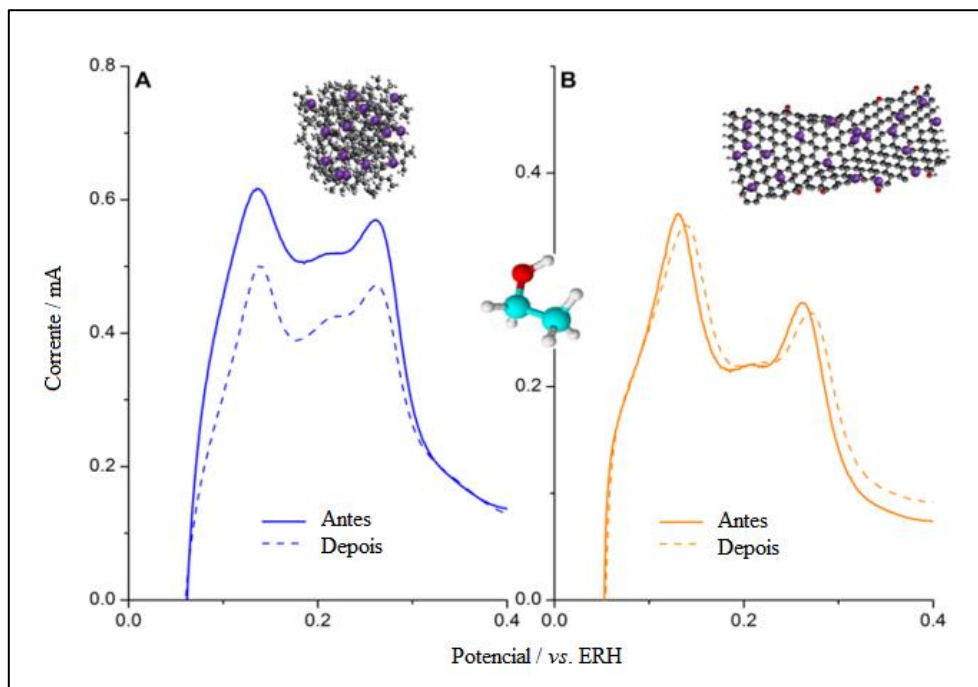


Fonte: O autor.

Quanto à avaliação dos valores de área eletroquimicamente ativa após os ensaios de estabilidade, a maior redução ocorreu com Pt/C, conforme Figura 25. Esse resultado reforça a menor estabilidade eletroquímica apresentada pelo catalisador comercial.



Figura 25 - Estudo da estabilidade através do monitoramento da ECSA antes e após o ensaio de estabilidade por meio do perfil eletroquímico obtido em solução de EtOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.

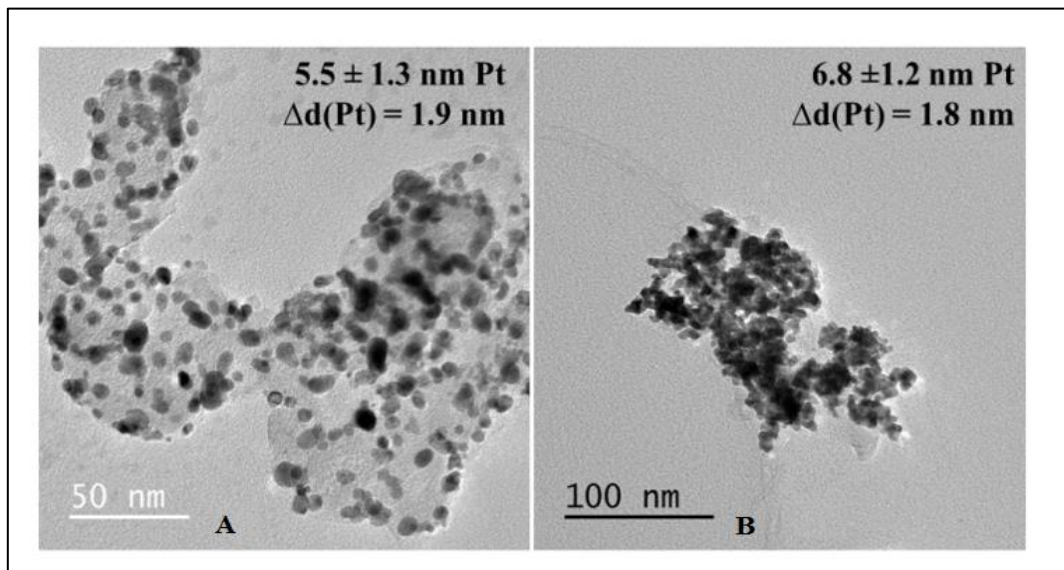


Fonte: O autor.

Assim, como observado na eletro-oxidação de MeOH, a eletro-oxidação de EtOH em meio ácido conduziu para um $\Delta(\text{Pt})$ similar para ambos os catalisadores, como mostra a Figura 26. Por outro lado, os valores absolutos de $\Delta(\text{Pt})$ são maiores do que aqueles encontrados para reação com MeOH.



Figura 26 - Imagem de MET após os ensaios de estabilidade em EtOH para (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.

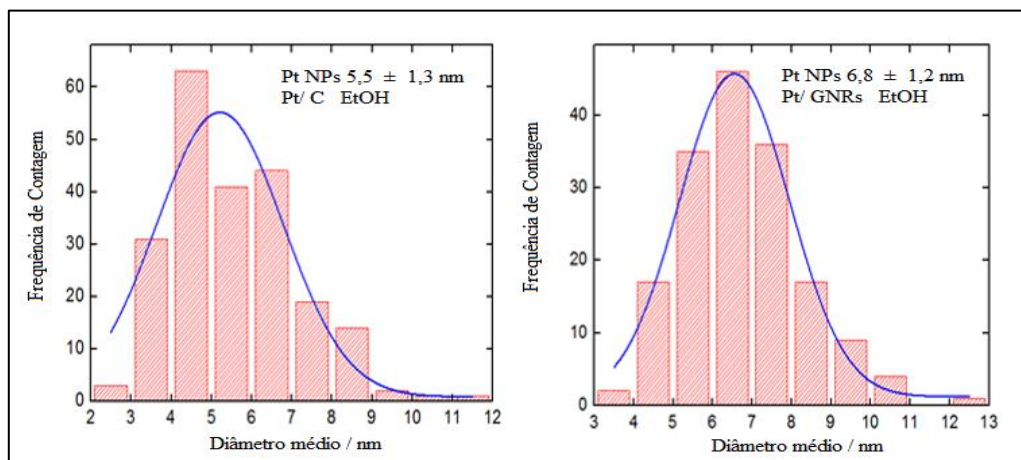


Fonte: O autor.

Considerando que os $\Delta(\text{Pt})$ são bem próximos, a diminuição da ECSA para Pt/C (Figura 25) só pode ser explicada pela degradação do suporte de carbono amorfo, o que explica a menor estabilidade em manter a atividade catalítica (Figura 24). O desprendimento de NPs devido à degradação do suporte de carbono já foi reportado por IL-TEM (do inglês, *Identical Location Transmission Electron Microscopy*) para outros catalisadores [90,91]. Os histogramas de distribuição de tamanho para os catalisadores após os ensaios de estabilidade são mostrados na Figura 27.



Figura 27 - Histogramas de distribuição de tamanho médio das nanopartículas em (A) Pt/ C e (B) Pt/GNRs após os testes de estabilidade para EtOH.



Fonte: O autor.

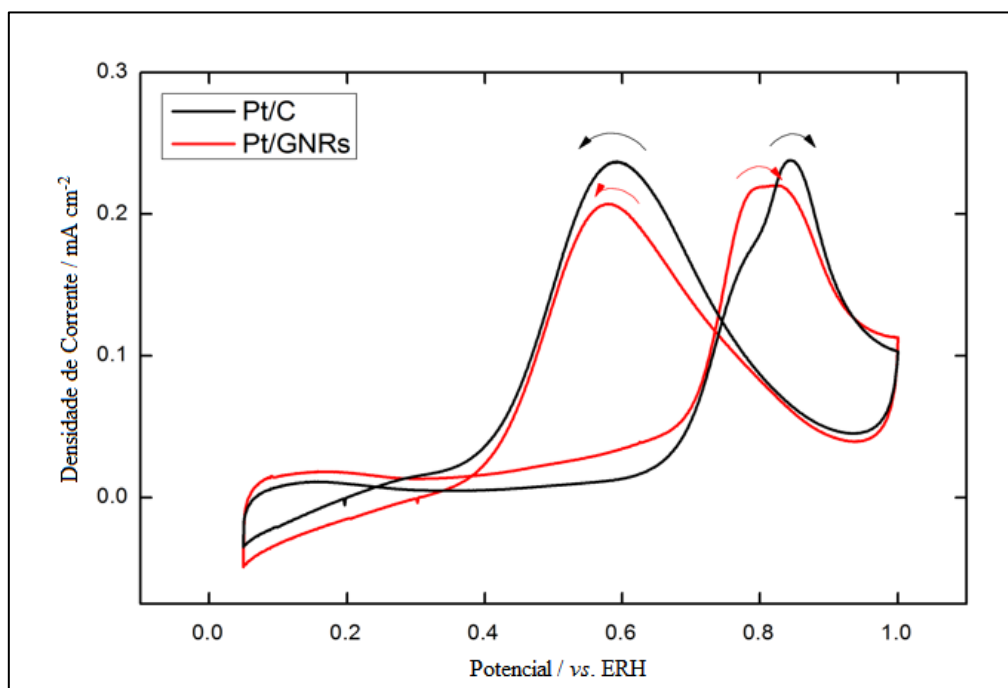
Os resultados sugerem que Pt/GNRs não são significativamente ativas para eletro-oxidação de EtOH. Os materiais demonstraram valores similares de potencial de início e densidade de corrente. Entretanto, Pt/GNRs são mais estáveis e apresentam menor decaimento de ECSA.



4.4 Eletro-oxidação de Glicerol

As respostas eletroquímicas de Pt/GNRs e Pt/C frente à eletro-oxidação de GIOH mostraram pequenas diferenças, conforme mostra a Figura 28. Os valores de potencial de início da reação são aproximadamente os mesmos, 0,66 e 0,60 V para Pt/GNRs e Pt/C, respectivamente. As densidades de corrente pseudo-estacionárias também apresentaram valores similares de 0,018 e 0,017 mA cm⁻² para Pt/GNRs e Pt/C, respectivamente (a 0,6 V). A única diferença relevante é um adiantamento de 40 mV no potencial de pico para eletro-oxidação de GIOH sobre Pt/GNRs. Portanto, GNRs parece não facilitar a reação de eletro-oxidação de GIOH.

Figura 28 - Voltamogramas da eletro-oxidação de GIOH 0,2 mol L⁻¹ sobre Pt/ GNRs e Pt/ C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ entre os potenciais de 0,05 e 1.0 V a velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹.



Fonte: O autor.

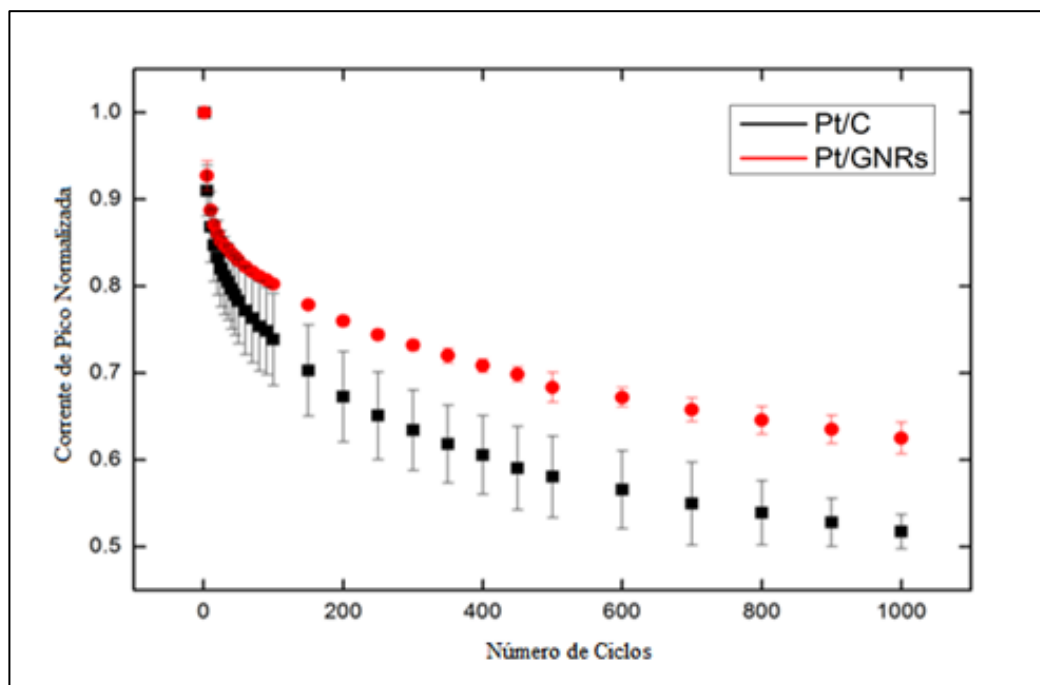
Jin *et al.* relataram um aumento na atividade para os processos de eletro-oxidação de etileno glicol e glicerol em meio básico, com a utilização do catalisador bimetálico Au/Pt imobilizados sobre superfícies planas de óxido de grafeno reduzido [92]. Kim *et al.* mostraram que a densidade de corrente de pico de GIOH sobre Pt imobilizada em



grafeno é maior do que a de Pt/C. As medidas de cronoamperometria mostraram que a densidade de corrente pseudo-estacionária para eletro-oxidação de GIOH por Pt/grafeno é ainda mais elevada do que para GIOH em PtRu/C [93]. Embora o suporte utilizado neste trabalho seja diferente dos suportes estudados pelos autores citados, mas considerando que ambos os suportes são planos, nos causa surpresa o fato dos resultados destes autores não estarem em linha com os nossos. No entanto, não podemos fazer uma discussão mais profunda porque algumas informações, como a concentração de glicerol e tipo de eletrólito, não são claras no estudo de Kim *et al.* [93].

No que se refere aos ensaios de estabilidade eletroquímica para eletro-oxidação de GIOH, Pt/GNRs perdeu 38% de sua atividade inicial contra 49% de perda do material comercial, conforme mostra a Figura 29. É importante ressaltar a alta reprodutibilidade entre as medidas de estabilidade, como mostram os baixos valores de desvio padrão, conforme Figura 29.

Figura 29 - Valores de densidade de corrente de pico monitoradas durante os testes de estabilidade em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de GIOH + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , sendo aplicados os intervalos de potencial de 0,3 e 1,0 V a velocidade de varredura de $0,3 \text{ V s}^{-1}$ durante 1000 ciclos.

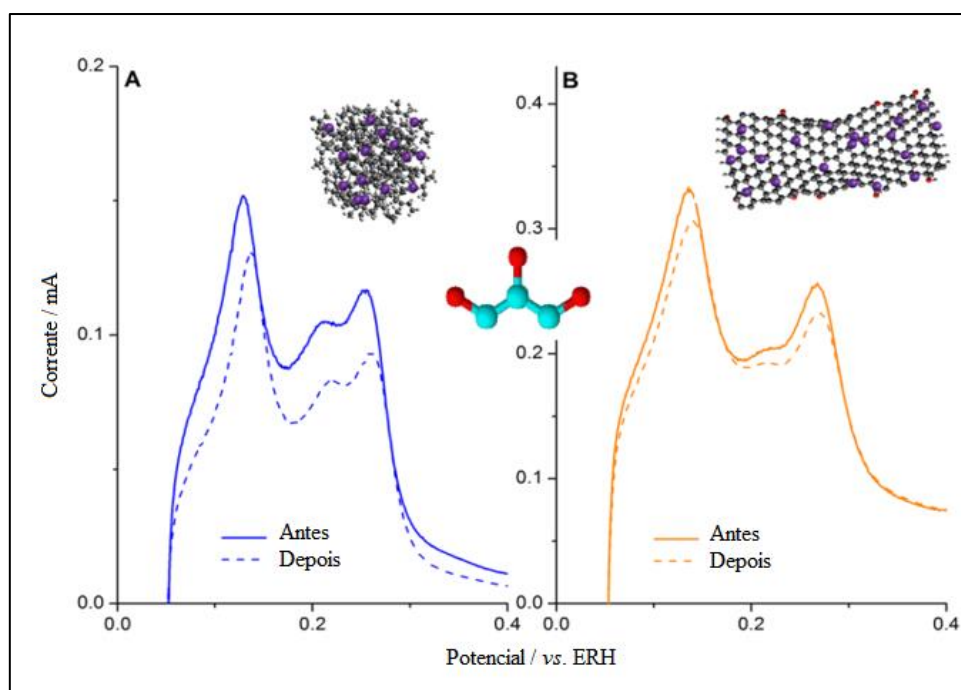


Fonte: O autor.



Quanto ao estudo da área superficial eletroquimicamente ativa, o material comercial apresentou maior perda de ECSA, com uma redução mais acentuada em relação aos valores do material sintetizado, conforme Figura 30.

Figura 30 - Estudo da estabilidade através do monitoramento da ECSA antes e após o ensaio de estabilidade por meio do perfil eletroquímico obtido em solução de GIOH 0,3 mol L⁻¹, em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.



Fonte: O autor.

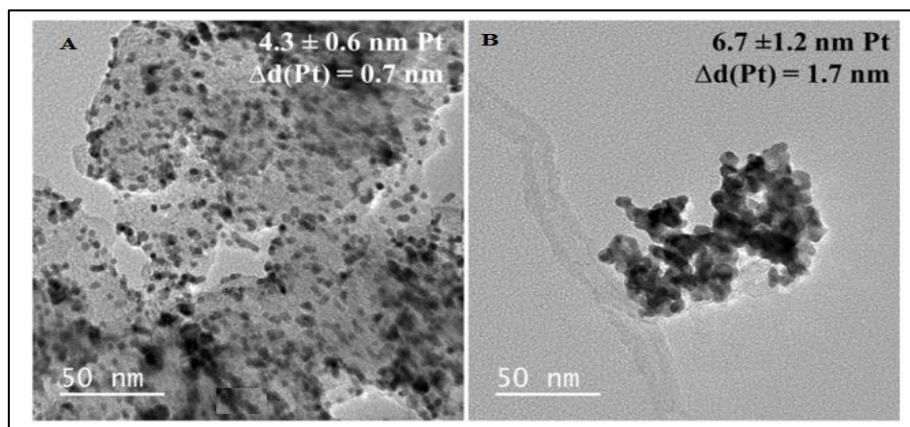
Além dos perfis eletroquímicos, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 31) revelaram um maior aumento de $\Delta(\text{Pt})$ para Pt/GNRs. O efeito de aglomeração das NPs explica a diminuição de atividade catalítica das NPs de Pt/GNRs (Figura 29). É importante notar que mesmo as NPs de Pt estando mais aglomeradas sobre GNRs do que sobre carbono amorfo no início do experimento, o efeito de aglomeração devido ao potencial elétrico aplicado é mais intenso sobre Pt/GNRs, indicando que a reação de eletro-oxidação de GIOH tem diferentes efeitos na estabilidade das NPs de Pt imobilizadas sobre diferentes suportes.

Considerando o baixo $\Delta(\text{Pt})$ de Pt/C, nós inferimos que o desprendimento das NPs de Pt, causado pela oxidação do suporte, somado ao envenenamento do catalisador [94],



são as principais causas da elevada perda de atividade (~ 49%, como mostra a Figura 29) em experimentos de longa duração. Os histogramas de distribuição de tamanho dos catalisadores após os ensaios de estabilidade são mostrados na Figura 32.

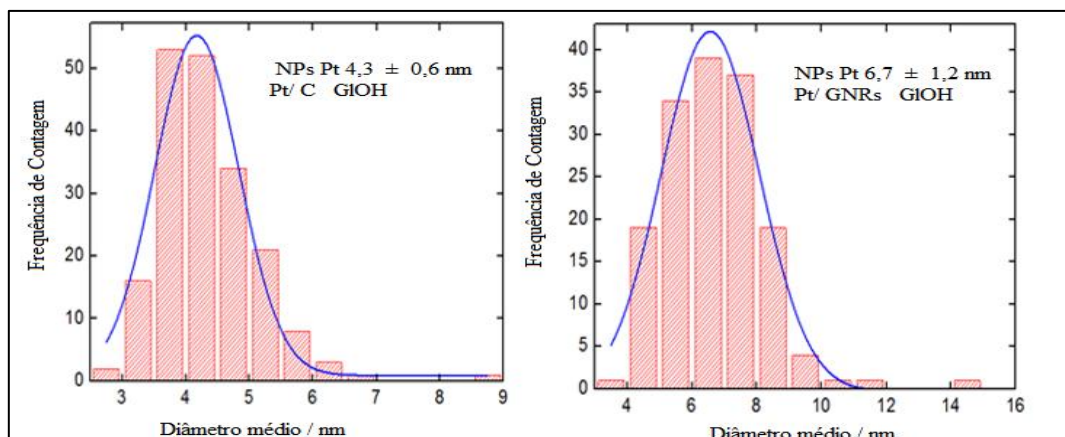
Figura 31 - Imagem de MET após os ensaios de estabilidade em GIOH para (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs.



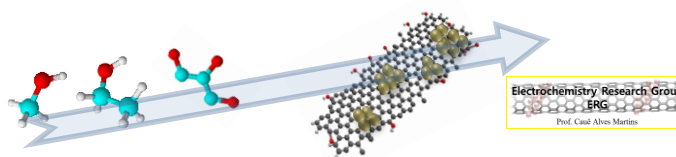
Fonte: O autor.

Os valores aproximadamente iguais de potencial de início de reação e densidade de corrente pseudo-estacionária indicam que GNRs não facilitam a reação de eletro-oxidação de GIOH. Por outro lado, a estabilidade eletroquímica das NPs de Pt é melhorada na presença de GNRs.

Figura 32 - Histogramas de distribuição de tamanho médio das nanopartículas em (A) Pt/C e (B) Pt/GNRs após os testes de estabilidade para GIOH.



Fonte: O autor.

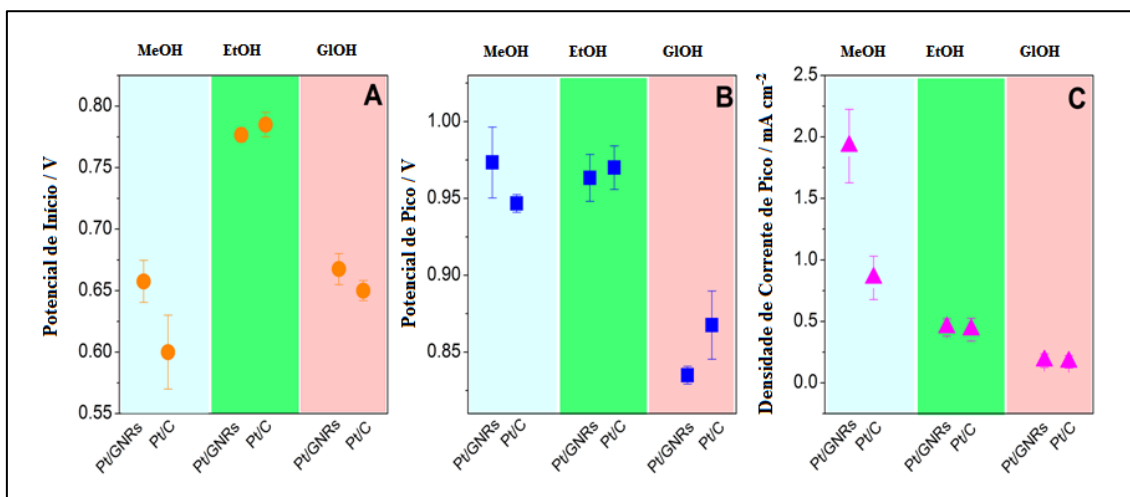


4.5 Comparação da atividade e estabilidade de Pt/GNRs e Pt/C frente a eletro-oxidação de derivados da biomassa

Neste tópico serão mostrados parâmetros relacionados com a atividade e estabilidade eletroquímica dos materiais Pt/C e Pt/GNRs em relação as reações de eletro-oxidação de MeOH, EtOH e GIOH.

Comparando-se os valores de potenciais de início para ambos os catalisadores durante os estudos, conforme Figura 33A, descobrimos que a reação de eletro-oxidação de EtOH provocada por Pt/GNRs é claramente a menos favorecida. Isso se deve a presença do -CH₃ não oxidado dificultar a clivagem da ligação C–C, além do aumento na hidrofobicidade do sistema, como mostrado no estudo de Hidrofilicidade na Figura 17, fator que acaba impedindo a penetração das moléculas deste combustível nos sítios ativos do catalisador. Entre todos os derivados da biomassa, MeOH parece ser o mais suscetível a ser oxidado, apresentando valores mais baixos de potencial de início.

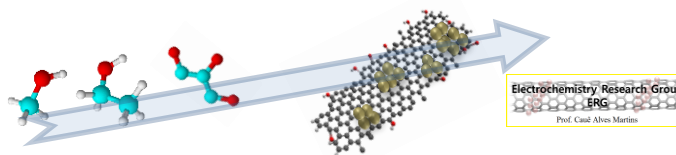
Figura 33 - Comparação dos parâmetros eletroquímicos relativos à eletro-oxidação de MeOH, EtOH e GIOH sobre Pt/C e Pt/GNRs. (A) potencial de início, (B) potencial de pico (C) densidade de corrente de pico.



Fonte: O autor.

Considerando os resultados obtidos para o potencial de início da reação e o estudo de hidrofilicidade, se torna claro que o entendimento sobre a interação mistura

Resultados e discussão – R. Teles



(eletrólito/combustível) mais o suporte de carbono é um aspecto importante a ser considerado para reações em superfícies eletródicas. Dessa forma, a alta acessibilidade aos sítios ativos de um catalisador pode ser uma das chaves para facilitar o processo de início da reação. Os valores de potenciais de pico, considerando a barra de erros, são semelhantes para os derivados MeOH e EtOH em ambos os materiais Pt/GNR e Pt/C, como mostra a Figura 33B. Apenas GIOH mostra diferença nos valores, com o material Pt/GNRs deslocando o potencial para valores mais negativos. A densidade de corrente de pico (j), determinada a partir do primeiro pico de oxidação, como mostra a Figura 33C, mostra que os valores mais baixos foram os apresentados por GIOH, seguido por EtOH, nos quais os materiais Pt/GNR e Pt/C apresentaram valores semelhantes entre si.

Apesar da possibilidade de mais elétrons serem extraídos a partir do GIOH do que a partir de EtOH, as vias sequenciais do GIOH, envolvendo diversos compostos parcialmente oxidados, diminuem o valor de j para este álcool em superfícies de Pt [95]. Dessa forma, EtOH apresenta maiores valores de corrente do que GIOH.

MeOH apresentou maiores valores de j , consequência do número reduzido de carbonos C-OH e de compostos que são parcialmente oxidados, uma vez que o combustível contém apenas um carbono na cadeia principal, o que facilita a chegada das moléculas deste combustível aos sítios ativos do catalisador. Curiosamente, foi observado um aumento no valor j no experimento potenciodinâmico para MeOH em Pt/GNRs, se comparado a Pt/C, o qual apresentou melhor desempenho nos parâmetros anteriormente citados.

O experimento de cronoamperometria revela baixo desempenho para ambos os materiais Pt/C e Pt/GNRs na reação de eletro-oxidação de GIOH, conforme apresentado na Figura 34A. EtOH apresenta valores de densidade de corrente pseudo-estacionária maiores que os apresentados por GIOH, e o material Pt/GNR apresentou melhor desempenho do que Pt/C para esses dois álcoois. MeOH novamente apresentou os maiores valores nos testes, com o material Pt/C apresentando melhor desempenho.

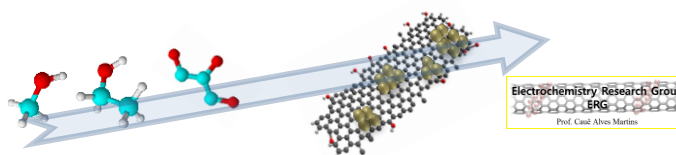
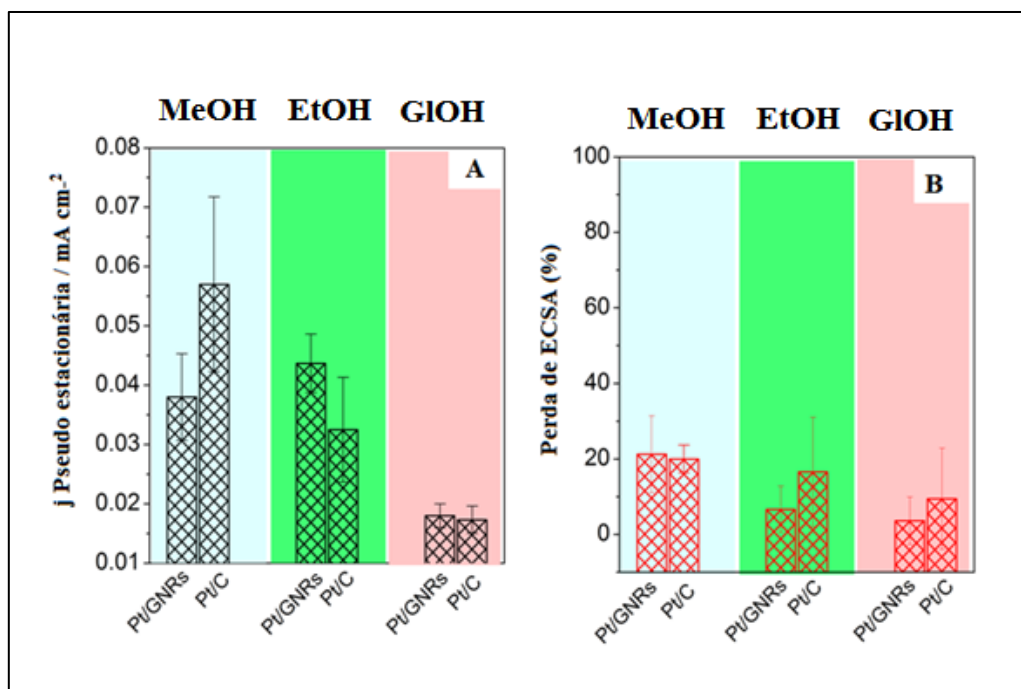


Figura 34 - (A) Valores de Densidade de Corrente Pseudo Estacionária feita a partir de 1800 s de polarização a 0,6 V em potencial de início de 0,2 V. (B) Perda de ECSA depois de 1000 ciclos de potencial entre 0,3 e 1,0 V a 0,3 V s⁻¹.



Fonte: O autor.

Em relação ao estudo da redução de ECSA, onde valores são mostrados na Figura 34B, a menor redução ocorreu quando os catalisadores operaram em meio de H₂SO₄+ GIOH. A Figura 34B mostra as maiores perdas de ECSA para MEOH. Dessa forma podemos inferir que MeOH + H₂SO₄ parece ser o meio reacional mais agressivo para estabilidade das NPs, enquanto EtOH apresenta valores intermediários. Este efeito se relaciona com os diferentes produtos e co-produtos gerados durante a reação, que acabam por alterar o pH do meio [96], modificando deste modo o ambiente eletroquímico, o que leva a diferença de estabilidade em termos de perda de ECSA.

Durante os testes de estabilidade além dos parâmetros de valores de densidade de corrente de pico, anteriormente apresentados, foram analisadas as variações dos valores de potencial de pico, porém estes não apresentaram variações aparentes, para nenhum dos derivados da biomassa, conforme apresentado na Figura 35.

Resultados e discussão – R. Teles

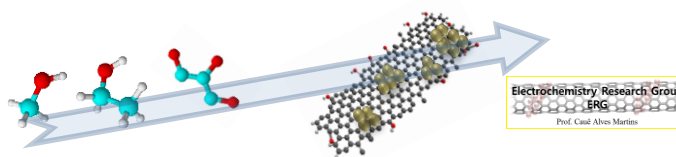
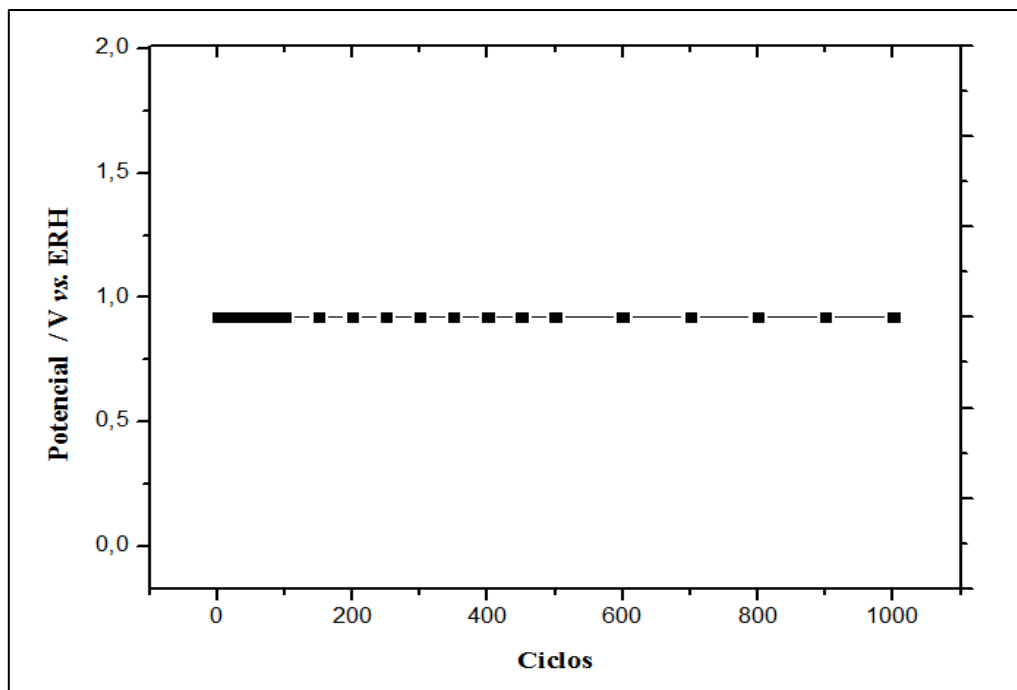


Figura 35 - Representação da variação dos valores de potencial de pico durante os testes de estabilidade.

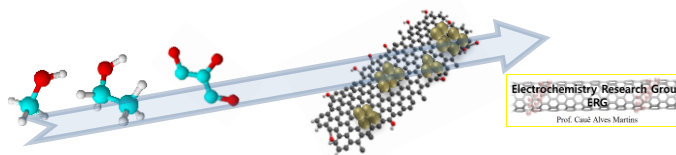


Fonte: O autor.

Além disso, cálculos teóricos indicam fraca interação entre NPs metálicas e superfícies planas, sugerindo que Pt suportada sobre grafenos apresentem banda d mais disponível, o que o tornaria mais reativo que Pt imobilizada sobre carbono amorfo. Esta previsão teórica somada aos demais trabalhos reportados na literatura [55,89,92] sugerem que Pt/GNRs seja altamente catalítico para eletro-oxidação de derivados de biomassa. Mas Pt/GNRs são realmente eficazes para eletro-oxidação de derivados de biomassa? Comparando a atividade da Pt/C com as Pt/GNRs, a melhoria só ocorre para MeOH em potenciais mais elevados do que 0,7 V, condição esta de baixa relevância para células a combustível. Além disso, EtOH e GIOH não demonstraram qualquer melhoria líquida na atividade.

A baixa atividade de Pt/GNRs em EtOH e GIOH em meio ácido parece ter sido causada pela penetração limitada do combustível para dentro das estruturas das nanofitas, causada pela rede sp², bem como a presença de algumas fitas envelopadas, tornando algumas NPs de Pt inativas. Em geral, a estabilidade das NPs de Pt/GNRs em longos

Resultados e discussão – R. Teles



períodos de operação é melhorada em comparação com a da Pt/C. Nanofitas auxiliam as NPs de Pt na manutenção da atividade durante vários ciclos de operação, evitando a corrosão do suporte e perda de área superficial eletroquimicamente ativa. Por outro lado, a atividade catalítica parece não ser relevantemente melhorada.

Portanto, o uso de catalisadores metálicos e multimetálicos à base de Pt imobilizado sobre nanofitas pode ser alternativa potencial para melhorar a eletroatividade, mantendo a elevada estabilidade eletroquímica do ânodo. Dessa forma, NPs metálicas imobilizadas sobre GNRs são promissores catalisadores a serem empregados em DAFC, independentemente do álcool utilizado.

5. CONCLUSÕES

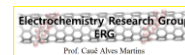
O material formado pela deposição de NPs de Pt sobre nanofitas de grafeno (Pt/GNRs) foi sintetizado com sucesso, através do método de co-redução, usando como agente redutor NaBH_4 e agente estabilizante poliacrilato ácido de sódio. O tamanho médio das NPs de Pt ficou em torno de $5,00 \pm 0,9$ nm, dispersas sobre nanofitas de $17,40 \pm 3,9$ nm de largura, em média. As NPs de Pt ficaram distribuídas na forma de pequenos aglomerados sobre as nanofitas.

Comparando a eletroatividade do material sintetizado em relação ao comercial (Pt/C), descobriu-se que tanto o processo de eletro-oxidação de etanol como glicerol, não apresentaram melhorias significativas. Apenas metanol apresentou melhorias, no entanto, isso acontece apenas quando altos potenciais são aplicados. Desta maneira, mostramos estatisticamente que o material Pt/GNRs não apresenta melhora significativa na atividade eletroquímica para o processo de eletro-oxidação de álcoois derivados da biomassa, tais como metanol, etanol e glicerol em meio ácido.

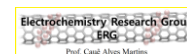
Por outro lado, a utilização de nanofitas de grafeno como suporte leva a uma acentuada melhora na capacidade em manter a resposta eletroquímica, bem como a estabilidade, apresentando uma menor redução de área superficial eletroquimicamente ativa, mesmo considerando ambientes reacionais agressivos, como o caso da eletro-oxidação de álcoois derivados da biomassa em meio ácido. Adicionalmente, verificamos que a estabilidade eletroquímica de um catalisador depende da natureza da reação em superfície. A eletro-oxidação de metanol em meio ácido compreende o ambiente eletroquímico que mais contribui para a queda de estabilidade dos catalisadores.

Sendo assim, propomos a utilização das nanofitas de grafeno como suporte para NPs de catalisadores multimetálicos, onde a característica de alta estabilidade do suporte se uniria a característica de melhor eletroatividade do catalisador multimetálico.

O trabalho mostrou que em termos de densidade de corrente, os resultados experimentais de voltametria e cronoamperometria indicam que metanol é o melhor combustível para alimentar DAFC. A eficiência de uma célula a combustível alimentada por etanol fica dependente da melhoria no desempenho de catalisadores multimetálicos.

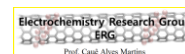
Conclusões – R. Teles

Apesar de ainda ser difícil avaliar o uso de glicerol como combustível, a possibilidade de produzir compostos de alto valor agregado concomitantemente com a geração de energia, através do uso de catalisadores adequados, aumenta o nível de interesse neste álcool.



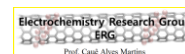
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciência Cultura**, v. 60, n.3, p. 20-29. 2008.
- [2] KOH, M. Y.; GHAZI, T. I. M. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2240–2251, 2011.
- [3] SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4732– 4745, 2011.
- [4] BRANDÃO, A. **cana-de-açúcar, Álcool e açúcar na história e no desenvolvimento social do Brasil: Séc. 16-20**. Brasília, Ed. Horizonte INL, 269p. 1984 223-239p.
- [5] PAMPLONA, C. **Proálcool: Impacto em termos técnico-econômicos e sociais do programa no Brasil**. Piracicaba: setor de comunicação Planalsucar, 93 p. 1984.
- [6] ROTSTEIN, J. **Conspiração contra o álcool**. Rio de Janeiro. Editora José Olympio. 1985. 188 p.
- [7] PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Rede Baiana de Biocombustíveis, Salvador- BA, 2003.
- [8] HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília, DF: Câmara dos Deputados, 2004. 189 p. (Cadernos de Altos Estudos, 1).
- [9] RAMOS, L.P.; WILHELM, H.M. Current status of biodiesel development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 807-820, 2005.
- [10] RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELMEN, H. M. Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n.31, pp. 26-37, 2003.
- [11] COELHO S. T. **Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa: um modelo para o Estado de São Paulo**. 1999. 278 f. Tese (Doutorado) - Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [12] COSTA, R. Glicerina: o tamanho do problema. **Biodieselbr**, v.1, n.3. Paraná, 16-20, 2008.



- [13] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF FOSSIL ENERGY. National Energy Technology Laboratory. **Fuel cell Handbook**. 7. Ed. Morgantown, West Virginia. 2004.
- [14] VILLULAS, H.; M., TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- [15] Volumes dos Seminários bienais: **Fuel Cell Seminars**; Por exemplo: Proc. Fuel Cell Seminar Orlando, Florida, USA, 1996; Courtesy Associates Inc.; Washington DC, EUA, 1996.
- [16] Volumes da: **Electrochemical Society**: Proceedings of the Carbonate Fuel Cells Technology.
- [17] HALL, D. O.; ROSILLO-CALLE, F.; WILLIAMS, R. H.; WOODS, J. Biomass for energy: supply prospects. In: JOHANSSON, B. J. et al. (Ed.) **Renewables for fuels and electricity**. Washington, DC : Island Press, 1993. chapter.14.
- [18] SOMERVILL, C.; **Energy from Biomass**. Workshop presentation for the InterAcademy Council study report, Lighting the Way: Toward a Sustainable Energy Future, 2005, IAC, Amsterdam.
- [19] MACEDO, I. C.; 2005. **Biomass as a Source of Energy**. Unpublished paper commissioned for the InterAcademy Council study report, Lighting the Way: Toward a Sustainable Energy Future, 2005, IAC, Amsterdam.
- [20] MACEDO, I. C. **O Ciclo da Cana-de-Açúcar e reduções adicionais nas emissões de CO₂ através do uso como combustível da palha da Cana**. Piracicaba-SP: Centro de Tecnologia Copersucar, 2000. 9f.
- [21] AXAOPOULOS, P. E.; PANAGAKIS, P. Energy end economic analysis of biogas heated livestock buildings. **Biomass and Bioenergy**, [Amsterdam] v. 24, n. 3, p. 239-248, 2003.
- [22] SAITO, M.; TAKEUCHI, M.; FUJITANI, T.; TOYIR, J.; LUO, S. C.; WU, J. G.; MABUSE, H.; USHIKOSHI, K.; MORI, K.; WATANABE, T. Advances in joint research between NIRE and RITE for developing a novel technology for methanol synthesis from CO₂ and H₂. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 14, 2000.

- [23] CHUNG, D. Y.; KIM, H.; CHUNG, Y.; LEE, M. J.; YOO, S. J.; BOKARE, A. D.; CHOI, W.; SUNG, Y. Inhibition of CO poisoning on Pt catalyst coupled with the reduction of toxic hexavalent chromium in a dual-functional fuel cell. **Nature Scientific Reports**, v. 4, Article Number: 7450, 2014.
- [24] ZHAO, X.; YIN, M.; MA, L.; LIANG, L.; LIU, C.; LIAO, J.; LUC, T.; XING, W. Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 2736-2753, 2011.
- [25] ROSSMEISL, J.; FERRIN, P.; TRITSARIS, G. A.; NILEKAR, A. U.; KOH, S.; BAE, S. E.; BRANKOVIC, S. R.; STRASSERE, P.; MAVRIKAKISA, M. Bifunctional anode catalysts for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8335-8342, 2012.
- [26] MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4549-4553, 2011.
- [27] FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, M.E.; CAMARA, G.A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 180-187, 2012.
- [28] LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 4331–4338, 2010.
- [29] GOLDEMBERG, J. Ethanol for a sustainable energy future. **Science**, v. 315, p. 808-810, 2007.
- [30] CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technology**, v.98, p.2415-2457, 2007.
- [31] CARVALHO, E. **Formulação de uma estratégia para garantir o aumento da produção**. In: Seminário “Uma estratégia para o etanol brasileiro”. Rio de Janeiro: Casa do Brasil, nov. 2006.
- [32] CARVALHO A. M., SILVEIRA J. L. "P&D108 – **Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol**", Projeto Cemig/Aneel Ciclo 2002/2003.
- [33] ALMEIDA T.S.; PALMA L.M.; LEONELLO P.H.; MORAIS C.; KOKOH K.B.; DE ANDRADE A.R. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol



fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **Journal of Power Sources**, v.215, p.53-62, 2012.

[34] STEVANOVIĆ S.; TRIPKOVIĆ D.; ROGAN J.; POPOVIĆ K.; LOVIĆ J.; TRIPKOVIĆ A.; JOVANOVIĆ V. M. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation. **Journal Solid State Electrochemistry**. v. 10, p. 3147-3157, 2012.

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

[36] UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceriquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 106-116, 2013.

[36] ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol**, 2001, Vol A 12, p. 477-489.

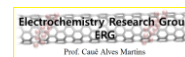
[37] CENTRO BRASILEIRO DE REFERÊNCIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS – CERBIO, **O biodiesel**, Publicação da Divisão de Biocombustíveis – DBIO, Ano II, Ed. 12, Maio, 2015.

[38] ROSSI D.M.; COSTA J. B.; SOUZA E. A.; PERALBA M. C. R.; AYUB M. A. Z. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3 propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. **Renewable Energy**. v. 39, p. 223-27, 2012.

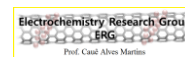
[39] MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; ARENILLAS, A.; CAMARA, G. A. Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium Nanoparticles in Electrochemical Environment. **Electrocatalysis**. v. 5, p. 204-212, 2014.

[40] CHENG, J.; ZHANG, H.; MA, H.; ZHONG, H.; ZOU, Y. Study of carbon-supported IrO₂ and RuO₂ for use in the hydrogen evolution reaction in a solid polymer electrolyte electrolyzer. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 1855–1861, 2010.

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

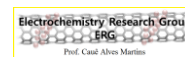


- [42] BOSSEL, U. **The birth of the cell, 1835-1845**: including the first publication of the complete correspondence from 1839 to 1845 between Christian Friedrich Schönbein, discoverer of the fuel cell effect, and William Robert Grove, inventor of the fuel cell. 7th ed. Oberrohrdorf: European Fuel Cell Forum, 2000. 1v.
- [43] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells – fundamentals and applications. **Fuel Cells**, v. 1, p. 5-39, 2001.
- [44] FERNÁNDEZ P.S.; FERREIRA D.S.; MARTINS C.A.; H.E. TROIANI, G.A. CAMARA, MARTINS M.E. Platinum nanoparticles produced by EG/PVP method: The effect of cleaning on the electro-oxidation of glycerol. **Electrochimica Acta**. v. 98, p. 25-31, 2013.
- [45] GROLLEAU C.; COUTANCEAU F.; PIERRE F.; LÉGER J. M. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. **Electrochimica Acta**. v. 53, p. 7157-7165, 2008.
- [46] MARTINS C. A.; FERNÁNDEZ P. S.; LIMA F.; TROIANI H. E.; MARTINS M. E.; ARENILLAS A.; MAIA G.; CAMARA G. A. Remarkable electrochemical stability of one-step synthesized Pd nanoparticles supported on graphene and multi-walled carbon nanotubes. **Nano Energy**. v. 9, p. 142-151, 2014.
- [47] WANG Y. J.; WILKINSON D. P.; ZHANG J. Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts. **Chemical Reviews**. v. 111, p. 7625-7651, 2011.
- [48] MA J.; HABRIOUX A.; ALONSO-VALENTE N. The Effect of Substrates at Cathodes in Low-temperature Fuel Cells. **ChemElectroChem**. v. 1, p. 37-46, 2014.
- [49] MATHIAS, M.; MAKHARIA, R.; GASTEIGER, H.; CONLEY, J.; FULLER, T.; GITTLEMAN, C.; KOCHA, S.; MILLER, D.; MITTESTEADT, C.; XIE, T.; YAN, S.; YU, P. Two fuel cell cars in every garage. **Electrochemical Society Interface**. v. 14, p. 24-35, 2005.
- [50] SU D. S.; PERATHONER S.; CENTI G. Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. **Chemical Reviews**. v. 113, p. 5782-5816, 2013.
- [51] MACHADO B. F.; SERP P. Graphene-based materials for catalysis. **Catalysis Science & Technology**. v. 2, p. 55-75, 2012.



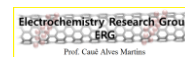
- [52] KOSYNKIN D. V.; HIGGINBOTHAM A. L.; SINITSKII A.; LOMEDA J. R.; DIMIEV A.; PRICE B. K.; TOUR J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**. v. 458, p. 872-876, 2009.
- [53] HUMMERS Jr W. S.; OFFEMAN R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of American Chemical Society**. v. 80, p. 1339, 1958.
- [54] JAMES D. K.; TOUR J. M. Graphene: Powder, Flakes, Ribbons, and Sheets, **Accounts of Chemical Research**. v. 46, p. 2307–2318, 2013.
- [55] WANG C.; LI H.; ZHAO J.; ZHU Y.; YUAN W. Z.; ZHANG Y. Graphene nanoribbons as a novel support material for high performance fuel cell electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 13230-13237, 2013.
- [56] EGERTON, R. F., Physical principles of electron microscopy. Nova York: **Springer**, 2008.
- [57] PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf Acesso em: 04 de fevereiro de 2016.
- [58] DING, Y. **Fundamental Theory of Transmission Electronic Microscopy**. Disponível em: <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/tem.html>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2016.
- [59] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. Chapter 3. 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-0-3876501-3>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2016.
- [60] CORBARI, L.; CAMBON-BONAVITA, C. M.-A.; LONG, G. J.; GRANGJEAN, F.; ZBINDEN, M.; GAILL, F.; COMPERE, P. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. **Biogeosciences**. p. 1295–1310, 2008.
- [61] WILLIAMS, D. B.; BARRY, C. C. **Transmission electron microscopy**. **Plenum Press**. New York and London. 1ª ed. cap. 32, 1996.

- [62] BARAŃSKA, H.; LABUDZIŃSKA, A.; TERPIŃSKI, J.; **Laser Raman Spectroscopy: Analytical Applications**, 1a ed., Ellis Horwood Limited: Chichester, 1987.
- [63] RAO A. M.; EKLUND P.C.; BANDOW S.; THESS A.; SMALLEY R. E.; Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. **Nature**. v. 388, p. 257, 1997.
- [64] FANTINI C.; JORIO A.; SOUZA M.; STRANO M. S.; DRESSELHAUS M.S.; PIMENTA M.A. Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects. **Physical Review Letters**. v. 93, p. 147406, 2004.
- [65] MCGUIRE K.; GOTHARD N.; GAI P. L.; DRESSELHAUS M.S.; SUMANASEKERA G.; RAO A.M. Synthesis and Raman characterization of boron doped single walled carbon nanotubes, **Carbon** v. 43, p. 219-227, 2005.
- [66] DAS A.; PISANA S.; CHARKRABORTY B.; PISCANEC S; SAHA S. K.; WAGHMARE U. V.; NOVOSELOV K. S; KRISHNAMURTHY H. R.; GEIM A. K.; FERRARI A. C.; SOOD A. C. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. **Nature Nanotech**. v. 3, p. 210, 2008.
- [67] MYERS A. L.; **Thermodynamics of Adsorption**. Pertenciente a la publicación Chemical Thermodynamics for Industry. Letcher: TM, 2004, 21, 242-253.
- [68] RUTHVEN D. M.; **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York: JETS, 1984, 7, 50-56.
- [69] MYERS A. L.; MONSON P. A.; Adsorption in porous materials at high pressure: theory and experimente. **Langmuir**. v. 18, p. 10261–10273, 2002.
- [70] BRUNAUER S.; EMMETT P. H.; TELLER E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**. v. 60, p. 309–319, 1938.
- [71] DUBININ M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. **Chemical Reviews**. v. 60, p. 235–241, 1960.



Referências – R. Teles

- [72] BRUNAUER S.; DEMING L. S.; DEMING W. E.; TELLER E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**. v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- [73] SKOOG D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, 836p.
- [74] HARRIS D. C. **Análise Química Quantitativa**; 7ª ed, Rio de Janeiro: LTC, 2008, 886p.
- [75] MENDHAM J.; DENNEY R. C.; BARNES J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel – Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed. São Paulo: LTC, 2002, 462p.
- [76] PERKAMPUS H. H. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**, Springer Lab Manuals. Berlin, 1992.
- [77] LOBINSKI R.; MARCZENKO Z.; Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. v. 23, p. 55-111, 1992.
- [78] AIRD F. **Bosch Fuel Injection Systems**. First Edition. HPBooks, 2001.
- [79] KAKADE B. A.; PILLAI V K. Tuning the Wetting Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes by Surface Functionalization. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 112, p. 3183-3186, 2008.
- [80] JEONG H.; LEE Y. P.; LAHAYE R. J. W. E.; PARK M.; AN K. H.; KIM I. J.; YANG C.; PARK C. Y.; RUOFF R. S.; LEE Y. H. Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides. **Journal of the American Chemical Society**. v. 130, p. 1362-1366, 2008.
- [81] LIMA F.; MAIA G. Oxidized/reduced graphene nanoribbons facilitate charge transfer to the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple and towards oxygen reduction. **Nanoscale**. v. 7, p. 6193-6207, 2015.
- [82] KOVTYUKHOVA N. I.; OLLIVIER P. J.; MARTIN B. R.; MALLOUK T. E.; CHIZHIK S. A.; BUZANEVA E. V.; GORCHINSKIY A. D. Layer-by-Layer Assembly



of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Journal of Materials Chemistry**. v. 11, p. 771-778, 1999.

[83] MURTHY A.; MANTHIRAM A. Application of Derivative Voltammetry in the Analysis of Methanol Oxidation Reaction, **Journal of Physical Chemistry**. v. 116, p. 3827-3832, 2012.

[84] LEE C.; YANG W.; PARR R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**. v. 37, p. 785, 1988.

[85] MACHADO B. F.; MARCHIONNI A.; BACSA R. R.; BELLINI M.; BEAUSOLEIL J.; OBERHAUSER W.; VIZZA F.; SERP P. Synergistic effect between few layer graphene and carbon nanotube supports for palladium catalyzing electrochemical oxidation of alcohols. **Journal of Energy**. v. 22, p. 269-304, 2013.

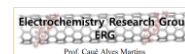
[86] MOON I.K.; LEE J.; RUOFF R.S.; LEE H. Highly qualified reduced graphene oxides: the best chemical reduction. **Nature Communications**. 1, 1–6, 2010.

[87] ZHOU Y. G.; CHEN J. J.; WANG F. B.; SHENG Z. H.; XIA X. H. A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nano-particles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Nature Communications**. 46, 5951-5953, 2010.

[88] ZHOU L. N.; ZHANG X. T.; SHEN W. J.; SUN S. G.; LI Y. J. Monolayer of close-packed Pt nanocrystals on a reduced graphene oxide (RGO) nanosheet and its enhanced catalytic performance towards methanol electrooxidation. **Royal Society of Chemistry Adv**. v. 5, p. 46017-46025, 2015.

[89] CHEN D. J.; ZHANG Q. L.; FENG J. X.; JU K. J.; WANG A. J.; WEI J.; FENG J. J.; One-pot wet-chemical co-reduction synthesis of bimetallic gold–platinum nanochains supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity. **Journal of Power Sources**. v. 287, p. 363–369, 2015.

[90] ZADICK A.; DUBAU L.; SERGENT N.; BERTHOMÉ G.; CHATENET M. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium. **ACS Catalysis**. v.5, p. 4819-4824, 2015.



Referências – R. Teles

- [91] NIKKUNI F. R.; TICIANELLI E. A.; DUBAU L.; CHATENET M. Identical-Location Transmission Electron Microscopy Study of Pt/C and Pt–Co/C Nanostructured Electrocatalyst Aging: Effects of Morphological and Compositional Changes on the Oxygen Reduction Reaction Activity. **Electrocatalysis**. v.4, p. 104-116, 2013.
- [92] JIN C.; ZHU J.; DONG R.; HUO Q. Improved activity and different performances of reduced graphene oxide-supported Pt nanoparticles modified with a small amount of Au in the electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. **Electrochimica Acta**. v. 190, p. 829-834, 2016.
- [93] KIM H. J.; CHOI S. M.; SEO M. H.; GREEN S.; HUBER G. W.; KIM W. B.; Efficient electrooxidation of biomass-derived glycerol over a graphene-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochemistry Communications**. v.13, p. 890-893, 2011.
- [94] GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**. v. 301, p. 154–161, 2013.
- [95] MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Ethanol vs. glycerol: Understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO₂ on Pt nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.717–718. p. 231–236, 2014.
- [96] FERREIRA JR, R. S.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 697. p. 15–20, 2013.