



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

**“PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE ALTO VALOR AGREGADO A
PARTIR DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL POR VIAS
ELETROQUÍMICAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE Pt/C
DECORADAS COM Ru”**

Leticia Machado Alencar

Dourados-MS
2018

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

**“Produção de compostos de alto valor agregado a partir da eletro-oxidação de glicerol
por vias eletroquímicas utilizando nanopartículas de Pt/C decoradas com Ru”**

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.

Leticia Machado Alencar

Pós-graduanda

Cauê Alves Martins

Orientador

Dourados - MS
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A368p Alencar, Leticia Machado

Produção de compostos de alto valor agregado a partir da eletro-oxidação de glicerol por vias eletroquímicas utilizando nanopartículas de Pt/C decoradas com Ru / Leticia Machado Alencar -- Dourados: UFGD, 2018.

60f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Cauê Alves Martins

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

Inclui bibliografia

1. Eletrólise de glicerol. 2. Catalisadores nanoparticulados. 3. Pt decorada com Ru. 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: "Produção de Compostos de Alto Valor Agregado a Partir da Eletro-oxidação de Glicerol por Vias Eletroquímicas Utilizando Nanopartículas de Pt/C Decoradas com Ru", de autoria de Leticia Machado Alencar, 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. Victor Hugo Rodrigues de Souza
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Pablo Sebastián Fernández
Membro Examinador (Unicamp)

Dourados/MS, 27 de fevereiro de 2018.

Este trabalho é dedicado às pessoas que estiveram ao meu lado ao longo de toda vida: meus pais Roseli e Luiz. Também dedico ao meu namorado Eduardo, que não mediu esforços para me dar apoio.

AGRADECIMENTOS

O caminho percorrido não foi fácil e nem será fácil, mas foi e será gratificante. Agradeço primeiramente a Deus, pois Ele é o centro de tudo e para tudo em minha vida e secundamente agradeço ao meu orientador Cauê Alves Martins pela orientação, apoio, confiança, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho. Quero expressar o meu reconhecimento e admiração pela sua competência profissional e minha gratidão pela sua paciência e por ser um profissional extremamente qualificado.

Agradeço a minha mãe Roseli de Oliveira Machado, heroína que me deu apoio, amor e incentivo nas horas difíceis de desânimo e cansaço. Ao meu pai Luiz Rosa de Alencar, que me fortaleceu e não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Ao meu namorado, melhor amigo e companheiro de todas as horas, Eduardo Arnhold, pelo carinho e compreensão.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa ERG (*Electrochemistry Research Group*), aos companheiros de laboratório LME (Laboratório de Materiais Aplicados em Eletroquímica) e em especial aos amigos de pós-graduação Katia Emiko Guima Menezes e Leonardo Amaral Lopes da Silva pelo apoio nas horas de desespero e auxílio direto e indireto ao trabalho desenvolvido.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFGD quero deixar uma palavra de agradecimento por todo ambiente inspirador e pela oportunidade de concluir o mestrado.

Agradeço também a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFC – Célula a combustível alcalina (do inglês, *Alcaline Fuel Cell*)

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico (do inglês, *Phosphoric Acid Fuel Cell*)

MCFC - Célula a combustível de carbonato fundido (do inglês, *Molten Carbonate Fuel Cell*)

SOFC - Célula a combustível de óxido sólido (do inglês, *Solid Oxide Fuel Cell*)

PEMFC - Célula a combustível de eletrólito polimérico (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

NPs – Nanopartículas

MWCNTs – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*)

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *HPLC - High-Performance Liquid Chromatography*)

REOG – Reação de eletro-oxidação de glicerol

θ – Grau de recobrimento

ERH – Eletrodo reversível de hidrogênio

BIA – Análise por injeção em batelada (do inglês, *Batch Injection Analysis*)

ECSA – área superficial eletroquimicamente ativa (do inglês, *Electrochemically Active Surface Area*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Volume, velocidade de injeção e concentração dos precursores metálicos para decorar NPs de Pt/C com diferentes graus de recobrimento (θ). Utilizamos Sb_2O_3 e SnCl_2 solubilizados em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	29
Tabela 3.1 Volume, velocidade de injeção e concentração de RuCl_2 para decorar Pt/C com diferentes θ_{Ru} . As soluções foram diluídas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,084 \text{ V}$ foi o potencial aplicado em todos os casos.....	36
Tabela 4.1 Dados de linearidade dos padrões orgânicos.....	52

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** Esquema ilustrativo do sistema para o controle rápido de decoração de NPs metálicas em um ambiente eletroquímico. Todo o sistema é composto por uma micropipeta eletrônica e uma célula eletroquímica cilíndrica (esquerda). A decoração acontece quando o precursor metálico em meio eletrolítico é injetado nas NPs de Pt/C (direita).....26
- Figura 2.2** Aplicando o sistema para decoração rápida e controlada de NPs com configuração *wall-jet*. A resposta da carga de redução de PtO devido à deposição de Pt no eletrodo de carbono vítreo limpo para diferentes (A) volumes de $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ HPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, cujos perfis ilustrativos em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ entre 0,05 e 1,45 V (vs. ERH) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ são mostrados em (B); (C) resposta em termos de carga de redução de PtO devido a diferentes taxas de fluxo de $\text{HPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ sobre o carbono vítreo. Decoração hidrodinâmica de NPs de Pt/C (imagem de MET em D) eletrodo de carbono vítreo modificado com diferentes θ_M , onde M= Sb (E) e Sn (F). Os parâmetros para produzir NPs de Sb/Pt/C e Sn/Pt/C são apresentados na Tabela 2.1.....28
- Figura 3.1** Perfil eletroquímico de Pt/C (E-TEK 40%) em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ entre 0,05 e 0,8 V a $0,05 \text{ Vs}^{-1}$34
- Figura 3.2** Varredura linear na região de desorção de hidrogênio de Pt/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ após sucessivas adições de RuCl_2 diluído durante dez ciclos. Cada adição corresponde a $10 \mu\text{L}$ de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e todos os experimentos foram realizados a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a 25°C 35
- Figura 3.3** Extrapolação linear das correntes de pico a 0,12, 0,18 e 0,22 V obtidos da região de desorção de hidrogênio para adições sucessivas de RuCl_2 diluído e suas respectivas inclinações. 35
- Figura 3.4** Voltametrias cíclicas obtidas em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,05 e 0,8 V para Pt/C decorados com diferentes θ_{Ru} pelo método *wall-jet*. (A) Pt/C sem recobrimento. (B, C, D, E, F) Pt/C sem recobrimento em preto e θ_{Ru} 0,08, 0,16, 0,42, 0,51, 0,81 em vermelho, respectivamente. 37
- Figura 3.5** Voltamogramas cíclicos de Pt/C a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Entre 0,05 e 0,8 V (vermelho) e 0,05 e 1,0 V em presença de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Glicerol (preto)..... 38
- Figura 3.6** Voltamogramas cíclicos em diferentes catalisadores (A) Pt/C, (B) $\theta_{\text{Ru}} = 0,08$, (C) $\theta_{\text{Ru}} = 0,16$, (D) $\theta_{\text{Ru}} = 0,42$, (E) $\theta_{\text{Ru}} = 0,51$ e (F) $\theta_{\text{Ru}} = 0,73$. Em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ entre 0,05 e 0,8 V (preto) e 0,05 e 1,0 V em presença de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Glicerol (vermelho)..... 39

Figura 3.7 Varredura no sentido positivo obtido a partir do quinto voltamograma cíclico de 0,2 mol L ⁻¹ GIOH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 1,0 V para Pt/C com θ_{Ru} diferentes. As densidades de corrente foram compensadas pela corrente capacitiva para fornecer densidade de corrente faradaica.	41
Figura 3.8 Relação entre a área de adsorção de glicerol com o aumento do recobrimento das NPs Pt/C com Ru. Resultado obtido a partir do quinto voltamograma cíclico de 0,2 mol L ⁻¹ GIOH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 1,0 V.....	41
Figura 3.9 (A) Características dos potenciais de início em função do grau de recobrimento de Ru obtido a partir de voltamogramas cíclicos em 0,2 mol L ⁻¹ GIOH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . (B) Desvio padrão entre os potenciais de início para os diferentes θ_{Ru} , θ_{Ru} baixos = 0,08 e 0,16, θ_{Ru} intermediários = 0,42 e 0,51 e θ_{Ru} altos = 0,60 e 0,73.....	42
Figura 3.10 Cronoamperogramas registrados a 0,5 V em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + 0,2 mol L ⁻¹ de glicerol durante 1800s, para Pt/C com diferentes θ_{Ru}	43
Figura 3.11 Desvio padrão entre os cronoamperogramas registrados a 0,5 V em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + 0,2 mol L ⁻¹ de glicerol durante 1800s, com diferentes θ_{Ru} , θ_{Ru} baixos = 0,08 e 0,10, θ_{Ru} intermediários = 0,51 e 0,60 e θ_{Ru} altos = 0,73 e 0,81.....	43
Figura 3.12 Densidades de corrente normalizadas a 0,8 V por 100 sucessivos voltamogramas cíclicos para diferentes graus de recobrimento de Ru. Medidas realizadas a 0,05 V s ⁻¹ entre 0,05 e 0,8 V em 0,2 mol L ⁻¹ + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	44
Figura 3.13 (A) Perda de densidade de corrente a 0,8 V durante 100 sucessivos voltamogramas cíclicos entre 0,05 e 0,8 V em 0,2 mol L ⁻¹ GIOH + 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 0,05 V s ⁻¹ . (B) Variação na área superficial eletroquimicamente ativa para os 100 sucessivos voltamogramas cíclicos para os diferentes catalisadores Pt/C decorados com Ru.....	45
Figura 4.1 Esquema de um eletrolisador de vidro do tipo-H.	49
Figura 4.2 Cromatogramas ilustrativos dos padrões em concentração 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em 100% de 5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 75°C.	51
Figura 4.3 (A) Cromatogramas de uma mistura de padrões de ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido glicóxico, gliceraldeído, ácido fórmico e dihidroxiacetona nas concentrações de 1x10 ⁻⁵ a 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ . (B) Curva de calibração de todos os padrões.	52
Figura 4.4 (A) Cromatogramas das eletrólises de glicerol sobre (A) Pt, (B) θ_{Ru} = 0,18 e (C) θ_{Ru} = 0,49.....	53
Figura 4.5 Caminhos sugeridos para a reação de eletro-oxidação de glicerol. Adaptado de [5].	54

RESUMO

A crescente demanda energética deu início a muitas pesquisas referentes às tecnologias de conversão de energia que resultem no mínimo impacto ambiental possível. Dentre essas tecnologias estudadas estão as células a combustível, para as quais os derivados da biomassa aparecem como promissores combustíveis para alimentação do ânodo. Muitas pesquisas mostram o glicerol como um forte candidato a combustível para as células a combustível, visto que sua oxidação completa produz 14 elétrons e é gerado em larga escala como subproduto da produção do biodiesel. O grande desafio é sintetizar catalisadores que possam oxidar a molécula por completo, devido à quebra das ligações C-C ser complexa, acarretando muitas vezes na formação de produtos da oxidação parcial do glicerol, fato este que diminui a eficiência do dispositivo. No entanto, este obstáculo, representa uma oportunidade para a utilização concomitante de glicerol como combustível e para gerar compostos orgânicos com alto valor agregado. Porém, para obter a seletividade dos compostos formados é necessário o controle do ambiente eletroquímico além de conhecer a natureza do catalisador utilizado. Muito esforço tem sido gasto para desenvolver catalisadores multimetálicos na tentativa de aprimorar as propriedades electrocatalíticas e de sensibilidade. Neste contexto desenvolvemos uma nova estratégia para decorar nanopartículas com ad-átomos, sendo um método rápido, econômico e preciso através do uso de uma célula em configuração *wall-jet* acoplado a uma micropipeta eletrônica. Utilizando o método desenvolvido, produzimos catalisadores de Ru/Pt/C com diferentes graus de recobrimento. Foi investigada a atividade catalítica e a seletividade frente à reação de eletro-oxidação de glicerol. Através de medidas eletroquímicas identificamos que nanopartículas de Ru/Pt/C com grau de recobrimento intermediário apresentam estabilidade elevada, baixa perda de recobrimento, elevada densidade de corrente e baixo potencial de início da reação. Adicionalmente, a análise dos produtos da eletro-oxidação de glicerol por cromatografia líquida de alta eficiência mostrou que o catalisador pode produzir gliceraldeído, ácido glicólico, ácido fórmico, dihidroxiacetona, ácido mesoxálico e ácido hidroxipirúvico. Dessa forma, concluímos que recobrimentos intermediários de Ru sobre Pt/C facilita a reação de eletro-oxidação de glicerol, mas não apresenta seletividade por via reacional específica.

Palavras-chave: Eletrólise de glicerol; Catalisadores nanoparticulados; Pt decorada com Ru.

ABSTRACT

The growing energy demand has initiated many researches on energy conversion technologies that result in the least possible environmental impact. Among these technologies studied are the fuel cells, for which the biomass derivatives appear as promising fuels for anode feed. Many researches show glycerol as a strong candidate as a fuel for fuel cells, since its complete oxidation produces 14 electrons and is generated on a large scale as a by-product of biodiesel production. The great challenge is to synthesize catalysts that can oxidize the molecule completely, since the limited cleavage of the C-C bonds leads to the formation of glycerol partial oxidation products, which decreases the efficiency of the device. However, this obstacle represents an opportunity for the concomitant use of glycerol as fuel and to generate organic compounds with high added value. To obtain selectivity in the glycerol electrooxidation reaction, it is necessary to control the electrochemical environment and to know the characteristics of the catalyst. Much effort has been spent to develop multimetallic catalysts in order to improve the electrocatalytic and selectivity properties. In this context, we developed a new strategy to decorate nanoparticles with ad-atoms based on a cell in wall-jet configuration coupled to an electronic micropipette which is fast, economical and accurate. Using the developed method, we produced Ru/Pt/C catalysts with different coverage degrees. The catalytic activity and the selectivity of the glycerol electro-oxidation reaction were investigated. By using electrochemical measurements, we have determined that Ru/Pt/C nanoparticles with intermediate coverage degrees present high stability, high current density and low onset potential. Additionally, the analysis of glycerol electrooxidation products by high performance liquid chromatography showed that the catalyst can produce glyceraldehyde, glycolic acid, formic acid, dihydroxyacetone, mesoxalic acid and hydroxypyruvic acid. Thus, we concluded that intermediate Ru coverage degrees facilitate the glycerol electrooxidation reaction, but the selectivity seems not affected.

Keywords: Glycerol electrolysis; Nanoparticulate catalysts; Pt decorated with Ru.

SUMÁRIO

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
OBJETIVOS	22
2. DECORAÇÃO RÁPIDA E CONTROLADA DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS USANDO A CONFIGURAÇÃO <i>WALL-JET</i>	23
RESUMO.....	24
2.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
2.3. CONCLUSÃO.....	30
3. O PAPEL DO GRAU DE RECOBRIMENTO DE Ru SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Pt/C FRENTE À ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL	31
RESUMO.....	32
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.3. CONCLUSÃO.....	46
4. O IMPACTO DO GRAU DE RECOBRIMENTO DE RU SOBRE Pt/C NA ELETRÓLISE DE GLICEROL	47
RESUMO.....	48
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.3. CONCLUSÃO.....	55
5. REFERÊNCIAS	56

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Primeiro capítulo: Introdução que relata a busca por fontes energéticas renováveis, no qual as células a combustíveis aparecem como uma alternativa energética. Ainda apresentamos o uso potencial de glicerol como combustível e substrato para eletrossíntese. Adicionalmente, fizemos um relato a respeito do estado da arte com relação ao uso de catalisadores de PtRu aplicados à ciência e tecnologia eletroquímica do glicerol.

Segundo capítulo: Apresentação do artigo publicado: Alencar, L. M.; Caneppele, G. L.; Martins, Cauê A. Fast and controlled decorating of metallic nanoparticles using wall-jet configuration. *Electroanalysis*, v.29, p. 314-318, 2017. Este artigo reporta um novo método de decoração de nanopartículas metálicas, o qual foi utilizado em todo o trabalho.

Terceiro capítulo: Reporta a construção de catalisadores de Ru/Pt/C utilizando o método descrito no segundo capítulo e a avaliação da atividade catalítica e estabilidade desses materiais para a eletro-oxidação de glicerol.

Quarto capítulo: Apresenta a investigação inicial dos produtos da eletro-oxidação de glicerol sobre superfície de Ru/Pt/C. Identificamos e quantificamos os produtos por cromatografia líquida de alta eficiência.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a expansão populacional acarretam no aumento da demanda energética, com estimativas de crescimento de 40% do consumo final de eletricidade para o ano de 2040 [1]. Essa intensificação no aumento do consumo energético estimula uma busca por fontes renováveis de energia. Algumas das principais fontes de energias renováveis com maior desenvolvimento são a biomassa, energia solar, energia eólica, etanol e biodiesel. Fontes de energia renováveis são inexauríveis ou podem ser reabastecidas em um curto ou médio período. Uma das tecnologias de conversão de energia ambientalmente sustentável que se destaca são as Células a Combustível (CC), pois apresentam elevado rendimento com dano mínimo ao meio ambiente [2].

Células a combustível (ou do inglês, *Fuel Cells*) são sistemas eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica através da eletro-oxidação de uma grande diversidade de combustíveis associado à eletroredução de um oxidante [3]. As CCs funcionam através da oxidação do combustível de forma constante no ânodo ao mesmo tempo em que o oxigênio é reduzido no cátodo. As células a combustível apresentam várias vantagens, como: (i) fornecimento de eletricidade limpa, sem danos ao meio ambiente, (ii) possuem baixo custo de instalação, (iii) utilizam poucas partes móveis e (iv) produzem menor poluição sonora se comparado à motores de combustão interna [4].

As CCs são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado sendo os principais tipos a célula a combustível alcalina (AFC do inglês, *Alkaline Fuel Cell*), de ácido fosfórico (PAFC do inglês, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), de carbonato fundido (MCFC do inglês, *Molten Carbonate Fuel Cell*), de óxido sólido (SOFC do inglês, *Solid Oxide Fuel Cell*) e a célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). A célula disponível comercialmente é a PEMFC, esse tipo de dispositivo possui uma membrana polimérica de troca protônica separando os catalisadores (ânodo e cátodo), na qual hidrogênio é utilizado como combustível e oxigênio do ar como oxidante.

No entanto, hidrogênio não está disponível na natureza e é, portanto, usualmente obtido a partir de um dispendioso processo de eletrólise da água. Adicionalmente, a rede de distribuição desse combustível possui rígidas exigências de segurança para o armazenamento com alta periculosidade de manuseio. Esses fatores tornam a célula a combustível alimentada por H₂ menos atrativa para conversores de energia veiculares, estacionários e principalmente para dispositivos eletrônicos portáteis de baixa potência. Neste contexto, os derivados da biomassa aparecem como promissores biocombustíveis para alimentar o ânodo de células a combustível devido à alta disponibilidade. Dentre os biocombustíveis, destaca-se o glicerol, por apresentar baixa toxicidade, volatilidade e inflamabilidade, além de ser um coproduto da produção de biodiesel.

A produção de biodiesel no Brasil está em crescimento acelerado, com geração de 100 kg de glicerol para cada tonelada de biodiesel produzido, o que aumenta os riscos de descarte inadequado do álcool. Dessa forma, o uso de glicerol em células a combustível pode ser uma estratégia de interesse econômico e socioambiental para agregar valor ao combustível através da geração de energia renovável [5].

Um dos desafios para comercialização de células alimentadas por glicerol está na limitada capacidade dos catalisadores comerciais comumente utilizados a base de Pt na quebra de ligações C-C. A eletro-oxidação parcial de glicerol produz compostos e intermediários parcialmente oxidados, acarretando em diminuição do rendimento final da CC [6]. Todavia, o glicerol pode ser utilizado para geração de energia para dispositivos de baixa potência [7] e ainda pode ser utilizado como matriz para produção de diversos compostos carbonílicos com alto valor agregado [8]. A densidade de potência e a seletividade desses compostos são determinadas pelo meio reacional, potencial aplicado e principalmente pela natureza do catalisador utilizado como ânodo.

A conversão química seletiva por vias eletroquímicas também é conhecida como eletrossíntese, a qual é conduzida em sistemas eletroquímicos intitulados eletrolisadores. Diferentemente de uma célula a combustível que produz energia elétrica a partir de uma reação eletroquímica espontânea, os eletrolisadores são dispositivos que fornecem uma força eletromotriz na forma de potencial eletroquímico para condução de uma reação não espontânea. Em resumo, utilizando eletrolisadores é possível converter glicerol em outros compostos químicos através da aplicação de um potencial eletroquímico. Existem inúmeras permutações para diferentes vias de reação que conduzem para formação de diferentes produtos. Até o momento, os compostos gliceraldeído, dihidroxiacetona, ácido glicérico,

ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrônico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido glioxílico e ácido mesoxálico e o produto da oxidação completa do glicerol (CO₂) já foram identificados [8–24].

1.1. Catalisadores candidatos a ânodos de células a combustível e eletrolisadores alimentados por glicerol

Muitos trabalhos estão sendo realizados para o desenvolvimento de catalisadores multimetálicos eficientes para a eletro-oxidação de álcoois. Fernández et al. [25] mostraram que NPs de Pt são capazes de quebrar completamente a molécula de glicerol em baixos potenciais. Martins et al. [26] mostraram que a eletro-oxidação de glicerol é um processo muito complexo, que envolve etapas de adsorção, desidrogenação, adsorção dissociativa e oxidação. Dessa forma, necessita-se de catalisadores equivalentemente complexos para que a reação em superfície aconteça eficientemente. Neste contexto, catalisadores multimetálicos, contendo mais de um metal, tem potencial para conduzir a reação por vias mais eficientes e seletivas.

Kwon et al. sintetizaram NPs bimetálicas do tipo Pt-M (com M = Sb, Pd, Sn e In) através da adsorção irreversível desses metais sobre Pt para eletro-oxidação de glicerol. Através de medidas de cromatografia online, quando alíquotas são automaticamente retiradas da solução próxima à superfície do eletrodo durante o transiente de potenciais, esses autores demonstraram que Pt/C modificado com Sb irreversivelmente adsorvido se mostrou mais seletivo dentre os catalisadores estudados, capaz de transformar glicerol em dihidroxiacetona com 100% de eficiência [19].

Fashedemi et al. reportaram que NPs de FeCo@Fe@Pd suportadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs do inglês, *Multi-walled Carbon Nanotubes*) funcionalizados com –COOH e –SO₃H apresentam elevada seletividade para conversão catalítica de etileno glicol e glicerol à carbonato [27]. Maya-Cornejo et al. sugerem que eletrocatalisadores de Cu@Pd/C e Cu@Pt/C possuem grande tolerância às impurezas contidas no glicerol bruto utilizado em células a combustível nanofluídicas [28]. Zalineeva et al. estudaram a eletro-oxidação de glicerol sobre nanocubos de Pd decorados com Bi. Esses pesquisadores mostraram que o grau de recobrimento de Bi e a concentração do álcool modificam as vias e rotas seletivas de reação [17]. Em outro trabalho dirigido por Koper, foi mostrado que o uso de NPs de Pt recobertas com Bi na presença de Bi³⁺ em solução pode

conduzir a reação de eletro-oxidação de glicerol à formação de 100% de dihidroxiacetona [19].

Benipal et al. descobriram recentemente que NPs bimetálicas de PdAg facilitam a desprotonação do álcool e podem promover a oxidação intermediária do álcool, melhorando as taxas de conversão de glicerol e aumentando a potência de saída [18]. Adicionalmente, esses pesquisadores identificaram intermediários da oxidação do carbono primário, glicerato, tartronato, mesoxalato e lactato, e da oxidação do carbono secundário, glicolato e oxalato [18]. Com a técnica de deposição de camada atômica, Han et al. depositaram camadas finas de TiO₂ sobre Ni/C, o que mostrou maior atividade eletrocatalítica e estabilidade para a eletro-oxidação de glicerol, mostrando que o revestimento afeta a adsorção e dessorção de álcool [29]. Adicionalmente, o uso deste catalisador resultou em seletividade de 34% de ácido glicérico e 24% de ácido glicólico [29]. Ainda com eletrodo de níquel, Houache e colaboradores investigaram o eletrodo de Ni em meio alcalino com um tratamento de onda senoidal em solução de Na₂SO₄ e ácido ascórbico, o que aumentou significativamente a atividade catalítica do Ni para eletro-oxidação de glicerol, produzindo principalmente gliceraldeído, íons carboxilatos e dióxido de carbono [20].

Da Silva et al. prepararam eletrocatalisadores bimetálicos de Sn@Pt, Ru@Pt e Ni@Pt, onde observaram que Ni@Pt mostrou melhor corrente de pico e menor potencial de início de oxidação de glicerol, enquanto que os eletrodos de Ru@Pt e Ni@Pt apresentaram melhores seletividades para o subproduto glicerato [12]. Outro trabalho que reporta o uso de materiais bimetálicos de Ru é de Garcia et al, que mostra excelente atividade catalítica incluindo redução do potencial de pico [30]. Adicionalmente, os catalisadores contendo Ru mostraram maior tolerância à CO [30]. Falase e coautores sintetizaram eletrocatalisadores nanoestruturados de PtRu sem suporte e descobriram que o glicerol pode ser convertido em CO₂ sem formação de CO [31]. Kim et al. relataram que NPs de PtRu suportados em óxido de grafeno tem uma excelente atividade e estabilidade comparado com Pt/C comercial para a eletro-oxidação de glicerol [32]. Huang et al. usaram FTIR associado à espectroscopia de RMN ¹³C para mostrar que as ligas de PtRu conduzem a eletro-oxidação de glicerol para formar ácido glicérico em meio ácido e que PtRu desloca o potencial de início da eletro-oxidação para potenciais mais baixos [33]. Palma et al. trabalhou com NPs de Pd e Pt associados à Ru, onde o material PtRu teve uma excelente atividade catalítica na oxidação seletiva de glicerol à dihidroxiacetona enquanto que o catalisador PdRu favorece a produção de glicerato [34].

Neste contexto, temos o possível uso de catalisadores a base de Ru como sendo ânodos ativos e seletivos para uso em células a combustível e eletrolisadores de glicerol. No entanto, o processo de síntese que precede todo o estudo físico-químico do material e a investigação da eletroatividade consome muito tempo, além de ser muito dispendioso. Sendo assim, é fundamental encontrar novas metodologias que facilitem a investigação prévia da atividade de catalisadores multimetálicos.

1.2. Síntese de catalisadores multimetálicos

Todos os trabalhos citados no item anterior relatam a síntese de catalisadores por métodos clássicos de redução química. Nestes métodos, uma mistura contendo solvente, precursores metálicos, um agente redutor e geralmente um agente estabilizante são aquecidos de modo que os precursores metálicos sejam reduzidos. Durante este processo, os cátions metálicos são reduzidos ao passo que o agente estabilizante organiza o crescimento das NPs. Apesar de muito eficiente, os métodos de redução química consomem muito tempo de preparação e síntese e ainda mais tempo de limpeza, onde remanescentes de síntese são retirados por sucessivas centrifugações ou filtrações. Apenas após todo este processo, o material é finalmente investigado e só então se descobre se a síntese foi ou não bem-sucedida.

Com intuito de diminuir o tempo de avaliação de atividade de catalisadores bimetálicos, diferentes técnicas de decoração eletroquímica têm sido empregadas [35–39]. Decoração pode ser entendida como a deposição controlada de ad-átomos sobre uma superfície metálica. Uma das estratégias é a eletrodeposição potenciostática, que se baseia na eletrodeposição de metais sobre outros materiais aplicando um potencial constante, onde a quantidade de metal depositada é controlada pelo tempo de deposição e concentração de precursor [38]. Outra estratégia é o procedimento potenciodinâmico, onde a quantidade de metal depositado é controlada através da concentração do precursor metálico, da janela de potencial e do número de ciclos de potenciais [35,39]. Por exemplo, Zanata et al. relataram um procedimento rápido para decorar catalisadores de Pt contendo óxido de irídio com ródio pelo método potenciodinâmico [35]. A desvantagem destes métodos está no uso de soluções da ordem de mililitros contendo precursores metálicos de elevado custo, dos quais apenas uma mínima parte é reduzida e o restante desperdiçado. Para suprir este problema, Figueiredo et al. prepararam catalisadores contendo Sb, Pt/C-Sb e PtRu/C-Sb apenas adicionando o precursor Sb_2O_3 à dispersão contendo o material a ser decorado em banho ultrassônico [37]. Neste método, a decoração é controlada através do tempo de banho ultrassônico [37]. Apesar

de utilizar poucas quantidades, o controle da decoração utilizando tempo de banho ultrassônico é um grande desafio, gerando catalisadores diferentes mesmo utilizando as mesmas condições experimentais. Neste contexto, está clara a necessidade de desenvolver novos métodos de decoração que aliem rapidez, simplicidade, reprodutibilidade e baixo custo.

1.3. Estudos eletroquímicos e cromatográficos

Neste item são descritas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizadas neste e em outros trabalhos supracitados, além da descrição da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

1.3.1. Experimentos eletroquímicos

Todo material sintetizado candidato a ânodo de CC ou eletrolisadores precisa ser investigado eletroquimicamente, geralmente por voltametria cíclica e cronoamperometria. Essa técnica eletroquímica é classificada como dinâmica, pois a célula é operada na presença de corrente elétrica, medida em função sucessivos transientes de potencial [40]. A eficácia da voltametria cíclica é sua capacidade de constatar rapidamente o comportamento redox em uma ampla faixa de potencial [41]. O estudo da corrente de resposta é capaz de fornecer informações termodinâmicas e cinéticas da transferência de elétrons na interface eletrodo/solução. Com relação ao estudo eletrocatalítico de um novo material, os parâmetros mais importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de início da reação, potencial de pico da oxidação, densidade de corrente e a variação desses parâmetros em função da natureza do catalisador [40].

A técnica cronoamperometria consiste na aplicação de um potencial fixo no sistema eletroquímico em estudo, enquanto respostas de variação de corrente são registradas durante este intervalo de tempo. Neste experimento potencioestático, o transiente anódico resultante da reação de eletro-oxidação gera uma resposta na forma de um gráfico de densidade de corrente em função do tempo chamado de cronoamperograma. Esses experimentos fornecem a densidade de corrente pseudo-estacionária gerada em um potencial fixo [40], que pode ser correlacionado com a densidade de corrente de trabalho de um ânodo desacoplado da resposta do cátodo de uma célula a combustível.

1.3.2. Experimentos cromatográficos

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, a abreviatura em inglês é HPLC para *High-Performance Liquid Chromatography*) dispõe de pressões elevadas para forçar a

passagem do solvente por meio de colunas fechadas que contêm partículas muito finas, para proporcionar separações eficientes [42]. O dispositivo HPLC consiste em um amostrador automático, um sistema de distribuição de solvente, uma válvula de injeção de amostra, uma coluna de alta pressão e um detector de arranjo de diodos (DAD).

O HPLC é essencialmente uma técnica de separação, mas atualmente com a variedade de recursos tem destaque como técnica analítica qualitativa e quantitativa. Alguns autores utilizam o sistema de modo online acoplado a outra técnica como Kwon et al. que combina voltametria cíclica com a cromatografia para detecção de produtos melhorando o desempenho com a rápida coleta de amostras em microlitros [43]. Tradicionalmente, no entanto a análise do produto é realizado off-line após os longos experimentos de eletrólise, onde a amostra é coletada e em seguida é feita a medida de cromatografia [12]. Para a qualificação e quantificação desses compostos separados, geralmente utiliza-se uma curva analítica construída com padrões, na qual as áreas dos sinais nos respectivos tempos de retenção da amostra são interpoladas.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

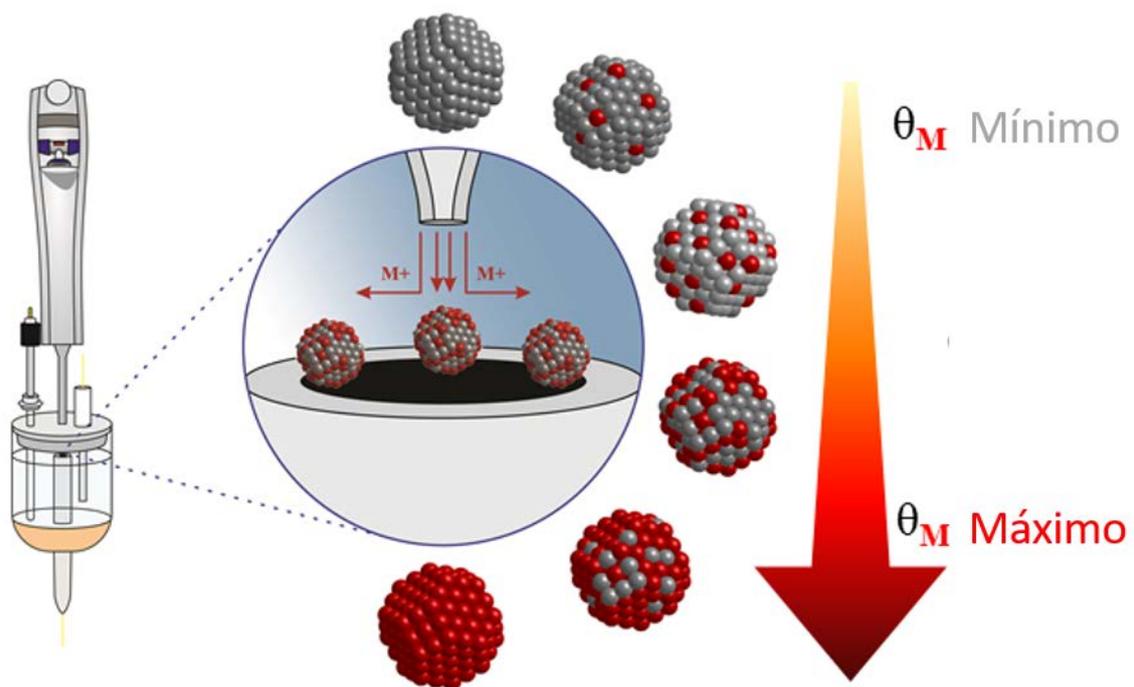
Preparar catalisadores nanoestruturados ativos e seletivos para eletro-oxidação de glicerol, com potencial para produzir energia concomitantemente a compostos com alto valor agregado.

Objetivos Específicos

- Desenvolver um método de decoração rápido, simples e eficiente para investigação de novos catalisadores bimetálicos;
- Utilizar o método desenvolvido para decorar nanopartículas de Pt/C com diferentes graus de recobrimentos de Ru;
- Investigar a influência dos graus de recobrimentos de Ru na atividade catalítica e seletividade de Pt/C frente à reação de eletro-oxidação de glicerol.

CAPÍTULO 2

Decoração rápida e controlada de nanopartículas metálicas usando a configuração *wall-jet*



2. RESUMO

Foi desenvolvido um novo método para decorar NPs metálicas com base na configuração *wall-jet*. Uma célula amperométrica *homemade* em configuração *wall-jet* acoplada a uma micropipeta eletrônica foi utilizada para decorar hidrodinamicamente NPs de Pt/C com Sb e Sn através da injeção controlada de soluções contendo precursores metálicos diretamente sobre um eletrodo modificado e à potencial constante. O método permite o controle do grau de recobrimento (θ) alterando parâmetros de fácil manuseio como taxa de fluxo de injeção, volume injetado e concentração de precursores. O procedimento de decoração é rápido, reprodutível, simples e econômico, uma vez que utiliza apenas alguns microlitros de solução precursora para preparar cada eletrodo.

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1. Limpeza dos materiais

Antes de cada experimento, um procedimento de limpeza foi criteriosamente seguido: todos os materiais de vidro utilizados eram lavados com KOH alcoólico. Em seguida, estes materiais eram enxaguados com água deionizada fervente por três vezes. O eletrodo de carbono vítreo utilizado como suporte condutor de corrente para todo o estudo foi rigorosamente limpo antes de cada medida. O eletrodo é primeiramente polido em alumina, seguido de banho ultrassônico em acetona por 1 minuto e em água por mais 1 minuto, com a repetição do ciclo por três vezes.

2.1.2. Reagentes e soluções

Os precursores metálicos utilizados foram $\text{HPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_3 , SnCl_2 , todos (Sigma Aldrich) e Pt/C E-TEK (40%) comercial no qual a morfologia das NPs foi analisada usando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL (JEM2100) com um filamento LaB6 que opera em 200 kV. As imagens foram investigadas usando o software Axio Vision SE64 Rel.4.8.

Para a realização dos experimentos foram usadas soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 preparado com água deionizada.

2.1.3. Preparação do eletrodo de trabalho

Para preparar o eletrodo de Pt/C foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo como meio condutor. Sobre o eletrodo de carbono vítreo adicionou-se 40 μL da dispersão de Pt/C (1 mg de NPs Pt/C E-TEK (40%) em 1 mL de H_2O) sobre a superfície do carbono vítreo de 0,2 cm^2 para produzir um *loading* de 80 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Após a secagem da dispersão, foram adicionados 15 μL de uma solução diluída de Nafion[®] (1 mL de Nafion[®] 5% : 20 mL de isopropanol) sobre o eletrodo. No final, o eletrodo foi levemente lavado com água deionizada com o objetivo de retirar partículas que não estivessem bem imobilizadas.

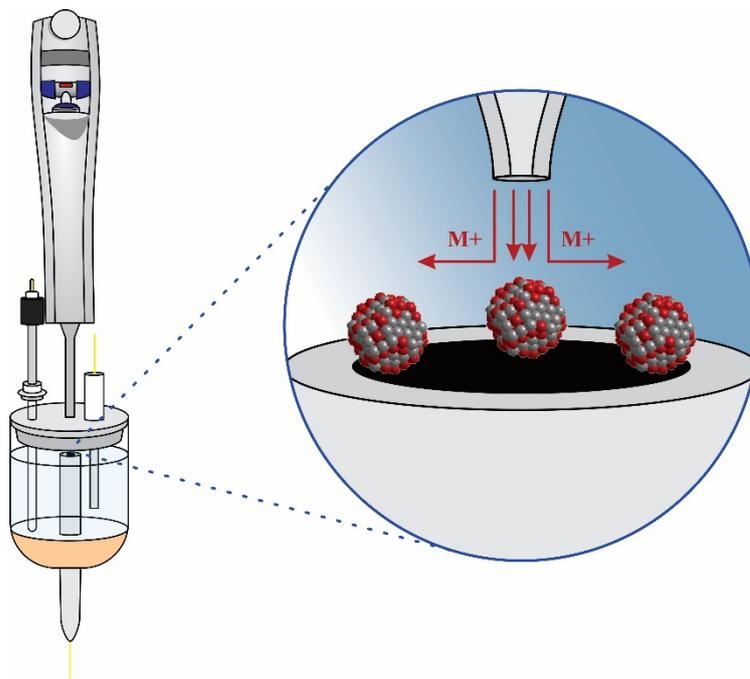
2.1.4. Experimentos eletroquímicos

Para os experimentos de voltametria cíclica, usou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl, o contra eletrodo uma placa de platina e o eletrodo de trabalho carbono vítreo recoberto com NPs. Utilizou-se também para as medidas de injeção em fluxo uma célula eletroquímica cilíndrica em configuração *wall-jet* de fabricação própria para acomodar o carbono vítreo. Utilizamos uma ponteira de 1 mL (Eppendorf[®]) e uma micropipeta eletrônica (Eppendorf Multipette[®] Stream) para injetar a solução precursora. A saída da ponteira foi fixada a 0,8 mm da superfície do eletrodo em todas as medidas. O procedimento de decoração foi realizado utilizando um potenciostato $\mu\text{Stat400}$ (DropSens) e para as medidas eletroquímicas utilizou-se o potenciostato $\mu\text{AutolabType III}$ Potentiostat/Galvanostat com integrador de corrente. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a 25°C. A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi feita em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} no intervalo de potencial entre 0,05 a 1,45 V (*vs.* ERH) a 0,05 V s^{-1} .

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aproveitamos o já bem desenvolvido campo de análise de injeção em batelada (BIA) [44–47] para adaptar uma célula amperométrica em configuração *wall-jet* para o nosso propósito. A Figura 2.1 mostra um esquema do método desenvolvido. Podemos resumir o método nas seguintes etapas: (i) primeiramente, as NPs a serem decoradas devem ser imobilizados no eletrodo; (ii) a célula amperométrica deve ser cheia com eletrólito, o eletrodo de trabalho deve ser colocado no lado oposto (de cabeça para baixo) da micropipeta; (iii) a micropipeta deve conter uma alíquota do precursor metálico na presença de eletrólito; (iv) finalmente, é injetado o volume adequado de eletrólito contendo os precursores metálicos na superfície do eletrodo de trabalho, o qual é submetido a um potencial suficientemente baixo para redução do cátion.

Figura 2 1 Esquema ilustrativo do sistema para o controle rápido de decoração de NPs metálicas em um ambiente eletroquímico. Todo o sistema é composto por uma micropipeta eletrônica e uma célula eletroquímica cilíndrica (esquerda). A decoração acontece quando o precursor metálico em meio eletrolítico é injetado nas NPs de Pt/C (direita).



Durante a injeção da solução precursora, a maior parte do precursor M^+ é conduzido diretamente para a superfície do eletrodo de trabalho contendo (ou na ausência de) as NPs a serem decoradas. O íon metálico é reduzido para formar M^0 sobre as NPs dispersas sobre o eletrodo de carbono vítreo. Após a injeção perpendicular à superfície do eletrodo de trabalho (paralelo ao eixo normal), o precursor desloca-se radialmente sobre a superfície do eletrodo de trabalho em direção à borda. Este percurso percorrido pelo íon metálico aumenta as

chances de uma redução e deposição sobre as NPs base, e o processo de decoração, consequentemente.

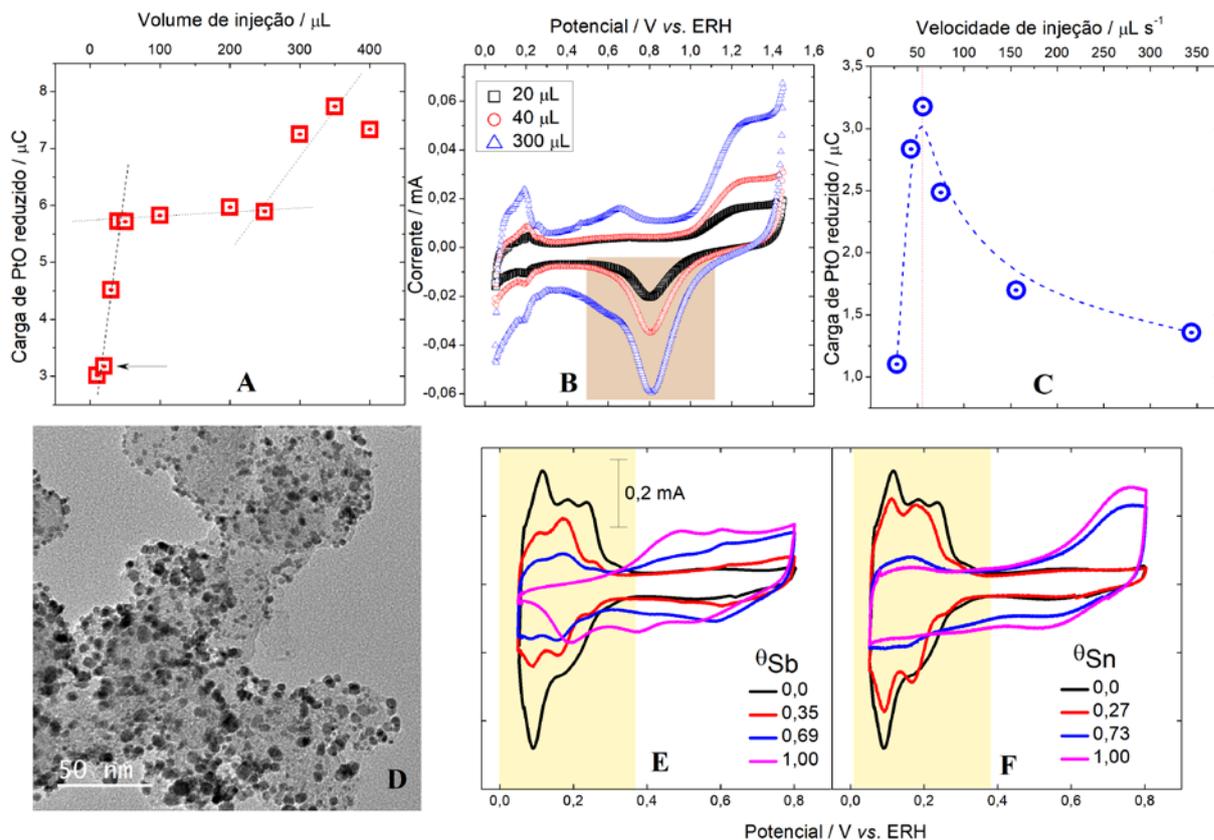
As chances de sucesso durante a decoração das NPs dependem da (i) velocidade de fluxo de injeção; (ii) volume injetado e (iii) concentração do precursor. Embora a escolha dos parâmetros aqui mencionados pareça intuitiva, o controle do grau de recobrimento θ_M (onde M é o ad-átomo) é finamente ajustado de modo empírico. Em relação à velocidade de fluxo de injeção, o baixo fluxo permite que o M^+ interaja mais facilmente com as NPs base, mas velocidades muito baixas limitam os caminhos radiais do precursor e parte do M^+ pode ser conduzida e perdida para a solução. O volume de precursor necessário para atingir grau de recobrimento equivalente a uma monocamada de ad-átomo ($\theta_M = 1,0$) depende da concentração do precursor dentro da micropipeta devido às alterações na mobilidade iônica. Embora, em geral, o θ_M aumente com o aumento do volume injetado, não há garantia de proporcionalidade direta, uma vez que depende de um conjunto complexo de fluxo microfluídico turbulento.

Inicialmente, investigamos este conjunto de parâmetros por deposição hidrodinâmica de Pt sobre um carbono vítreo de $0,2 \text{ cm}^2$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, como mostrado na Figura 2.2. Usando $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{HPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na micropipeta, estudamos a influência do volume injetado na faixa de 10 a $400 \text{ }\mu\text{L}$ (Figura 2.2 A). O eletrodo de trabalho foi mantido polarizado durante 100 s a $0,083 \text{ V}$ (vs. ERH), enquanto a solução precursora foi injetada e uma corrente catódica foi produzida como consequência da redução de Pt no eletrodo de carbono vítreo.

Considerando que a formação e redução de óxidos de Pt é proporcional à quantidade de Pt reduzida sobre o carbono vítreo, monitoramos a carga envolvida na redução de óxidos de Pt (entre 1,0 e 0,5 V, destacada na Figura 2.2 B) como indicador da deposição de Pt. Em geral, a quantidade de Pt aumenta à medida que o volume injetado aumenta; no entanto, não é linear (Figura 2.2 A). A quantidade de Pt aumenta de 10 para $40 \text{ }\mu\text{L}$, muda ligeiramente de 40 para $250 \text{ }\mu\text{L}$ e aumenta aleatoriamente até $400 \text{ }\mu\text{L}$. A característica mais linear ocorre na faixa de 10 a $40 \text{ }\mu\text{L}$. Assim, escolhemos $20 \text{ }\mu\text{L}$ de volume de injeção para investigar a influência da velocidade de injeção (Figura 2.2 C). Monitoramos a deposição hidrodinâmica de Pt sobre o carbono vítreo por injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$ da solução precursora nas velocidades de 28 a $344 \text{ }\mu\text{L s}^{-1}$ (Figura 2.2 C). A carga de PtO aumenta até o fluxo de $56 \text{ }\mu\text{L s}^{-1}$ e diminui exponencialmente para maiores taxas. Assim, provamos que é possível controlar a quantidade de metal depositado sobre a superfície de um eletrodo, alterando o volume e a velocidade de injeção.

Apesar da compreensão da dinâmica de deposição estar fora do escopo deste trabalho, acreditamos que o movimento do fluido siga a distribuição teórica de difusão radial relatada anteriormente para sistemas em configuração *wall-jet* [48,49]. Segundo este modelo, não existe transferência de elétrons eletrodo/solução no exato centro do eletrodo, perfeitamente perpendicular ao jato injetado. No entanto, o uso de superfícies porosas, como NPs suportadas em carbono amorfo, pode modificar o movimento do fluido. Acreditamos que o eletrodo poroso reduza o tempo de residência do precursor metálico viajando no sentido radial, o que aumenta a taxa de frequência de colisão entre M^+ e Pt se comparado a um eletrodo liso.

Figura 2 Aplicando o sistema para decoração rápida e controlada de NPs com configuração *wall-jet*. A resposta da carga de redução de PtO devido à deposição de Pt no eletrodo de carbono vítreo limpo para diferentes (A) volumes de 0,005 mol L⁻¹ HPtCl₄·6H₂O + 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, cujos perfis ilustrativos em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ entre 0,05 e 1,45 V (vs. ERH) a 0,05 V s⁻¹ são mostrados em (B); (C) resposta em termos de carga de redução de PtO devido a diferentes taxas de fluxo de HPtCl₄·6H₂O + 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ sobre o carbono vítreo. Decoração hidrodinâmica de NPs de Pt/C (imagem de MET em D) eletrodo de carbono vítreo modificado com diferentes θ_M , onde M= Sb (E) e Sn (F). Os parâmetros para produzir NPs de Sb/Pt/C e Sn/Pt/C são apresentados na Tabela 2.1.



Após investigar os parâmetros básicos de decoração hidrodinâmica em configuração *wall-jet* utilizando apenas carbono vítreo, nós aplicamos o método desenvolvido para decorar NPs de Pt/C comerciais com Sb e Sn. A Figura 2.2 D mostra uma imagem representativa das NPs de Pt/C bem dispersas de tamanho médio $3,6 \pm 0,7$ nm. Utilizou-se uma combinação

diferente de volume, velocidade de injeção e concentração de precursor para decorar as NPs de Pt/C com diferentes θ_{Sb} e θ_{Sn} como mostrado na Tabela 2.1. O θ_M foi calculado levando em consideração as mudanças na região de dessorção de hidrogênio após o procedimento de decoração, como mostra a Equação 2.1, relatado por outros autores [37,39,50].

$$\theta_M = 1 - \theta_H = (q_H^0 - q_H^M) / q_H^0 \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde q^0 é a carga envolvida na dessorção de H em Pt/C e q_H^M é a carga envolvida na dessorção de hidrogênio na superfície de Pt decorada com M. Todos os recobrimentos de M foram estimadas considerando 1 como uma camada completa de M, o que corresponde à supressão completa da região de dessorção de H.

Resumidamente, a decoração de NPs de Pt com Sb ou Sn impede a adsorção de H, o que leva a uma diminuição da carga de dessorção de H em Pt. Portanto, as correntes anódicas na região entre 0,05 e 0,4 V diminuem com o crescimento θ_M , como mostram as regiões em realce dos perfis de NPs de Pt decorados com Sb e decorados com Sn nas Figuras 2.2 E e 2.2 F, respectivamente.

Tabela 2.1 Volume, velocidade de injeção e concentração dos precursores metálicos para decorar NPs de Pt/C com diferentes graus de recobrimento (θ). Utilizamos Sb_2O_3 e $SnCl_2$ solubilizados em $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$.

θ_{Sb}	Volume/ μL	Velocidade/ $\mu\text{L s}^{-1}$	Concentração/mM
0,08	10	28	0,0005
0,35	20	28	1,0
0,69	30	56	1,0
1,00	30	43	1,0
θ_{Sn}	Volume/ μL	Velocidade/ $\mu\text{L s}^{-1}$	Concentração/mM
0,07	20	28	0,01
0,27	20	28	1,0
0,73	10	28	5,0
1,00	20	56	5,0

O controle hidrodinâmico do método fornece alta reprodutibilidade para preparar as NPs decoradas. Controlando a deposição de Sn pelo fluxo da solução precursora, é possível minimizar a dificuldade já conhecida para reduzir Sn^{2+} a Sn em quantidades pequenas [51]. Ainda assim, vale ressaltar que o procedimento de decoração de Pt com Sn não é tão reprodutível quanto com o Sb.

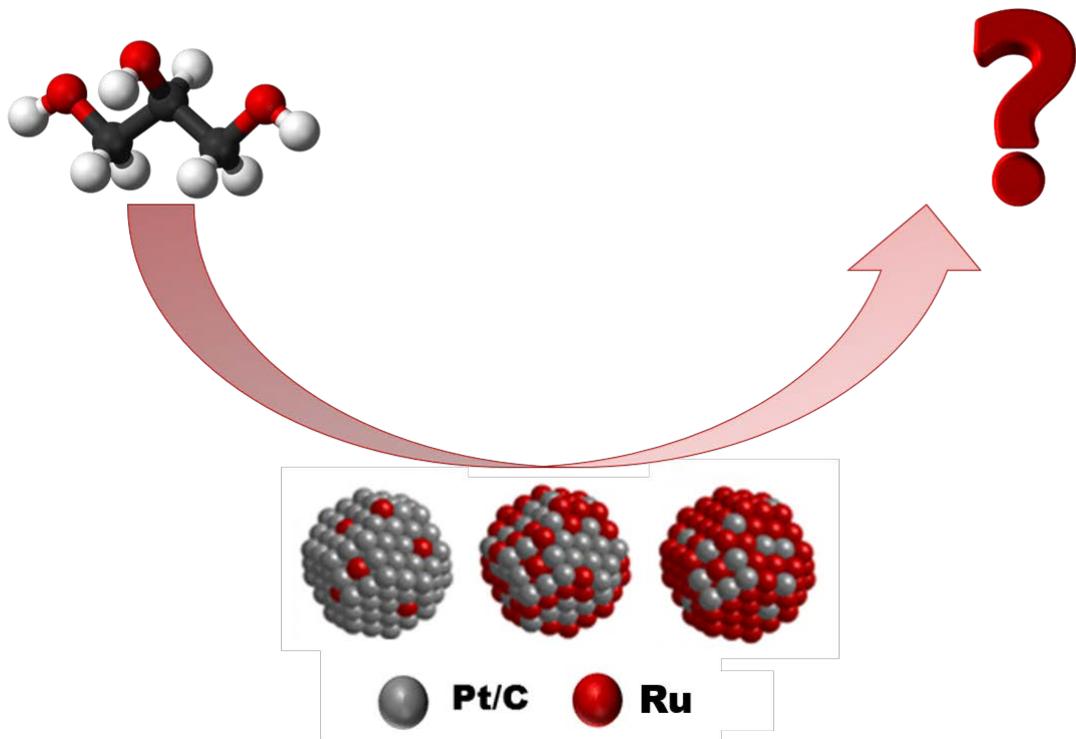
Resumidamente, desenvolvemos uma nova estratégia para decorar NPs com ad-átomos usando uma célula eletroquímica cilíndrica *homemade* em configuração *wall-jet* acoplado a uma micropipeta eletrônica. Nosso método permite o controle do grau de recobrimento preciso de NPs Pt/C ajustando a concentração de precursor, a taxa de fluxo de injeção e o volume de injeção. As NPs decoradas são produzidas sem desperdício de precursores metálicos.

2.3. CONCLUSÃO

Estes resultados revelam, pela primeira vez, que é possível utilizar a configuração *wall-jet* para decorar hidrodinamicamente NPs de Pt/C com ad-átomos. Este novo método permite a decoração de forma rápida, simples, reprodutível e econômica, com o qual o grau de recobrimento ajustado por parâmetros de fácil manuseio, como taxa de fluxo, concentração e volume de precursores metálicos injetados. Dessa forma, é possível decorar NPs metálicas com diferentes ad-átomos, tornando mais rápida a avaliação da atividade, estabilidade e seletividade de potenciais ânodos para células a combustível e eletrolisadores alimentados por glicerol.

CAPÍTULO 3

O papel do grau de recobrimento de Ru sobre nanopartículas de Pt/C frente à eletro-oxidação de glicerol



3. RESUMO

Como mostrado no Capítulo 2, a utilização do método *wall-jet* para controlar o recobrimento do metal depositado em Pt/C facilita a produção de NPs multimetálicas. Neste capítulo, utilizamos o método supracitado para produzir NPs de Pt/C com diferentes graus de recobrimento de Ru, procedimento este, que foi investigado *in situ* através do monitoramento do perfil eletroquímico por voltametria cíclica. Adicionalmente, investigamos como os ad-átomos de Ru modificam os parâmetros eletrocatalíticos da eletro-oxidação de glicerol. A atividade eletroquímica dos eletrodos de Pt/C decorados com Ru foram avaliadas por voltametria cíclica e cronoamperometria durante a eletro-oxidação de glicerol. A estabilidade foi estudada submetendo o catalisador a sucessivos ciclos voltamétricos e através do estudo da variação da área superficial eletroquimicamente ativa. Os resultados mostram que a adição de ad-átomos de Ru favorece a reação de eletro-oxidação, melhorando as densidades de corrente e apresentando melhor estabilidade eletroquímica dos materiais.

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de limpeza das vidrarias assim como a descrição dos reagentes básicos utilizados neste capítulo foi previamente descrito no Capítulo 2. As NPs de Pt/C decoradas com Ru foram obtidas a partir do método de configuração *wall-jet* [52]. Inicialmente, 40 μL de Pt/C comercial (E-TEK 40%) foram imobilizadas no eletrodo de carbono vítreo de 0,2 cm^2 para produzir um *loading* de 80 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Após a secagem da dispersão sobre o eletrodo, foi realizada a decoração com solução de RuCl_2 (Sigma Aldrich) onde o eletrodo de trabalho foi mantido polarizado durante 100 s a 0,083 V (*vs.* ERH).

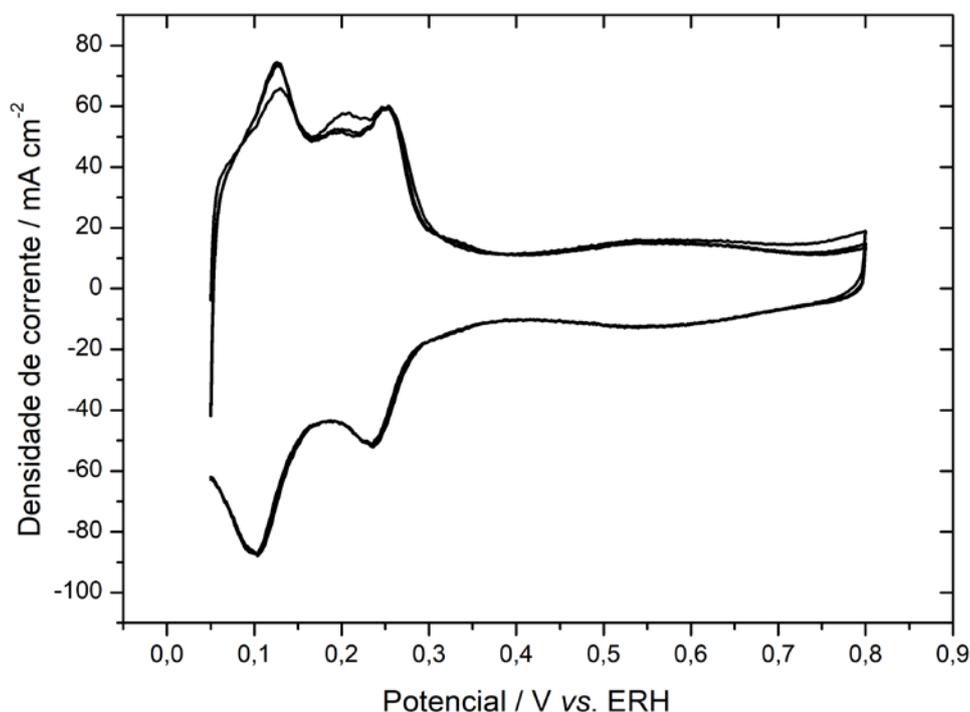
A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi feita em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} no intervalo de potencial entre 0,05 a 1,45 V (*vs.* ERH) a 0,05 V s^{-1} . A avaliação da atividade catalítica foi investigada em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + Glicerol 0,2 mol L^{-1} por voltametria cíclica. Adicionalmente, os catalisadores foram investigados por cronoamperometria, através da aplicação de 0,5 V por 1800 s.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Nanopartículas de Pt/C decoradas com Ru por configuração *wall-jet*

Utilizamos Pt/C comercial (E-TEK 40%) imobilizado em eletrodo de carbono vítreo como catalisador base para ser decorado. O perfil eletroquímico de Pt/C em ácido sulfúrico apresenta uma região de desorção de hidrogênio durante a varredura de potencial positivo entre 0,05-0,3 V, região mais importante do perfil voltamétrico para o cálculo do processo de decoração da superfície de Pt [39,50,52], como mostrado na Figura 3.1.

Figura 3 1 Perfil eletroquímico de Pt/C (E-TEK 40%) em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ entre 0,05 e 0,8 V a 0,05 Vs⁻¹.



Antes de decorar as NPs Pt/C por configuração *wall-jet*, investigamos o processo de decoração com ad-átomos adicionando alíquotas sucessivas de 10 μL de 0,5 mmol L⁻¹ RuCl₂ durante voltametrias cíclicas em uma célula convencional de três eletrodos com eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com Pt/C. A deposição de Ru em Pt bloqueia seus sítios ativos, diminuindo a carga de dessorção de hidrogênio, como mostra a Figura 3.2. A supressão da região de dessorção de hidrogênio é uma consequência da incapacidade dos átomos de Ru em adsorver hidrogênio, pelo menos com a mesma cinética que a Pt.

Zadick et al. atribuíram os picos anódicos em 0,12, 0,18 e 0,22 V como a ionização de hidrogênio fracamente adsorvido, hidrogênio adsorvido nas bordas de Pt e hidrogênio fortemente adsorvido, respectivamente [53]. A Figura 3.2 mostra que esses três picos diminuem a taxas diferentes enquanto as quantidades traço de RuCl₂ são adicionadas. Observamos que o pico 0,12 V é o primeiro a ser suprimido, seguido dos picos em 0,18 e 0,22 V, respectivamente. Este resultado é confirmado seguindo a corrente de pico de cada transiente anódico durante os sucessivos ciclos, cujas inclinações seguem essa tendência, como mostrado na Figura 3.3.

Figura 3 2 Varredura linear na região de dessorção de hidrogênio de Pt/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ após sucessivas adições de RuCl_2 diluído durante dez ciclos. Cada adição corresponde a $10 \mu\text{L}$ de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e todos os experimentos foram realizados a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a 25°C .

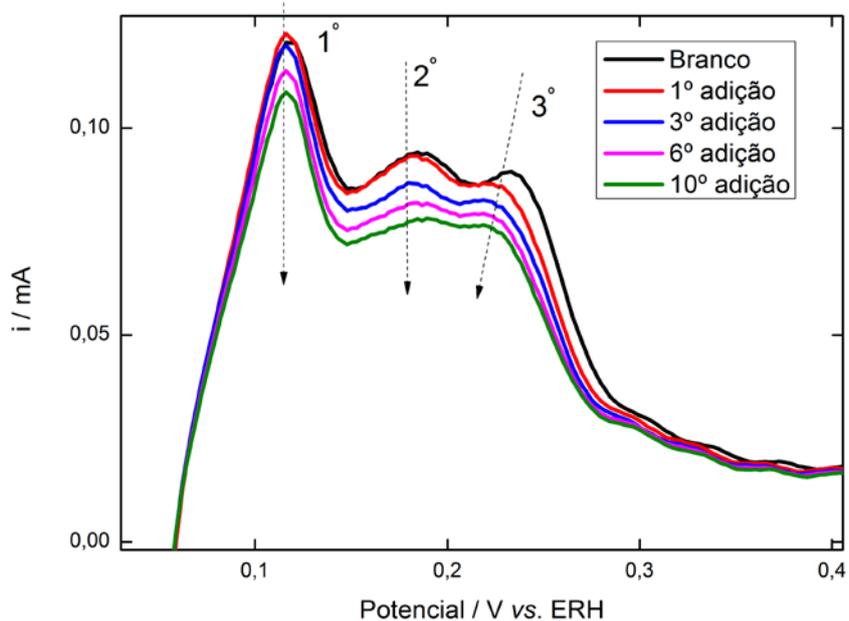
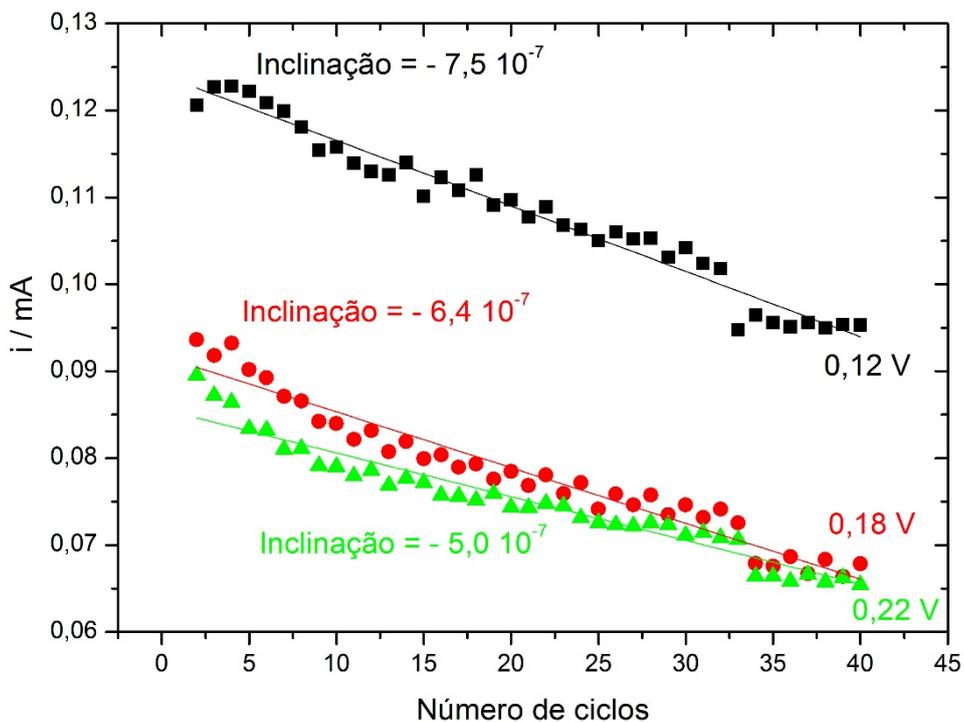


Figura 3 3 Extrapolação linear das correntes de pico a 0,12, 0,18 e 0,22 V obtidos da região de dessorção de hidrogênio para adições sucessivas de RuCl_2 diluído e suas respectivas inclinações.



Portanto, os ad-átomos de Ru são depositados primeiro sobre os mesmos defeitos os quais o hidrogênio é fracamente adsorvido, que podem ser os defeitos de Pt (110) [54], apesar de a superfície ser claramente policristalina. Posteriormente, Ru substitui os átomos de hidrogênio adsorvidos nas bordas de Pt e finalmente são depositados em defeitos que poderiam estar relacionados aos defeitos (100) da superfície policristalina de Pt [54], substituindo assim átomos de hidrogênio fortemente adsorvidos. É importante a compreensão do processo de deposição de Ru uma vez que esta característica é fundamental para calcular θ_{Ru} . A equação para calcular θ_{Ru} foi relatada no capítulo anterior [39,50] e basicamente correlaciona as correntes na região de dessorção de hidrogênio antes e depois da decoração, onde a diferença dá o grau de recobrimento.

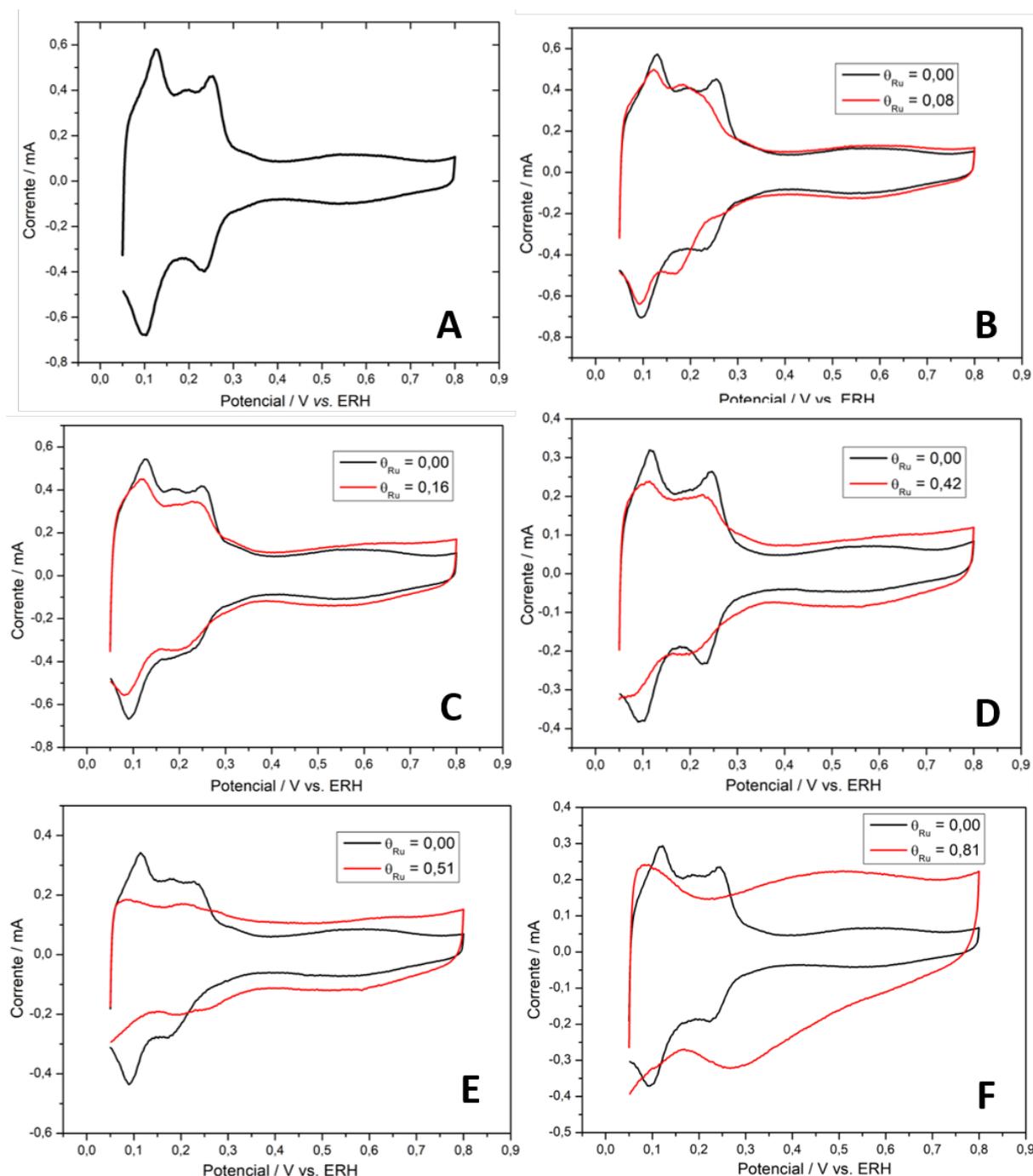
O grau de recobrimento é controlado por ajuste de volume de injeção, velocidade de injeção e concentração do precursor metálico, como mostrado na Tabela 3.1. Concentrações altas de $RuCl_2$ associado à baixa velocidade de injeção conduzem a θ_{Ru} elevados devido ao aumento do tempo de residência de Ru^{2+} atravessando a estrutura porosa desde o centro em direção as bordas do eletrodo [52]. As principais vantagens deste método são a praticidade e o uso de pouca quantidade de precursores metálicos.

Tabela 3 1 Volume, velocidade de injeção e concentração de $RuCl_2$ para decorar Pt/C com diferentes θ_{Ru} . As soluções foram diluídas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e 0,084 V foi o potencial aplicado em todos os casos.

θ_{Ru}	Volume/ μL	Velocidade/ $\mu L s^{-1}$	Concentração/mM
0,08	30	28	10,0
0,26	30	43	3,0
0,51	20	43	13,0
0,62	30	28	15,0
0,73	20	28	15,0
0,81	30	43	30,0

Depois de decorados, os eletrodos são transferidos para uma célula clássica de três eletrodos para registro dos perfis eletroquímicos em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} livre de O_2 , o que permite o cálculo de θ_{Ru} . A Figura 3.4 ilustra as características eletroquímicas de alguns eletrodos decorados com diferentes θ_{Ru} .

Figura 3 4 Voltametrias cíclicas obtidas em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre $0,05$ e $0,8 \text{ V}$ para Pt/C decorados com diferentes θ_{Ru} pelo método *wall-jet*. (A) Pt/C sem recobrimento. (B, C, D, E, F) Pt/C sem recobrimento em preto e θ_{Ru} 0,08, 0,16, 0,42, 0,51, 0,81 em vermelho, respectivamente.



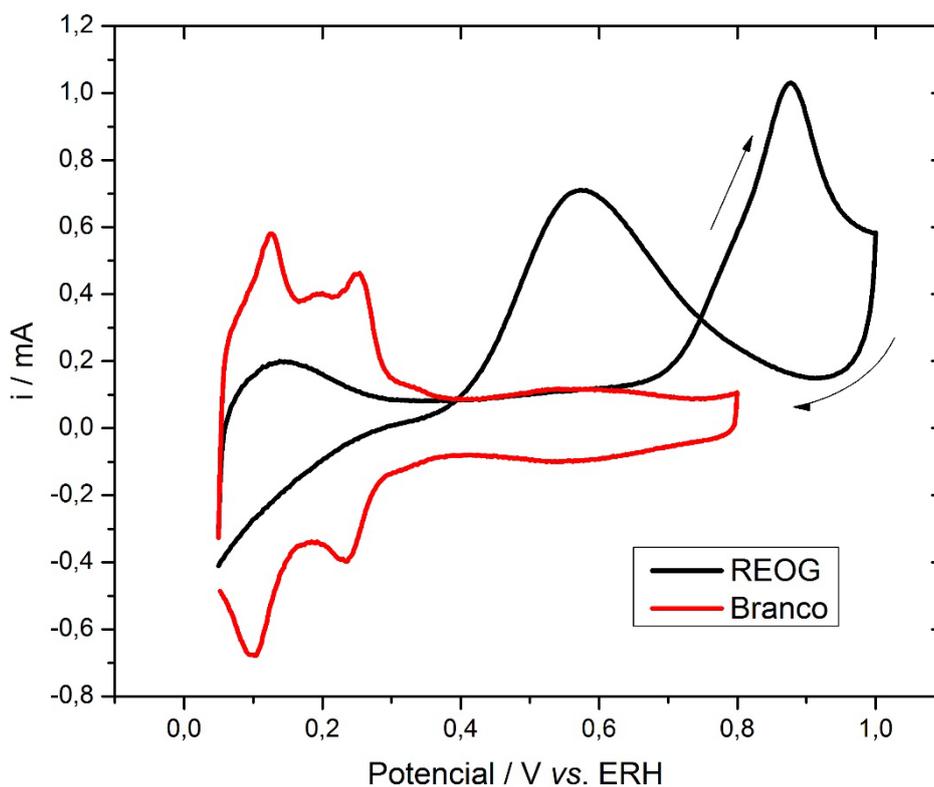
O aumento de ad-átomos de Ru cobrindo a superfície de Pt altera o perfil clássico de Pt para uma aproximação do perfil de Ru. A característica mais óbvia é a supressão da região de dessorção de hidrogênio, como comentado anteriormente. Além disso, as correntes faradaicas que aparecem entre $0,2$ e $0,8 \text{ V}$ são consequência da formação de redução de óxidos da superfície de Ru (Figura 3.4 (F)). Após registrar seus perfis, os eletrodos são transferidos para outra célula de três de eletrodos contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em H_2SO_4

0,5 mol L⁻¹ livre de O₂ para investigação de REOG. Os perfis de recobrimento superiores a 0,8 não foram apresentados devido à ausência de atividade para REOG.

3.2.2. Atividade e estabilidade das nanopartículas de Pt/C decoradas com Ru para eletro-oxidação de glicerol

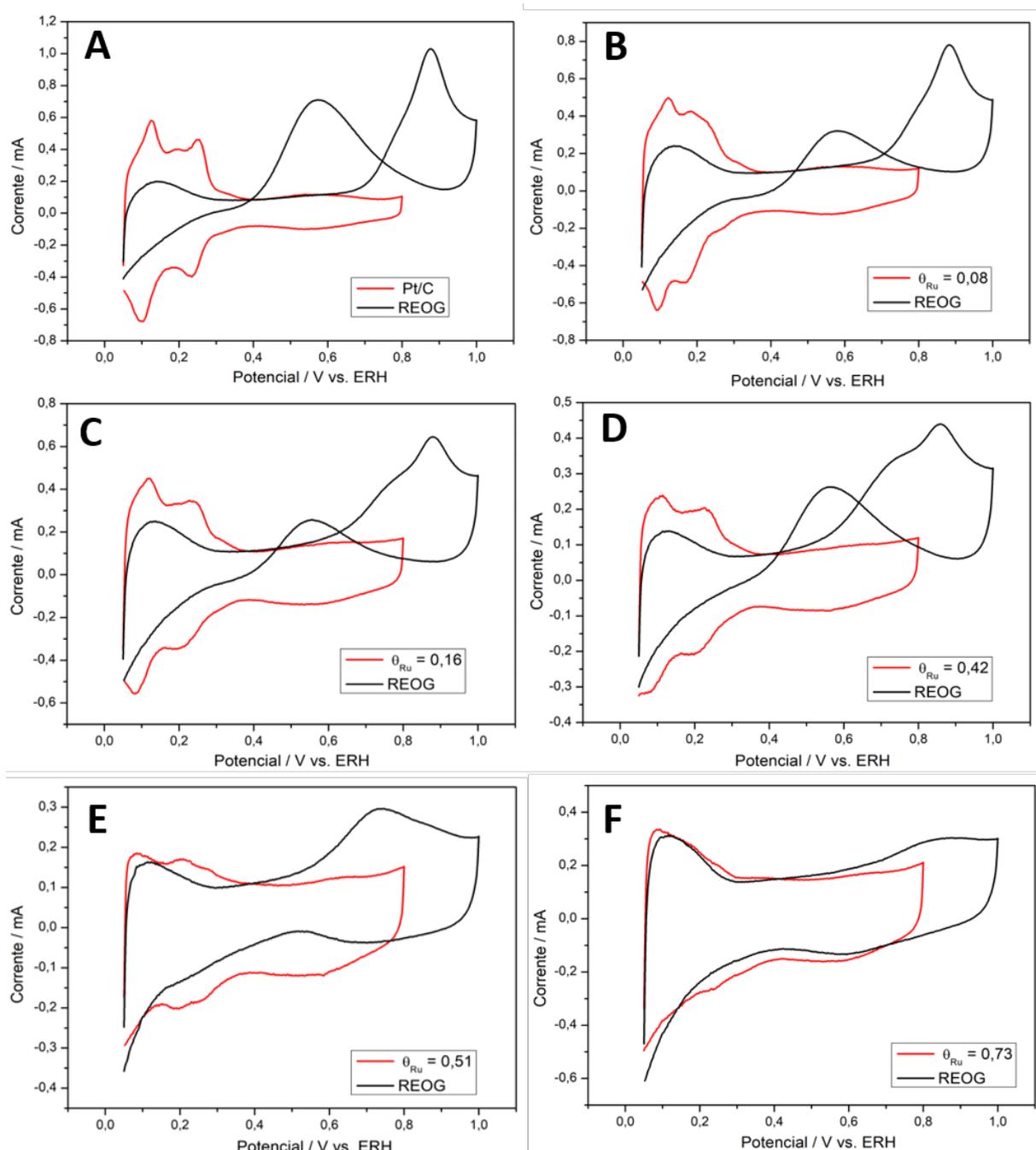
O voltamograma cíclico característico para a REOG em Pt/C em meio ácido é mostrado na Figura 3.5. O glicerol é eletro-oxidado durante a varredura de potencial positivo e negativo. O potencial de início da REOG em Pt/C é de 0,66 V e o potencial de pico é 0,87 V. Além disso, a região de desorção de hidrogênio é suprimida pela adsorção dissociativa do álcool [55]. Utilizou-se a varredura positiva obtida a partir do ciclo estável para comparar o parâmetro electrocatalítico dos diferentes catalisadores.

Figura 3 5 Voltamogramas cíclicos de Pt/C a 0,05 V s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. Entre 0,05 e 0,8 V (vermelho) e 0,05 e 1,0 V em presença de 0,2 mol L⁻¹ de Glicerol (preto).



Ru/Pt/C com diferentes θ_{Ru} apresentam atividade catalítica para oxidar o glicerol. No entanto, os potenciais de início, potenciais de pico e densidades de corrente são diferentes, como podemos notar na Figura 3.6, que mostra a REOG em catalisadores de Pt/C e Ru/Pt/C com diferentes θ_{Ru} .

Figura 3 6 Voltamogramas cíclicos em diferentes catalisadores (A) Pt/C, (B) $\theta_{Ru} = 0,08$, (C) $\theta_{Ru} = 0,16$, (D) $\theta_{Ru} = 0,42$, (E) $\theta_{Ru} = 0,51$ e (F) $\theta_{Ru} = 0,73$. Em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ entre $0,05$ e $0,8 \text{ V}$ (preto) e $0,05$ e $1,0 \text{ V}$ em presença de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Glicerol (vermelho).



Na Figura 3.7 a corrente capacitiva foi compensada subtraindo a região da dupla camada da mesma região de Pt/C ($\theta_{Ru} = 0$) para a REOG em catalisadores de Ru/Pt/C com diferentes θ_{Ru} . Este procedimento simples garante a investigação das correntes faradaicas resultantes da REOG, que permite uma comparação justa em termos de atividade entre os catalisadores [56].

É possível correlacionar a adsorção de glicerol com a respectiva atividade através da análise das duas regiões destacadas na Figura 3.7, onde o realce azul descreve a dessorção de hidrogênio (em paralelo com a dessorção dissociativa do glicerol) e o realce amarelo mostra a REOG (em paralelo com a formação de óxidos da superfície de Pt). Há uma competição entre adsorção de glicerol e atividade. A superfície de Pt livre de Ru, com baixos graus de recobrimento mostra menor carga de dessorção de hidrogênio como consequência de uma forte adsorção de glicerol. Como podemos ver na Figura 3.8, a adsorção de glicerol diminui com o aumento do recobrimento das NPs Pt/C com Ru, ou seja, a superfície de Pt livre adsorve mais glicerol do que a superfície recoberta com Ru. Dessa forma, está evidente que o grau de recobrimento de glicerol (θ_{GII}) é maior para a superfície de Pt livre. Consequentemente, baixos recobrimentos de Ru exibem alta densidade de corrente na região de REOG, resultado da oxidação dos adsorbatos. Por outro lado, Ru/Pt/C com $\theta_{Ru} = 0,73$ representa a maior carga de dessorção de hidrogênio ('menor θ_{GII} ', como mostra a Figura 3.8) e a menor densidade de corrente para a REOG. Estes resultados sugerem que uma grande quantidade de Ru cobre os sítios ativos de Pt evitando a adsorção de glicerol (Figura 3.8), comprometendo a oxidação e diminuindo a corrente de saída. As ilhas de Ru em $\theta_{Ru} = 0,73$ impedem o acesso de glicerol aos sítios ativos de Pt, deixando área livre para adsorção de H com o consequente aumento na região de dessorção de hidrogênio. Por outro lado, o catalisador livre de Ru tem toda a sua superfície disponível para a adsorção de glicerol.

Baixos θ_{Ru} prejudicam a reação, como mostrado pela baixa corrente para θ_{Ru} de 0,08 a 0,16. Poderíamos tentar racionalizar esse efeito como consequência da preferência inicial de ad-átomos de Ru na região de defeitos (110), uma vez que defeitos (110) recobertos com ad-átomos de Ru não apresentam catálise para eletro-oxidação de CO [57]. Como CO é o principal intermediário para oxidação completa do álcool [55], o comprometimento da catálise de CO promove o envenenamento superficial e compromete a REOG, consequentemente. Graus de recobrimento intermediários, $\theta_{Ru} = 0,42$ e $0,51$ recuperam as densidades de corrente, alcançando valores comparáveis aqueles para Pt/C. Adicionalmente, essa cobertura parcial de Ru facilita a REOG, deslocando os potenciais de início para valores mais baixos (Figura 3.7).

Figura 3 7 Varredura no sentido positivo obtido a partir do quinto voltamograma cíclico de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ GIOH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre $0,05$ e $1,0 \text{ V}$ para Pt/C com θ_{Ru} diferentes. As densidades de corrente foram compensadas pela corrente capacitiva para fornecer densidade de corrente faradaica.

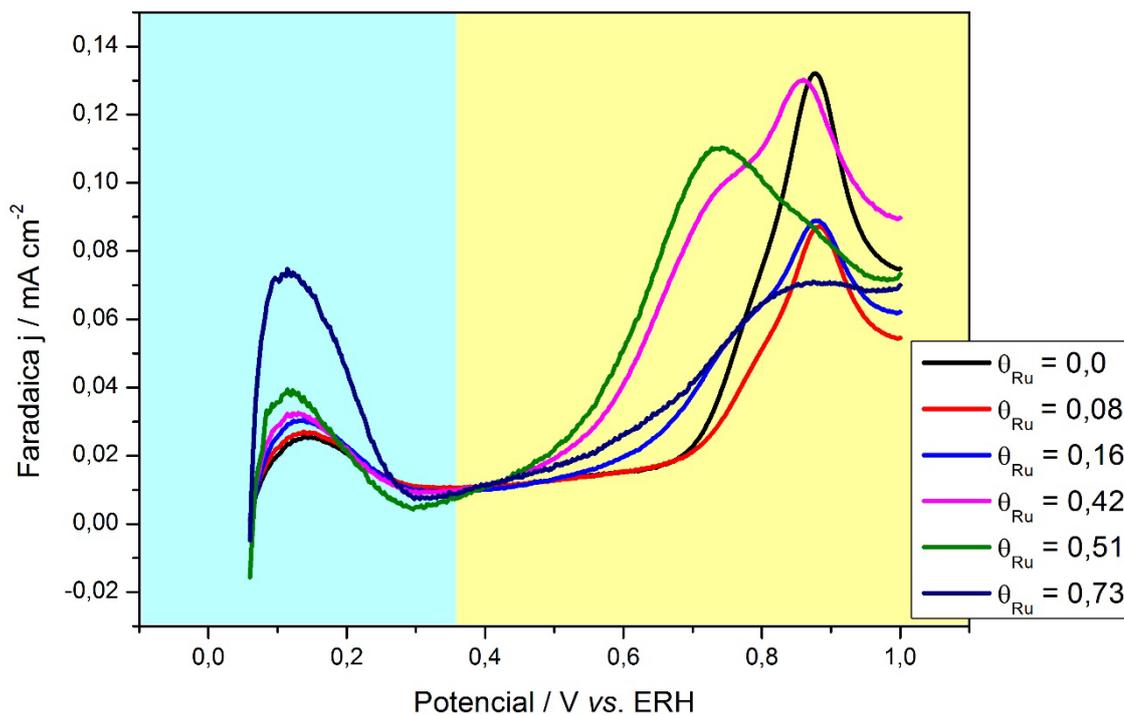
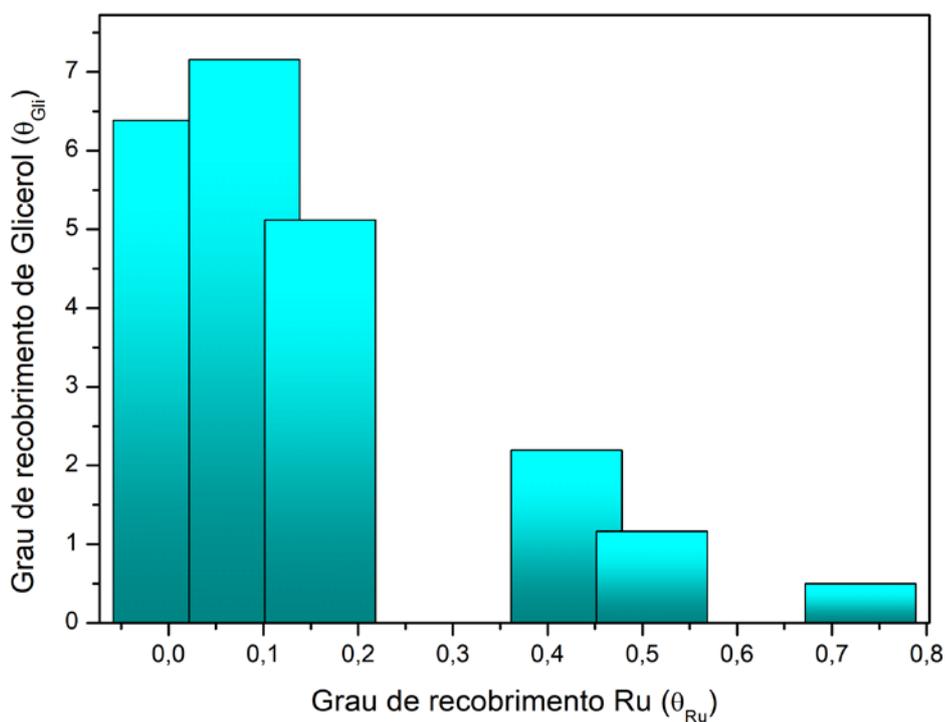
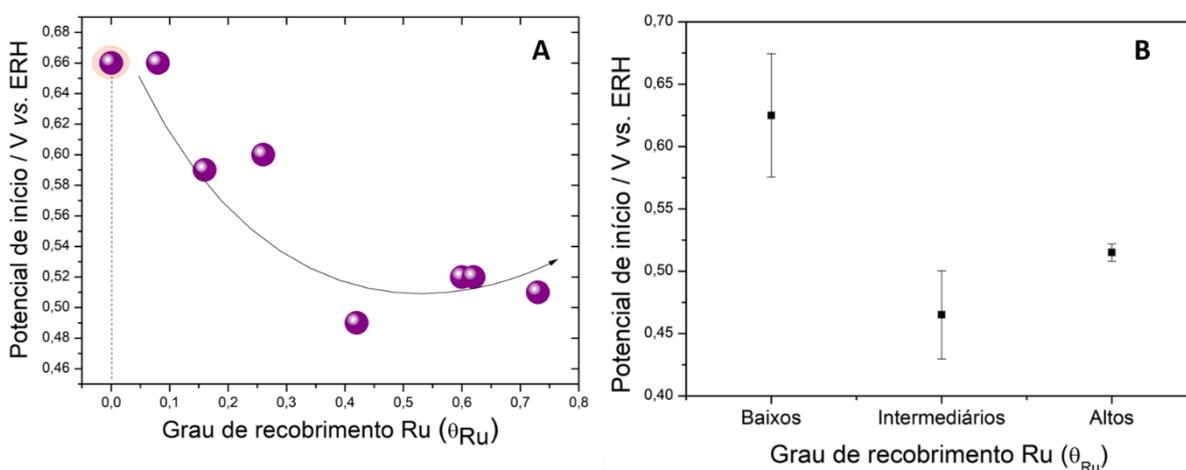


Figura 3 8 Relação entre o grau de recobrimento de glicerol e grau de recobrimento das NPs Pt/C com Ru. Resultado obtido a partir do quinto voltamograma cíclico de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ GIOH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre $0,05$ e $1,0 \text{ V}$.



A Figura 3.9 mostra a influência de θ_{Ru} no potencial de início da REOG, onde Pt/C com baixos recobrimentos requerem maiores potenciais para iniciar a reação, enquanto que o aumento de θ_{Ru} diminui o potencial de início, com o mínimo em 0,49 V para $\theta_{Ru} = 0,42$. Este deslocamento de potencial de início corresponde a uma melhora de 170 mV em comparação a Pt/C. Aumentos adicionais no grau de recobrimento não alteram significativamente o potencial de início. Essas características são consistentes com a contribuição de θ_{Ru} na densidade de corrente.

Figura 3 9 (A) Características dos potenciais de início em função do grau de recobrimento de Ru obtido a partir de voltamogramas cíclicos em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ GIOH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 . (B) Desvio padrão entre os potenciais de início para os diferentes eletrodos, θ_{Ru} baixos = 0,08 e 0,16, θ_{Ru} intermediários = 0,42 e 0,51 e θ_{Ru} altos = 0,60 e 0,73.



As atividades dos eletrodos também foram investigadas através de medidas potenciostáticas, como mostram os cronoamperogramas na Figura 3.10. O potencial foi fixado em 0,5 V e mantido por 1800 s na presença de glicerol. Baixos θ_{Ru} diminuem a densidade de corrente pseudo-estacionária ($\theta_{Ru} = 0,08$ e $0,16$), enquanto que θ_{Ru} intermediários aumentam esses valores. O valor mais alto é encontrado para Ru/Pt/C com $\theta_{Ru} = 0,42$, com aumento de 1,65 vez em comparação com Pt/C. Esta é uma melhora notável considerando o baixo potencial aplicado. Por outro lado, o $\theta_{Ru} = 0,73$ reduz a corrente. A Figura 3.11 mostra os desvios padrões entre as medidas de cronoamperometrias com recobrimentos próximos evidenciando que θ_{Ru} intermediários aumentam a densidade de corrente pseudo-estacionária.

Figura 3 10 Cronoamperogramas registrados a 0,5 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + 0,2 mol L^{-1} de glicerol durante 1800s, para Pt/C com diferentes θ_{Ru} .

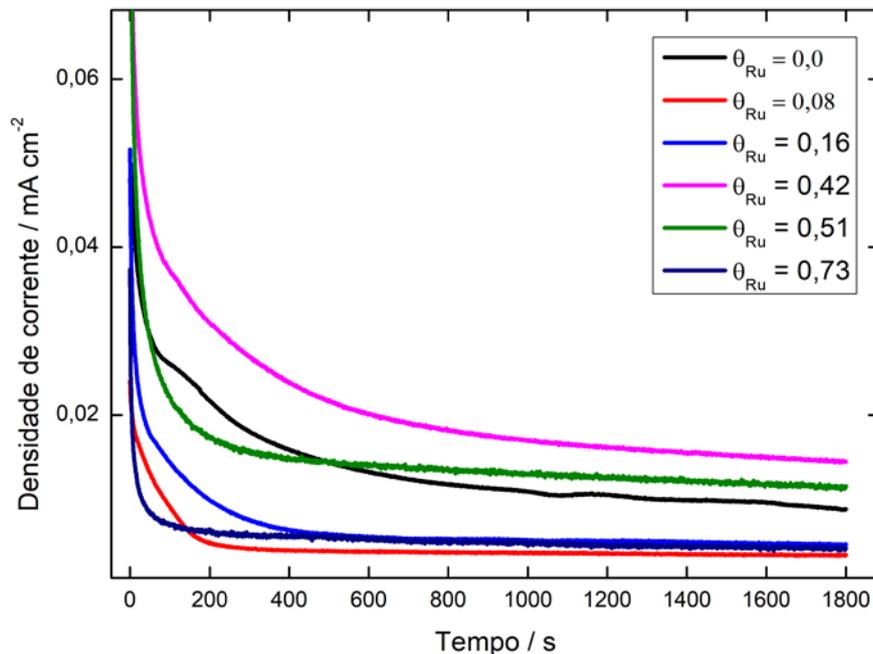
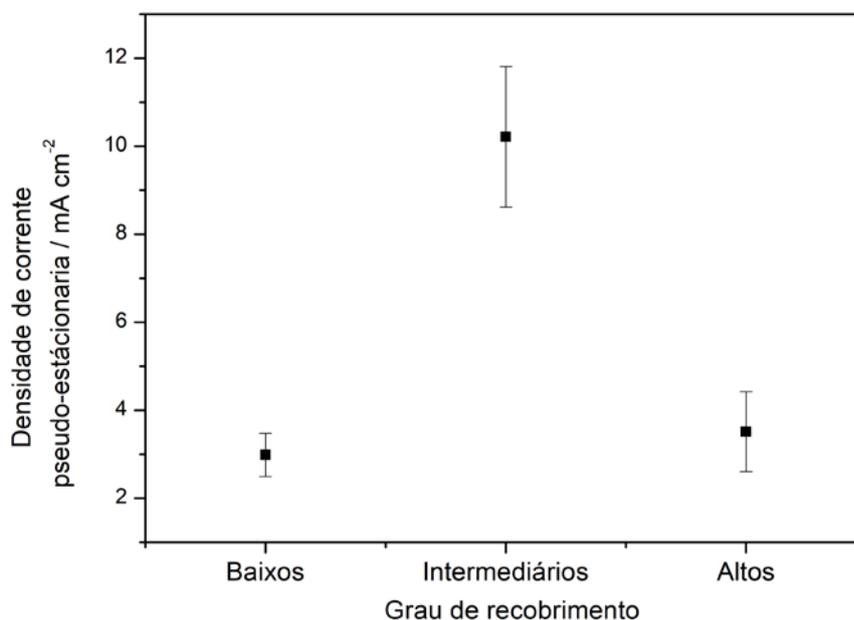


Figura 3 11 Desvio padrão entre os cronoamperogramas registrados a 0,5 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + 0,2 mol L^{-1} de glicerol durante 1800s, com diferentes recobrimentos de Ru, θ_{Ru} baixos = 0,08 e 0,10, θ_{Ru} intermediários = 0,51 e 0,60 e θ_{Ru} altos = 0,73 e 0,81.



As medidas potenciostáticas corroboram os resultados potenciodinâmicos, mostrando que os θ_{Ru} intermediários, em torno de 0,42 – 0,51, facilitam a REOG, diminuindo o potencial de início e aumentando a densidade de corrente. O melhor desempenho para θ_{Ru} intermediários é uma consequência de uma contribuição equilibrada da adsorção de glicerol em Pt [58] e a capacidade de trazer espécies oxigenadas para a superfície usando Ru [33].

A estabilidade dos eletrodos é investigada seguindo a densidade de corrente e comparando as mudanças no grau de recobrimento antes e depois de 100 sucessivos ciclos voltamétricos na presença de glicerol. A Figura 3.12 mostra as densidades de corrente a 0,8 V, normalizadas pelos valores iniciais em função dos sucessivos ciclos. As densidades de corrente diminuem para todos os catalisadores, exceto aqueles com $\theta_{Ru} = 0,60$ e $0,73$. No entanto, neste caso específico, essa estabilidade é apenas virtual, como consequência da sua fraca atividade inicial.

Todos os catalisadores de Pt/C decorados com Ru exibiram estabilidade melhorada em comparação com o catalisador não decorado, o qual perde ~47% de sua atividade inicial. O catalisador mais estável para a REOG em meio ácido é Ru/Pt/C com $\theta_{Ru} = 0,51$ (Figura 3.12). A Figura 3.13 resume os parâmetros encontrados na Figura 3.12, como perda em densidades de corrente normalizadas e a variação da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *Electrochemically Active Surface Area*). A Figura 3.13 (A) mostra que o aumento em θ_{Ru} proporciona estabilidade aos eletrodos. Portanto, as ilhas de Ru na superfície de Pt evitam o decaimento da densidade de corrente.

Figura 3 12 Densidades de corrente normalizadas a 0,8 V por 100 sucessivos voltamogramas cíclicos para diferentes graus de recobrimento de Ru. Medidas realizadas a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,05 e 0,8 V em $0,2 \text{ mol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

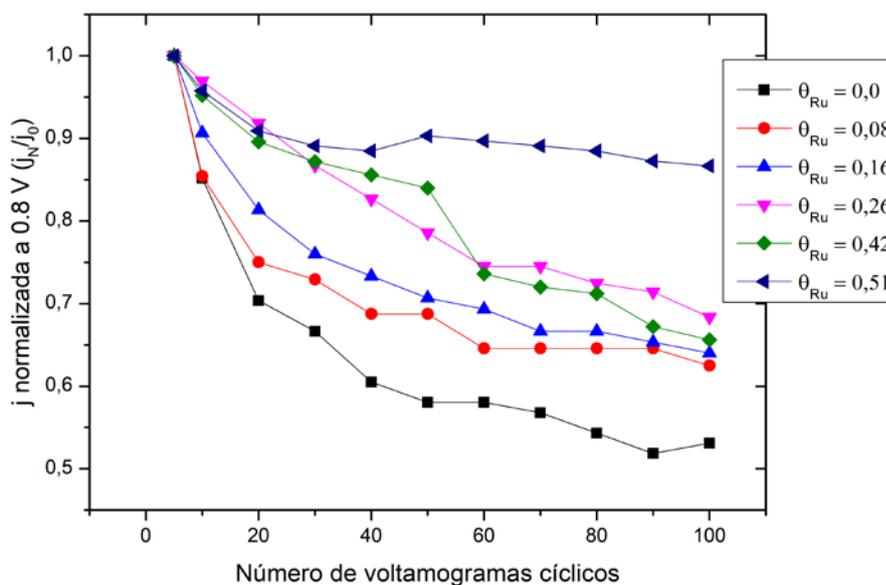
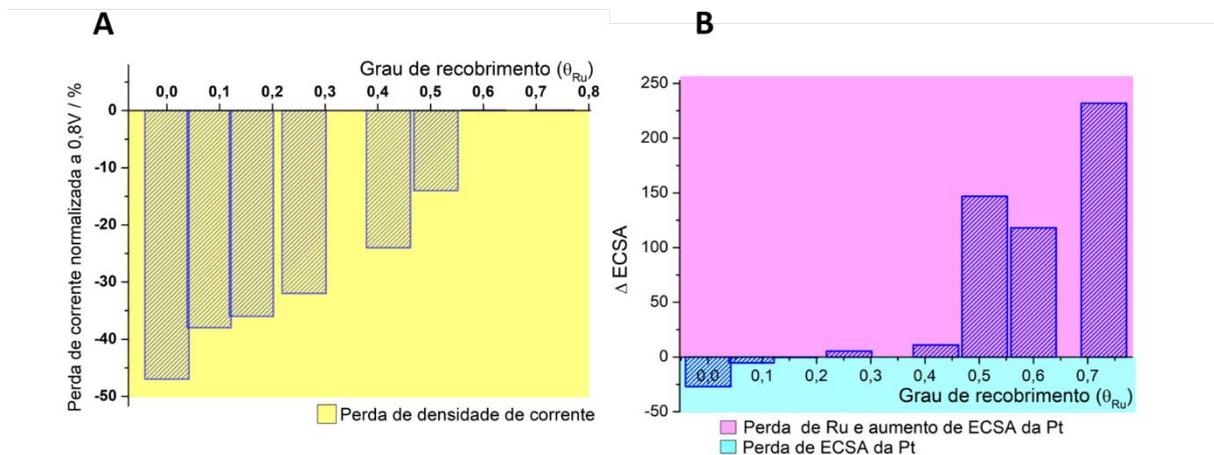


Figura 3 13 (A) Perda de densidade de corrente a 0,8 V durante 100 sucessivos voltamogramas cíclicos entre 0,05 e 0,8 V em 0,2 mol L⁻¹GIOH + 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ a 0,05 V s⁻¹. (B) Variação na área superficial eletroquimicamente ativa para os 100 sucessivos voltamogramas cíclicos para os diferentes catalisadores Pt/C decorados com Ru.



A variação de ECSA mostrado na Figura 3.13 (B) ilustra a competição entre a perda e o aumento na área superficial de Pt, onde o aumento é consequência da perda de Ru da superfície. Foi relatado que sucessivos ciclos de potenciais em meio ácido pode desprender o metal menos nobre da superfície do catalisador [50], que neste caso é o Ru. Pt/C perde 27% de sua ECSA inicial após o teste de estabilidade. $\theta_{Ru} = 0,08$ exibe uma perda de ECSA de ~5%, sugerindo aumento de estabilidade. Para Ru/Pt/C com $\theta_{Ru} = 0,16$ em diante, os sucessivos ciclos na presença de glicerol aumentam o ECSA, como consequência da remoção de Ru da superfície de Pt. Os graus de recobrimento entre 0,26 e 0,42 aumentam ECSA de ~5 e ~11%, respectivamente. θ_{Ru} superiores a 0,50 aumentam o ECSA em mais de 100%, sugerindo uma remoção agressiva, revelando a superfície de Pt livre de ad-átomos de Ru. Por exemplo, ensaios de estabilidade com o catalisador de $\theta_{Ru} = 0,73$ aumenta a ECSA em ~230%. Em resumo, o grau de recobrimento intermediário de $\theta_{Ru} = 0,42$ muda o potencial de início para valores mais baixos, tem a maior densidade de corrente pseudo-estacionária e com perda de apenas 11% de θ_{Ru} .

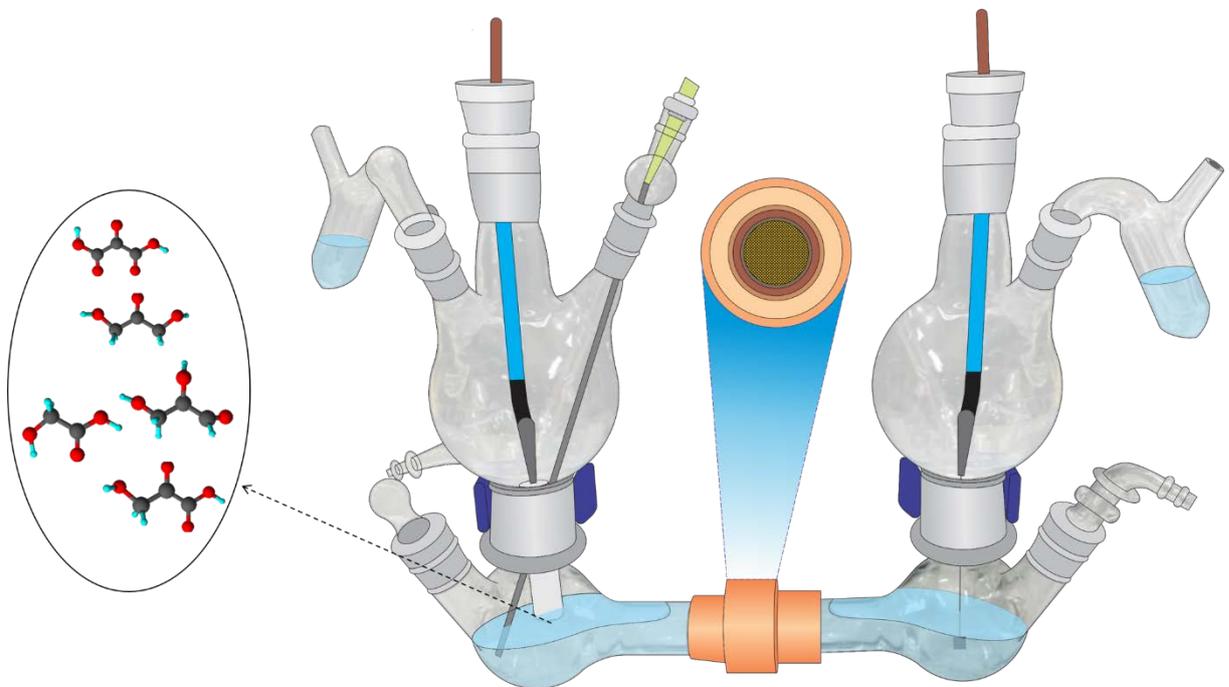
3.3. CONCLUSÃO

O método de decoração hidrodinâmica em configuração *wall-jet* permitiu rápida decoração de NPs de Pt/C com ad-átomos de Ru com diferentes graus de recobrimento. O controle de parâmetros como volume de precursor, velocidade de injeção e concentração de reagentes permitiu a confecção de eletrodos de Pt/C com graus de recobrimentos de Ru na faixa de 0.08 à 0.73. A atividade e estabilidade destes eletrodos foram comparadas a um eletrodo modificado com NPs de Pt/C comerciais.

Dentre os catalisadores, Pt/C com graus de recobrimento intermediários de Ru, em $\sim \theta_{Ru} = 0,42$, deslocam o potencial de início 170 mV para valores mais baixos que o catalisador comercial, sugerindo que os ad-átomos facilitam a reação de REOG. Além disso, as densidades de corrente são melhoradas para todos os catalisadores decorados com Ru em comparação a Pt/C, com máximo em $\theta_{Ru} = 0,42$. Com relação à estabilidade dos materiais, apesar de $\theta_{Ru} = 0,51$ apresentar maior estabilidade eletroquímica, sugerimos o uso de NPs de Pt/C com $\theta_{Ru} = 0,42$ por aliar estabilidade elevada e baixa perda de recobrimento.

CAPÍTULO 4

O impacto do grau de recobrimento de Ru sobre Pt/C na eletrólise de glicerol



4. RESUMO

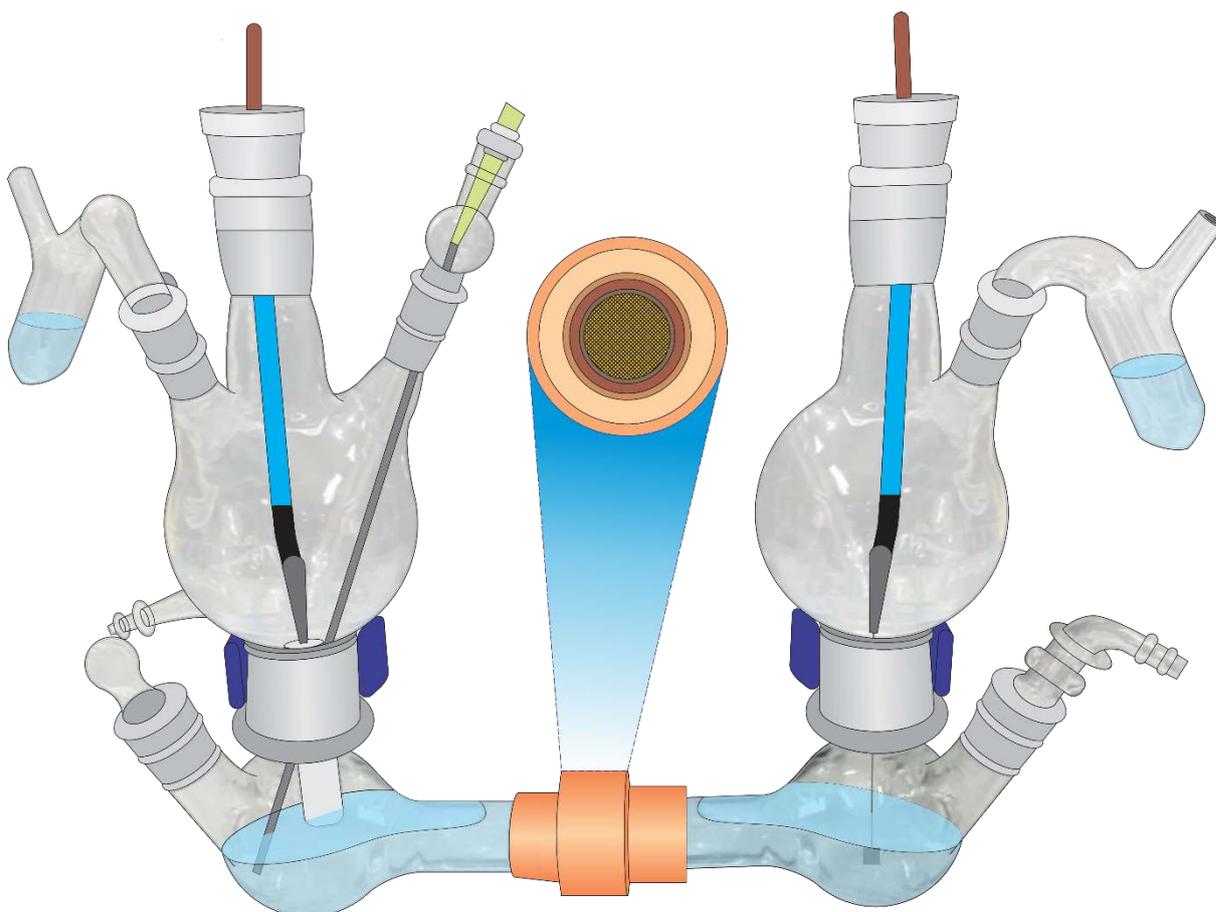
Como discutido no Capítulo 3, diferentes graus de recobrimento das NPs resultam em diferentes atividades catalíticas, influenciando a rota da eletro-oxidação de glicerol. Neste âmbito foram feitas eletrolises a longo tempo em três graus de recobrimento de NPs Pt/C com Ru para investigar a seletividade frente à eletro-oxidação de glicerol. Foi utilizada a técnica de Cromatografia Líquida de alta Eficiência para identificar e quantificar os coprodutos da eletro-oxidação de glicerol. Apesar de mais estudos serem necessários, nós identificamos que baixos graus de recobrimento de Ru não desviam as vias de reação em quantidades identificáveis. No entanto, recobrimentos elevados parecem aumentar a quantidade relativa de ácido mesoxálico e/ou hidroxipirúvico.

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Experimentos de eletrólise

A investigação da seletividade dos catalisadores de Pt/C com diferentes θ_{Ru} foi investigada por eletrólise de longo tempo, onde o eletrodo de carbono vítreo modificado é submetido a 0,7 V por 15 h na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + Glicerol 0,2 mol L^{-1} . Para esses experimentos, nós construímos um eletrolisador de vidro de dois compartimentos, os quais são separados por uma membrana polimérica de troca iônica (Nafion424[®]). Um compartimento contém um contra eletrodo e o outro contém o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, como ilustra a Figura 4.1. Desse modo, os compostos formados sobre a superfície do contra eletrodo, mesmo em concentrações traço, não influenciam na natureza dos produtos formados sobre o eletrodo de trabalho.

Figura 4 1 Esquema de um eletrolisador de vidro do tipo-H.



4.1.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A separação e quantificação dos produtos da eletro-oxidação de glicerol foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*) (Agilent Technologies, modelo 1220) com detector de arranjo de diodos, utilizando uma coluna Rezex ROA-Ácido com pré-coluna de mesma fase estacionária. A melhor condição encontrada foi: eluente de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de ácido sulfúrico, temperatura da coluna de 75°C e 210 nm de comprimento de onda. A taxa de fluxo foi realizada de modo gradiente com a eluição começando a 0,25 mL/min e terminando em 0,4 mL/min por um tempo total de 20 min. Para identificar, usamos o tempo de retenção e quantificar usamos a área do pico dos compostos alvo. Foi feita uma curva de calibração de padrão externo em uma faixa de concentração entre $2,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com os seguintes padrões ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido fórmico, ácido glioxílico, dihidroxiacetona, ácido glicólico, ácido glicérico e gliceraldeído (todos Sigma-Aldrich).

Após a eletrólise de longo período, uma alíquota de 30 µL foi retirada de uma região próxima à superfície do eletrodo e diluída em 300 µL de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. Em seguida, as alíquotas foram filtradas em uma membrana de Nylon de 0,22 µm. Finalmente, 30 µL foram injetados automaticamente no sistema HPLC para análise.

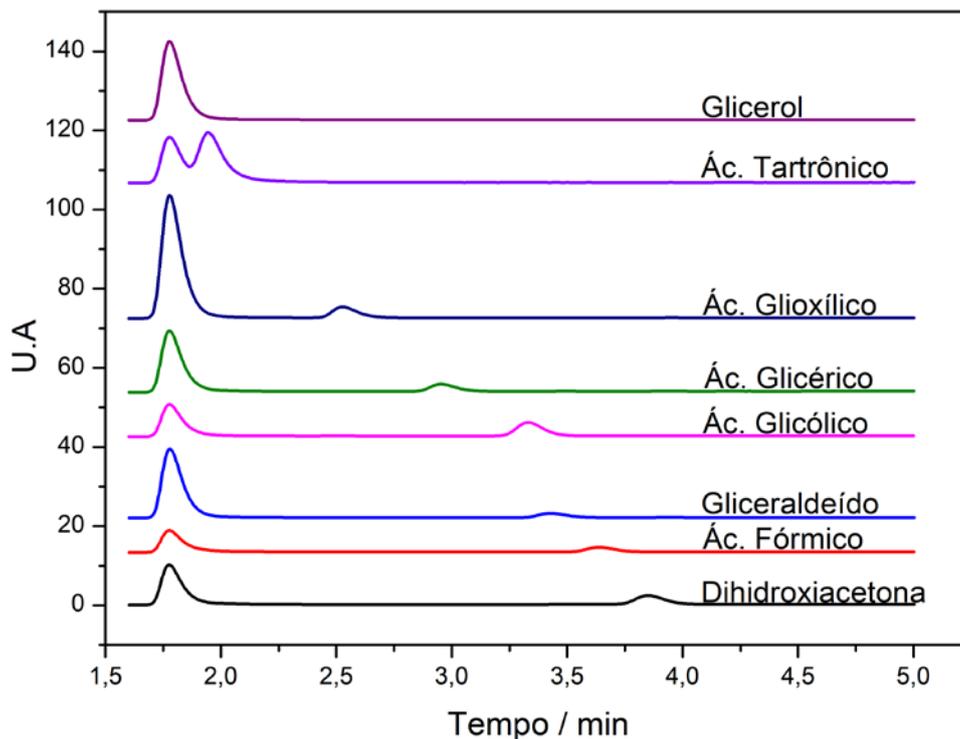
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A identificação dos compostos carbonílicos pôde ser feita através dos cromatogramas devido aos diferentes tempos de retenção de alguns picos, como ilustrado na Figura 4.2. O ácido sulfúrico, eluente mais comum usado para a determinação de ácido orgânicos na coluna Rezex em cromatografia líquida [12], foi usado como fase móvel em concentração 5×10^{-4} mol L⁻¹, assistindo a separação dos compostos. Para quantificação, foi obtida uma linearidade dentro do intervalo estudado de 2×10^{-5} a 1×10^{-4} mol L⁻¹, com um coeficiente de correlação superior a 0,97. Os cromatogramas para os padrões em diferentes concentrações, bem como a curva de calibração para estes compostos são mostrados na Figura 4.3.

O destaque na Figura 4.3 (A) mostra a ampliação da região com os picos de gliceraldeído e ácido glicólico, que apresentam tempos de retenção próximos. Para identificação e quantificação relativa destes compostos, nós utilizamos o processamento matemático de deconvolução que separa os picos sobrepostos. Este simples procedimento

vem sendo aplicada em diversos ramos da Química Analítica, como em separação de picos eletroanalíticos, cromatográficos e espectroscópicos [59,60].

Figura 4 2 Cromatogramas ilustrativos dos padrões em concentração $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em 100% de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 75°C .



Os parâmetros obtidos para as curvas de calibração de cada um dos compostos orgânicos são apresentados na Tabela 4.1. Os limites de detecção foram determinados por $\text{LD} = 3 \text{ SD}/\text{Inclinação}$, onde SD é desvio padrão do intercepto e os limites de quantificação foram calculados por $\text{LQ} = 10 \text{ SD}/\text{Inclinação}$. Foi obtida uma linearidade para cada produto dentro do intervalo estudado com um coeficiente de correlação superior a 0,97. A menor concentração detectável neste sistema foi para a mistura ácido glicólico e gliceraldeído.

Figura 4 3 (A) Cromatogramas de uma mistura de padrões de ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido glioxílico, ácido glicólico, gliceraldeído, ácido fórmico e dihidroxiacetona nas concentrações de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} mol L⁻¹. (B) Curva de calibração de todos os padrões.

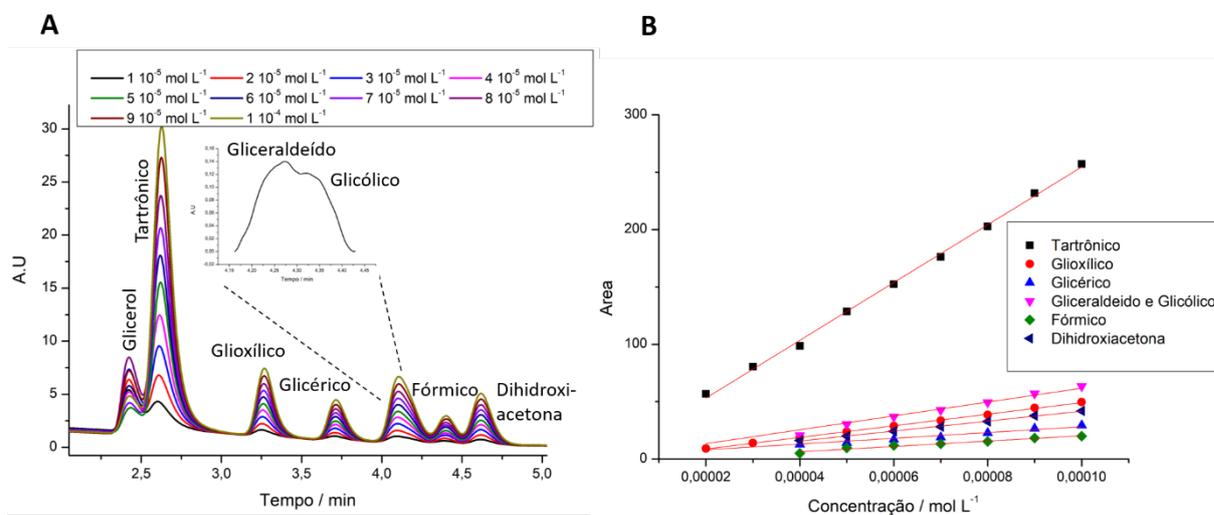


Tabela 4 1 Dados de linearidade dos padrões orgânicos.

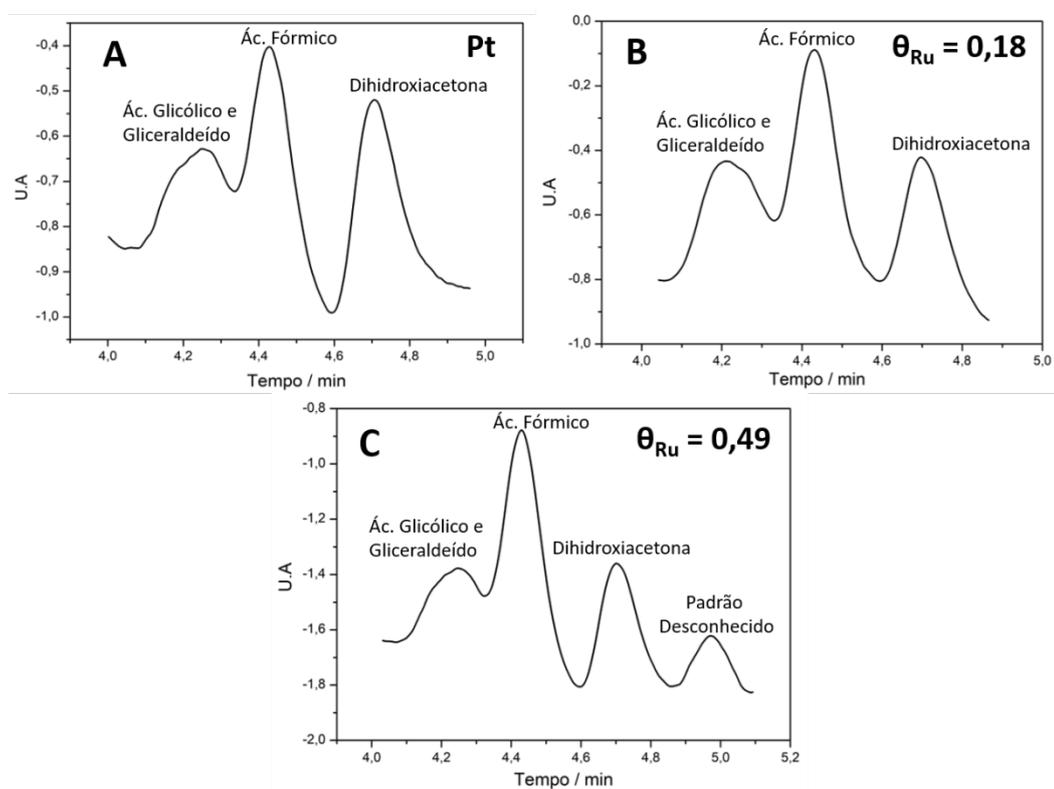
Padrões	Intercepto	Inclinação	Coefficiente de correlação	Limite de detecção / mol L ⁻¹	Limite de quantificação / mol L ⁻¹
Ácido Tartrônico	2,732	$2,518 \times 10^6$	0,998	$3,085 \times 10^{-6}$	$1,028 \times 10^{-5}$
Ácido Glioxílico	-1,296	$5,046 \times 10^6$	0,998	$2,272 \times 10^{-6}$	$7,574 \times 10^{-6}$
Ácido Glicérico	0,080	$2,886 \times 10^6$	0,980	$1,243 \times 10^{-5}$	$4,144 \times 10^{-5}$
Gliceraldeído e Ácido Glicólico	-5,646	$6,936 \times 10^6$	0,996	$5,614 \times 10^{-6}$	$1,871 \times 10^{-5}$
Ácido Fórmico	-3,033	$2,336 \times 10^6$	0,970	$1,558 \times 10^{-5}$	$5,195 \times 10^{-5}$
Dihidroxiacetona	-1,561	$4,325 \times 10^6$	0,997	$4,344 \times 10^{-6}$	$1,448 \times 10^{-5}$

A partir da curva de calibração de padrão externo, é possível identificar os produtos resultado da eletrólise de glicerol. No entanto, a quantificação absoluta não foi possível devido à dificuldade em quantificar glicerol. Como comentado anteriormente, os detalhes de medidas de cromatografia líquida de produtos da eletro-oxidação de glicerol nunca foram reportados com clareza. Neste trabalho, descobrimos e reportamos pela primeira vez que o pico que identifica glicerol varia aleatoriamente na presença de outros compostos carbonílicos quando a concentração é aumentada linearmente, ou seja, o sinal de glicerol não aumenta linearmente com o aumento da concentração em uma mistura. Portanto, estamos seguros em afirmar que a quantificação de glicerol (ou taxa de conversão da reação) através da quantificação deste álcool utilizando curva de calibração externa construída apenas com

glicerol resulta interpretação equivocada. Desta forma, tentamos encontrar algumas rotas de REOG; no entanto, a quantificação e o cálculo da taxa de conversão não fazem parte deste trabalho.

Como referência, utilizamos a eletrólise de glicerol sobre NPs de Pt/C, na qual identificamos ~25% de gliceraldeído, ~25% de ácido glicólico, ~39% de ácido fórmico e ~11% de dihidroxiacetona, em composição relativa. Para os eletrodos bi-metálicos, foram utilizados catalisadores com θ_{Ru} de 0,18, 0,49 e 0,70 para visitar uma ampla faixa de composição. A Figura 4.4 mostra os respectivos cromatogramas.

Figura 4 4 Cromatogramas das eletrólises de glicerol sobre (A) Pt, (B) $\theta_{Ru} = 0,18$ e (C) $\theta_{Ru} = 0,49$.

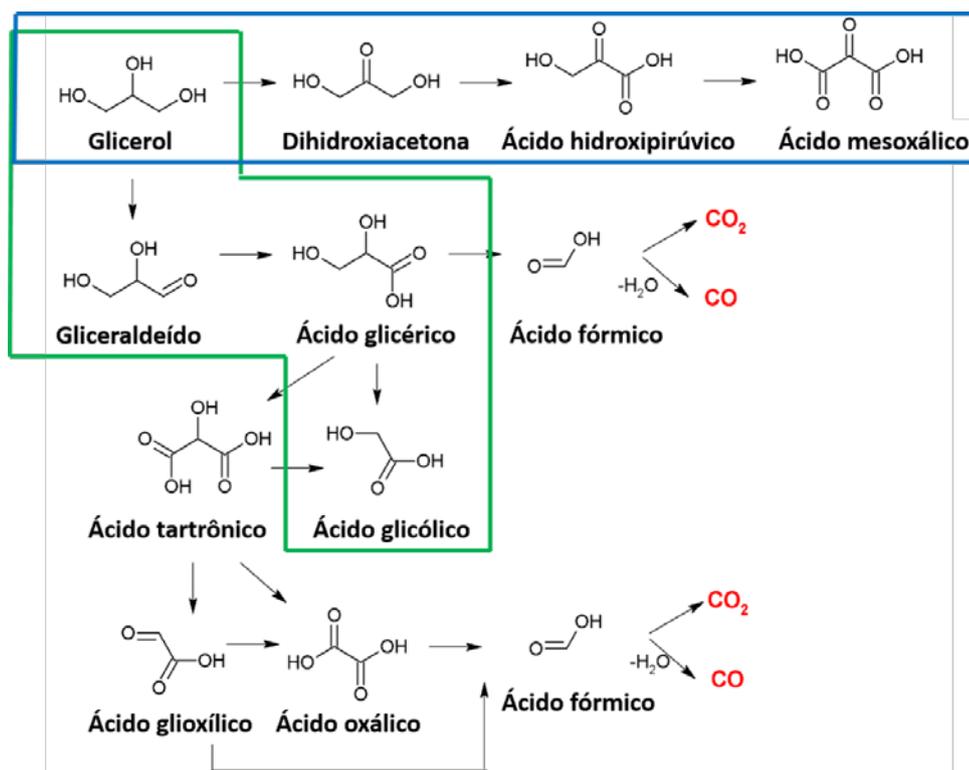


O catalisador com $\theta_{Ru} = 0,18$ não influencia os produtos da REOG em quantidades identificáveis. Desta forma, podemos inferir que baixo recobrimento de Ru não desvia as vias de reação. Esse resultado está em linha com a investigação da atividade catalítica descrita no Capítulo 3, onde é mostrado que baixos θ_{Ru} não aumentam a densidade de corrente ou modificam o potencial de início da reação. Eletrólise sobre Ru/Pt/C com $\theta_{Ru} = 0,49$ resultou em uma mistura diferente. Um pico adicional foi identificado. No entanto, este não está presente em nossas curvas de calibração. Considerando os trabalhos de Da Silva *et al.* e Huang *et al.* que investigaram a seletividade de NPs de ligas de PtRu sintetizadas pelo método de co-redução orientado eletrostaticamente e nanocatalisadores sintetizados pela redução de

NaBH₄, sugerimos que o pico adicional pode estar relacionado com a presença de ácido mesoxálico, hidroxipirúvico ou uma mistura destes dois compostos. Esses padrões estão em fase de aquisição, por isso a identificação precisa não faz parte deste documento. Ainda assim, vale ressaltar que estes compostos apresentam elevado valor de mercado, especificamente, o ácido hidroxipirúvico pode alcançar R\$ 58.881,08 g.

Neste contexto, nós sugerimos as vias de reação, as quais são ilustradas na Figura 4.5. Para isso, nós consideramos os produtos encontrados aqui e em publicações anteriores relacionadas à reação de eletro-oxidação de glicerol sobre PtRu. Nas duas principais reações de partida, o glicerol é eletro-oxidado a dihidroxiacetona e/ou gliceraldeído, ambos encontrados em superfície de Pt e PtRu. Na primeira via (em destaque azul) o glicerol sofre oxidação no carbono central resultando em dihidroxiacetona, que pode ser novamente oxidado a ácido hidroxipirúvico e posteriormente a ácido mesoxálico. Na segunda proposta de via de reação (em destaque verde), o glicerol sofre o ataque no carbono primário formando gliceraldeído que se oxida formando ácido glicérico que pode se oxidar mais uma vez a ácido glicólico (produtos encontrados na eletrolise) mas pode se oxidar ainda a ácido fórmico e ácido tartrônico. O ácido tartrônico ainda pode ser convertido a ácido glioxílico e ácido oxálico, antes do glicerol ser oxidado por completo a CO₂ ocorre a formação de ácido fórmico.

Figura 4 5 Caminhos sugeridos para a reação de eletro-oxidação de glicerol. Adaptado de [5].



Resumidamente, podemos afirmar que baixos graus de recobrimentos de Ru sobre Pt não modificam as vias de reação da REOG. Por outro lado, ilhas de Ru que formam elevados θ_{Ru} desviam as rotas para formação de ácido mesoxálico e/ou hidropirúvico, o que é um fator importante dado os valores de mercado destes compostos. No entanto, vale ressaltar que estes catalisadores não apresentam seletividade acentuada. O ponto mais importante deste capítulo foi constatar a possibilidade de desvios nas vias da REOG apenas com a decoração eletroquímica de Pt/C com ad-átomos, sem a necessidade do uso de complexos, caros e demorados procedimentos de síntese e limpeza de NPs para formação de ligas específicas de difícil controle de composição.

4.3. CONCLUSÃO

As eletrólises de longo tempo com catalisadores de Pt/C com diferentes θ_{Ru} feitas no eletrolisador do tipo-H contendo uma membrana de troca iônica e potencial fixo em 0,7 V mostraram que baixos θ_{Ru} conduzem a eletro-oxidação de glicerol para gliceraldeído, ácido glicólico, ácido fórmico e dihidroxiacetona, sem desvio de reação se comparado a Pt/C. θ_{Ru} intermediários parecem modificar as vias de oxidação para a produção de ácido mesoxálico e/ou hidropirúvico em adição aos outros já presentes. Apesar de não apresentar seletividade, os catalisadores de Ru/Pt/C investigados até o momento mostram ser potenciais ânodos para modificar as vias reação.

5. REFERÊNCIAS

- [1] WEO 2017, (n.d.). <https://www.iea.org/weo2017/#section-1-2> (accessed November 15, 2017).
- [2] U. Lucia, Overview on fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 164–169. doi:10.1016/j.rser.2013.09.025.
- [3] E.R. González, E.A. Ticianelli, Célula a Combustível Uma Alternativa Promissora, *Química Nova*. 3 (1989) 268-272.
- [4] H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, E.R. González, Células a Combustível: Energia Limpa a partir de fontes renováveis, *Química Nova na Escola*. 15 (2002) 28-34.
- [5] A.P. Umpierre, F. Machado, Glycerochemistry and Glycerol Valorization, *Rev. Virtual Quím.* 5 (2013) 106-116. doi:10.5935/1984-6835.20130010.
- [6] C.A. Martins, O.A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, “Bleaching” glycerol in a microfluidic fuel cell to produce high power density at minimal cost, *Chem. Commun.* (2017). doi:10.1039/C7CC08190A.
- [7] A.C. Garcia, M.J. Kolb, C. van Nierop y Sanchez, J. Vos, Y.Y. Birdja, Y. Kwon, G. Tremiliosi-Filho, M.T.M. Koper, Strong Impact of Platinum Surface Structure on Primary and Secondary Alcohol Oxidation during Electro-Oxidation of Glycerol, *ACS Catal.* 6 (2016) 4491–4500. doi:10.1021/acscatal.6b00709.
- [8] L. Huang, J.-Y. Sun, S.-H. Cao, M. Zhan, Z.-R. Ni, H.-J. Sun, Z. Chen, Z.-Y. Zhou, E.G. Sorte, Y.J. Tong, S.-G. Sun, Combined EC-NMR and In Situ FTIR Spectroscopic Studies of Glycerol Electrooxidation on Pt/C, PtRu/C, and PtRh/C, *ACS Catal.* 6 (2016) 7686–7695. doi:10.1021/acscatal.6b02097.
- [9] L. Thia, M. Xie, Z. Liu, X. Ge, Y. Lu, W.E. Fong, X. Wang, Copper-Modified Gold Nanoparticles as Highly Selective Catalysts for Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Solution, *ChemCatChem.* (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/cctc.201600725.
- [10] Y. Kwon, T.J.P. Hersbach, M.T.M. Koper, Electro-Oxidation of Glycerol on Platinum Modified by Adatoms: Activity and Selectivity Effects, *Top. Catal.* 57 (2014) 1272–1276. doi:10.1007/s11244-014-0292-6.
- [11] R.G. Da Silva, S. Aquino Neto, K.B. Kokoh, A.R. De Andrade, Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products, *J. Power Sources.* 351 (2017) 174–182. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.101.
- [12] Y. Kwon, Y. Birdja, I. Spanos, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth, *ACS Catal.* 2 (2012) 759–764. doi:10.1021/cs200599g.
- [13] S. Lee, H.J. Kim, E.J. Lim, Y. Kim, Y. Noh, G.W. Huber, W.B. Kim, Highly selective transformation of glycerol to dihydroxyacetone without using oxidants by a PtSb/C-catalyzed electrooxidation process, *Green Chem.* (2016). doi:10.1039/C5GC02865E.
- [14] L.M. Palma, T.S. Almeida, V.L. Oliveira, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.R. de Andrade, K. Servat, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, Identification of chemicals resulted in selective glycerol conversion as sustainable fuel on Pd-based anode nanocatalysts, *RSC Adv.* 4 (2014) 64476–64483. doi:10.1039/C4RA09822F.
- [15] H. Wang, L. Thia, N. Li, X. Ge, Z. Liu, X. Wang, Pd Nanoparticles on Carbon Nitride–Graphene for the Selective Electro-Oxidation of Glycerol in Alkaline Solution, *ACS Catal.* 5 (2015) 3174–3180. doi:10.1021/acscatal.5b00183.
- [16] A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, Bi-modified palladium nanocubes for glycerol electrooxidation, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 335–338. doi:10.1016/j.elecom.2013.07.022.

- [17] N. Benipal, J. Qi, Q. Liu, W. Li, Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 210 (2017) 121–130. doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.082.
- [18] Y. Kwon, T.J.P. Hersbach, M.T.M. Koper, Electro-Oxidation of Glycerol on Platinum Modified by Adatoms: Activity and Selectivity Effects, *Top. Catal.* 57 (2014) 1272–1276. doi:10.1007/s11244-014-0292-6.
- [19] M.S.E. Houache, E. Cossar, S. Ntais, E.A. Baranova, Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation, *J. Power Sources.* (2017). doi:10.1016/j.jpowsour.2017.08.089.
- [20] P.S. Fernández, C.A. Martins, M.E. Martins, G.A. Camara, Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways, *Electrochimica Acta.* 112 (2013) 686–691. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.032.
- [21] Y. Kwon, Y. Birdja, I. Spanos, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth, *ACS Catal.* 2 (2012) 759–764. doi:10.1021/cs200599g.
- [22] P.S. Fernández, M.E. Martins, G.A. Camara, New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes, *Electrochimica Acta.* 66 (2012) 180–187. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.069.
- [23] L. Thia, M. Xie, Z. Liu, X. Ge, Y. Lu, W.E. Fong, X. Wang, Copper-Modified Gold Nanoparticles as Highly Selective Catalysts for Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Solution, *ChemCatChem.* 8 (2016) 3272–3278. doi:10.1002/cctc.201600725.
- [24] P.S. Fernández, C.A. Martins, M.E. Martins, G.A. Camara, Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways, *Electrochimica Acta.* 112 (2013) 686–691. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.032.
- [25] C.A. Martins, P.S. Fernández, H.E. Troiani, M.E. Martins, G.A. Camara, Ethanol vs. glycerol: Understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO₂ on Pt nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.* 717–718 (2014) 231–236. doi:10.1016/j.jelechem.2014.01.027.
- [26] O.O. Fashedemi, H.A. Miller, A. Marchionni, F. Vizza, K.I. Ozoemena, Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@Fe core-shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity, *J Mater Chem A.* 3 (2015) 7145–7156. doi:10.1039/C5TA00076A.
- [27] J. Maya-Cornejo, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, L. Álvarez-Contreras, F.J. Rodríguez Valadez, M.P. Gurrola, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Electrooxidation of crude glycerol as waste from biodiesel in a nanofluidic fuel cell using Cu@Pd/C and Cu@Pt/C, *Fuel.* 183 (2016) 195–205. doi:10.1016/j.fuel.2016.06.075.
- [28] J. Han, Y. Kim, H.W. Kim, D.H.K. Jackson, D. Lee, H. Chang, H.-J. Chae, K.-Y. Lee, H.J. Kim, Effect of atomic-layer-deposited TiO₂ on carbon-supported Ni catalysts for electrocatalytic glycerol oxidation in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 83 (2017) 46–50. doi:10.1016/j.elecom.2017.08.023.
- [29] A.C. Garcia, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, G. Tremiliosi-Filho, Unexpected Activity for Glycerol Electro-Oxidation of Nanostructured Pd–Pt and Pd–Pt–Ru Catalysts, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 1314–1319. doi:10.1002/celec.201600742.
- [30] A. Falase, K. Garcia, C. Lau, P. Atanassov, Electrochemical and in situ IR characterization of PtRu catalysts for complete oxidation of ethylene glycol and glycerol, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1488–1491. doi:10.1016/j.elecom.2011.10.001.

- [31] H.J. Kim, S.M. Choi, M.H. Seo, S. Green, G.W. Huber, W.B. Kim, Efficient electrooxidation of biomass-derived glycerol over a graphene-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 890–893. doi:10.1016/j.elecom.2011.05.031.
- [32] L. Huang, J.-Y. Sun, S.-H. Cao, M. Zhan, Z.-R. Ni, H.-J. Sun, Z. Chen, Z.-Y. Zhou, E.G. Sorte, Y.J. Tong, S.-G. Sun, Combined EC-NMR and In Situ FTIR Spectroscopic Studies of Glycerol Electrooxidation on Pt/C, PtRu/C, and PtRh/C, *ACS Catal.* 6 (2016) 7686–7695. doi:10.1021/acscatal.6b02097.
- [33] L.M. Palma, T.S. Almeida, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, A.R. de Andrade, Effect of Co-catalyst on the Selective Electrooxidation of Glycerol over Ruthenium-based Nanomaterials, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 39–45. doi:10.1002/celec.201600406.
- [34] C.R. Zanata, P.S. Fernández, H.E. Troiani, A.L. Soldati, R. Landers, G.A. Camara, A.E. Carvalho, C.A. Martins, Rh-decorated PtIrOx nanoparticles for glycerol electrooxidation: Searching for a stable and active catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 445–455. doi:10.1016/j.apcatb.2015.08.021.
- [35] V. Armendáriz, C.A. Martins, H.E. Troiani, L.C.S. de Oliveira, J.M. Stropa, G.A. Camara, M.E. Martins, P.S. Fernández, Obtaining Clean and Well-dispersed Pt NPs with a Microwave-assisted Method, *Electrocatalysis.* 5 (2014) 279–287. doi:10.1007/s12678-014-0194-1.
- [36] M.C. Figueiredo, O. Sorsa, R.M. Arán-Ais, N. Doan, J.M. Feliu, T. Kallio, Trimetallic catalyst based on PtRu modified by irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells, *J. Catal.* 329 (2015) 69–77. doi:10.1016/j.jcat.2015.04.032.
- [37] H.-Y. Chou, C.-K. Hsieh, M.-C. Tsai, Y.-H. Wei, T.-K. Yeh, C.-H. Tsai, Pulse electrodeposition of Pt and Pt–Ru methanol-oxidation nanocatalysts onto carbon nanotubes in citric acid aqueous solutions, *Thin Solid Films.* 584 (2015) 98–102. doi:10.1016/j.tsf.2014.12.016.
- [38] F.J. Vidal-Iglesias, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Towards More Active and Stable Electrocatalysts for Formic Acid Electrooxidation: Antimony-Decorated Octahedral Platinum Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 964–967. doi:10.1002/anie.201207517.
- [39] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6 ed., internat. student ed, Thomson Brooks/Cole, Belmont, Calif, 2007.
- [40] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702. doi:10.1021/ed060p702.
- [41] Daniel C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 8^a, Oswaldo Esteves, Julio Carlos Afonso, China Lake, California, 2010.
- [42] Y. Kwon, M.T.M. Koper, Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol, *Anal. Chem.* 82 (2010) 5420–5424. doi:10.1021/ac101058t.
- [43] Joseph. Wang, Ziad. Taha, Batch injection analysis - *Analytical Chemistry.* 63 (1991) 1053–1056. doi: 10.1021/ac00010a025.
- [44] A.A. Dias, T.M.G. Cardoso, R.M. Cardoso, L.C. Duarte, R.A.A. Muñoz, E.M. Richter, W.K.T. Coltro, Paper-based enzymatic reactors for batch injection analysis of glucose on 3D printed cell coupled with amperometric detection, *Sens. Actuators B Chem.* 226 (2016) 196–203. doi:10.1016/j.snb.2015.11.040.
- [45] T.F. Tormin, R.R. Cunha, R.A.B. da Silva, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, Combination of screen-printed electrodes and batch injection analysis: A simple, robust, high-throughput, and portable electrochemical system, *Sens. Actuators B Chem.* 202 (2014) 93–98. doi:10.1016/j.snb.2014.04.096.

- [46] M.S.M. Quintino, L. Angnes, Batch Injection Analysis: An Almost Unexplored Powerful Tool, *Electroanalysis*. 16 (2004) 513–523. doi:10.1002/elan.200302878.
- [47] J. Yamada, H. Matsuda, Limiting diffusion currents in hydrodynamic voltammetry: III. Wall jet electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 44 (1973) 189–198. doi:10.1016/S0022-0728(73)80245-1.
- [48] W.J. Albery, C.M.A. Brett, The wall-jet ring-disc electrode: Part I. Theory, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 148 (1983) 201–210. doi:10.1016/S0022-0728(83)80396-9.
- [49] G.L. Caneppele, T.S. Almeida, C.R. Zanata, É. Teixeira-Neto, P.S. Fernández, G.A. Camara, C.A. Martins, Exponential improving in the activity of Pt/C nanoparticles towards glycerol electrooxidation by Sb ad-atoms deposition, *Appl. Catal. B Environ.* (2016). doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.072.
- [50] S. Beyhan, N.E. Şahin, S. Pronier, J.-M. Léger, F. Kadirgan, Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by Bönemann method: A rotating ring disk electrode study, *Electrochimica Acta*. 151 (2015) 565–573. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.053.
- [51] L.M. Alencar, G.L. Caneppele, C.A. Martins, Fast and Controlled Decorating of Metallic Nanoparticles Using Wall-jet Configuration, *Electroanalysis*. 29 (2016) 314–318. doi:10.1002/elan.201600472.
- [52] A. Zadick, L. Dubau, N. Sergent, G. Berthomé, M. Chatenet, Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium, *ACS Catal.* 5 (2015) 4819–4824. doi:10.1021/acscatal.5b01037.
- [53] P.S. Fernández, J. Fernandes Gomes, C.A. Angelucci, P. Tereshchuk, C.A. Martins, G.A. Camara, M.E. Martins, J.L.F. Da Silva, G. Tremiliosi-Filho, Establishing a Link between Well-Ordered Pt(100) Surfaces and Real Systems: How Do Random Superficial Defects Influence the Electro-oxidation of Glycerol?, *ACS Catal.* 5 (2015) 4227–4236. doi:10.1021/acscatal.5b00451.
- [54] J.F. Gomes, C.A. Martins, M.J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, G.A. Camara, Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects, *J. Catal.* 301 (2013) 154–161. doi:10.1016/j.jcat.2013.02.007.
- [55] B.D. Ferreira, L.M. Alencar, G.C. da Silva, G. Maia, C.A. Martins, The Contribution of Carbon Supports on the Activity of Pt for Glycerol Electrooxidation: the Importance of Investigating the Derivative Voltammogram and Arrhenius Plots, *Electrocatalysis*. (2017) 1–9. doi:10.1007/s12678-017-0431-5.
- [56] A. Bin Yousaf, M. Imran, P. Kasak, F. Sifani Zavahir, S. Javaid Zaidi, C. Fernandez, Enhanced and durable electrocatalytic performance of thin layer PtRu bimetallic alloys on Pd-nanocubes for methanol oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3283–3290. doi:10.1039/C7CY00923B.
- [57] C.A. Martins, M.J. Giz, G.A. Camara, Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 4549–4553. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.076.
- [58] L.H. de Oliveira, L.A. Pradela Filho, A.L. Santos, R.M. Takeuchi, M.A.G. Trindade, mathematical processing comparison of voltammetric data: application with the simultaneous determination of fluoroquinolones, *Quím. Nova*. 38 (2015) 1300–1306. doi:10.5935/0100-4042.20150162.
- [59] U. Bilibio, L.H. de Oliveira, V.S. Ferreira, M.A.G. Trindade, Enhanced simultaneous electroanalytical determination of two fluoroquinolones by using surfactant media and a peak deconvolution procedure, *Microchem. J.* 116 (2014) 47–54. doi:10.1016/j.microc.2014.04.009.

- [60] Martins, Cauê Alves; Fernández, Pablo Sebastián; Camara, Giuseppe Abíola. Alternative Uses for Biodiesel Byproduct: Glycerol as Source of Energy and High Valuable Chemicals. In: Magno A. G. Trindade. (Org.). Green Energy and Technology. sed.Berlim: Springer International Publishing, 2018, v. v, p. 159-186.