

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E ENERGIA

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS CORE-SHELL PARA APLICAÇÃO NA
ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Discente: Rudyere Nascimento Silva
Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

Manaus – AM
2025

RUDYERE NASCIMENTO SILVA

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS CORE-SHELL PARA APLICAÇÃO NA
ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como requisito obrigatório para obtenção do título de Doutor em Química (área de concentração: Química de Materiais e Interfaces).

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

Manaus – AM

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586o Silva, Rudyere Nascimento
Obtenção de nanoestruturas core-shell para aplicação na eletrocatalise da
reação de oxidação de glicerol / Rudyere Nascimento Silva. - 2025.
109 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Raimundo Ribeiro Passos.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de
Pós-Graduação em Química, Manaus, 2025.

1. células a combustível. 2. oxidação de glicerol. 3. meio alcalino. 4.
catalisadores core-shell. 5. FTIR in situ. I. Passos, Raimundo Ribeiro. II.
Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título



Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS CORE-SHELL PARA
APLICAÇÃO NA ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DE GLICEROL**

RUDYERE NASCIMENTO SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 10 de abril de 2025.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS**
Data: 10/11/2025 17:31:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos (PPGQ/UFAM)
Presidente/Orientador(a)

Documento assinado digitalmente
 **LEANDRO APARECIDO POCRIFKA**
Data: 10/11/2025 18:33:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (PPGQ/UFAM)

Membro Interno

Documento assinado digitalmente
 **EMERSON DA COSTA RIOS**
Data: 10/11/2025 19:29:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Emerson da Costa Rios (DQ/UFAM)

Membro Externo

Documento assinado digitalmente
 **GIUSEPPE ABIOLA CAMARA DA SILVA**
Data: 11/11/2025 10:04:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Giuseppe Abíola Camara (UFMS)

Membro Externo

Prof. Dr. Daniel Araújo Gonçalves (DQ/UFAM)
Membro Externo

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

Manaus, 10 de abril de **2025**.

Av. General Rodrigo Octávio, 6200 - Bairro Coroado 1 Campus Universitário Senador Arthur Virgílio
Filho, Setor Norte - Telefone: (92) 3305-1181 / Ramal 2403
CEP 69080-900, Manaus/AM, ppgq@ufam.edu.br

Referência: Processo nº 23105.013507/2025-17

SEI nº 2530381

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha esposa Heloide de Lima Cavalcante, pelo apoio, torcida e compreensão a mim prestados durante toda jornada na pós-graduação. Também dedico este trabalho aos meus amigos e companheiros de trabalho do Departamento Acadêmico de Química, Ambiente e Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas/Campus Manaus Centro, bem como aos amigos e companheiros do Laboratório de Eletroquímica e Energia da Universidade Federal do Amazonas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pelo dom da vida e por ter me proporcionado as condições físicas, materiais e intelectuais necessárias para a execução deste trabalho.

À minha esposa Heloide de Lima Cavalcante pelo amor, companheirismo e apoio a mim dedicados.

À minha mãe Ivete Souza do Nascimento e meu pai Rudvan Ferreira Silva.

Ao Campus Manaus Centro do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, onde sou servidor, por ter concedido apoio durante o tempo de pós-graduação, em especial, por ter possibilitado um período aproximado de 2 anos de afastamento, o qual foi bastante importante para execução das atividades experimentais

À Universidade Federal do Amazonas e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade concedida.

À coordenação do PPGQ pelo empenho nas questões administrativas.

Ao Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos pela orientação prestada durante a execução deste trabalho, bem como pelos esforços envolvendo a captação de recursos e por oportunizar treinamentos específicos para a execução das atividades experimentais.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Energia que, de alguma forma, me prestaram auxílio e incentivo na realização deste trabalho: Ananias Santos, Brenner Lima, Fagnaldo Pontes, Filipe Gonçalves, Geasi Pavão, João Martins, Magno Nascimento, Marinaldo Cunha, Leonan Teixeira, Rebeca Montenegro e Valtiane Gama.

Aos colegas do Laboratório de Impressão 3D por prestarem grande auxílio com a impressão de peças que foram utilizadas na montagem dos aparatos experimentais: Francisco Cezar Ramos, Gabriel Neres e João Pedro Cabral.

Ao Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, pelo treinamento em análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* realizado em março/2024, o qual foi fundamental na execução de parte deste trabalho.

À Profa. Dra. Jaqueline Bezerra de Araújo por conceder, sempre que solicitado, acesso às análises de difração de raios-X no laboratório Central Analítica do Campus Manaus Centro do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas.

Ao Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas (CMABio/UEA) pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão

Ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (LMTOE/INPA) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Por fim, aos membros da banca avaliadora por suas disponibilidades e suas estimadas contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese e avaliação de nanocatalisadores do tipo *core-shell* formados pela combinação de platina (Pt) com metais menos nobres – cobalto (Co), níquel (Ni) e estanho (Sn) – na proporção Pt:M = 1:1 (M = Co, Ni e Sn), denominados Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C. Os materiais foram obtidos por redução sequenciada dos precursores metálicos, visando à deposição de Pt sobre núcleos previamente sintetizados. As análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) indicaram nanopartículas com tamanho entre 8 e 14 nm e superfície majoritariamente composta por Pt. As micrografias de alta resolução confirmaram a formação de estruturas com sobreposição metálica, sugerindo a obtenção da arquitetura *core-shell*. Os catalisadores foram testados na reação de oxidação de glicerol (ROG) em meio alcalino sob três condições: (i) KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glicerol 0,1 mol.L⁻¹; (ii) KOH 0,5 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹; e (iii) KOH 1,0 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹. Em todas as condições, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C apresentaram desempenho superior ao catalisador comercial Pt/C, com menores potenciais de início de reação, maior densidade de corrente e maior resistência ao envenenamento dos sítios catalíticos. Em 0,1 M KOH + 0,1 M glicerol, o Sn@Pt/C apresentou densidade de corrente final 1,3 vezes superior à Pt/C após 1800 s de cronoamperometria. Já em 1,0 M KOH + 1,0 M glicerol, o Co@Pt/C destacou-se com densidade 7,5 vezes maior após 3600 s. Os estudos espectro-eletróquímicos (FTIR *in situ*) indicaram formação de subprodutos como gliceraldeído, 1,3-dihidroxiacetona, íons tartronato, formiato e carbonato, evidenciando tanto oxidação parcial quanto completa do glicerol. Os resultados confirmam que a presença do segundo metal modifica significativamente a estrutura eletrônica e a atividade catalítica da Pt, promovendo melhor desempenho e seletividade na oxidação de glicerol em meio alcalino.

Palavras-chave: células a combustível; reação de oxidação de glicerol; meio alcalino; catalisadores *core-shell*; FTIR *in situ*.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize and evaluate core-shell nanocatalysts based on platinum (Pt) combined with less noble metals—cobalt (Co), nickel (Ni), and tin (Sn)—in a Pt:M molar ratio of 1:1 (M = Co, Ni, and Sn), denoted as Co@Pt/C, Ni@Pt/C, and Sn@Pt/C, respectively. The catalysts were obtained through a sequential reduction method designed to deposit Pt onto preformed metallic cores. Characterization by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) revealed nanoparticles ranging from 8 to 14 nm with surfaces predominantly composed of Pt. High-resolution TEM images confirmed the overlapping of metallic phases, supporting the formation of a core-shell architecture. The electrocatalytic performance of the materials was investigated for the glycerol oxidation reaction (GOR) in alkaline media under three conditions: (i) 0.1 mol.L⁻¹ KOH + 0.1 mol.L⁻¹ glycerol; (ii) 0.5 mol.L⁻¹ KOH + 1.0 mol.L⁻¹ glycerol; and (iii) 1.0 mol.L⁻¹ KOH + 1.0 mol.L⁻¹ glycerol. In all cases, Co@Pt/C, Ni@Pt/C, and Sn@Pt/C exhibited superior activity compared to commercial Pt/C, showing lower onset potentials, higher current densities, and greater tolerance to catalytic poisoning. Under 0.1 mol.L⁻¹ KOH + 0.1 mol.L⁻¹ glycerol, chronoamperometric tests (0.6 V vs. RHE, 1800 s) showed that Sn@Pt/C achieved a final current density 1.3 times higher than Pt/C. Under 1.0 mol.L⁻¹ KOH + 1.0 mol.L⁻¹ glycerol, Co@Pt/C reached a current density 7.5 times greater than Pt/C after 3600 s. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) studies identified reaction intermediates and products such as glyceraldehyde, 1,3-dihydroxyacetone, tartronate, formate, and carbonate ions, indicating both partial and complete oxidation of glycerol. These results demonstrate that introducing a second metallic core significantly alters the electronic structure and surface properties of Pt, enhancing its catalytic performance and selectivity toward glycerol oxidation in alkaline medium.

Keywords: fuel cell application; glycerol oxidation reaction; alkaline medium; core-shell catalyst; FTIR *in situ*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma PEMFC: componentes e funcionamento.....	27
Figura 2. Representação esquemática dos componentes de uma unidade PEMFC. Principais componentes: placas bipolares, juntas, camadas de difusão de gás, MEA e demais acessórios.....	28
Figura 3. Estrutura química da molécula de glicerol.....	34
Figura 4. Início do mecanismo reacional para oxidação de glicerol: oxidação de hidroxila primária ou hidroxila secundária.....	36
Figura 5. Possíveis rotas reacionais da reação de oxidação de glicerol.....	37
Figura 6. a) Representação de um catalisador com estrutura <i>core-shell</i> ; b) Imagens de STEM- HAADF e mapeamento por EDS obtido nos trabalhos de Wang et al. (2015).....	44
Figura 7. Método para obtenção de monocamada de Pt em catalisadores com estrutura <i>core-shell</i> reportado pelo grupo do pesquisador Adzic.....	45
Figura 8. Esquema ilustrativo para produção de Pd@Pt/C divulgado por Choi et al. (2025).	45
Figura 9. Síntese de catalisador contendo Pt e Co com estrutura <i>core-shell</i> reportada por Kristian et al. (2010).....	46
Figura 10. Processo de obtenção do catalisador Pt-Cu/C com estrutura <i>core-shell</i> segundo Mani et al. (2008).....	47
Figura 11. Método de obtenção de estrutura <i>core-shell</i> descrito por Mayrhofer et al. (2009), a partir de uma liga de Pt-Co.....	48
Figura 12. Representação esquemática do processo de obtenção de nanoestruturas <i>core-shell</i> pelo método de redução química coloidal sequencial.....	48
Figura 13. Imagem obtida por HAADF-STEM de um pequeno aglomerado de nanopartículas de Pb@Pt ₃ /C e gráfico comparativo dos picos de densidade de corrente para oxidação de glicerol na varredura linear para todos os catalisadores testados obtidos por Silva et al. (2016).....	50

Figura 14. Micrografias dos catalisadores Cu@Pt/C e Cu@Pd/C reportados por Maya-Cornejo et al. (2016) que constata o caráter <i>core-shell</i> dos catalisadores.....	51
Figura 15. Imagem obtida por HAADF-STEM e mapeamento por EDS conforme descrito por Liu et al. (2017).....	52
Figura 16. Micrografia TEM de Pt _x Au _y @Ag reportadas por Zhou et al. (2019).....	53
Figura 17. Distribuições de produtos observados por HPLC, conforme Zhou et al. (2018), sob diferentes potenciais aplicados para os catalisadores (a) Pd/C, (b) Pt/C, (c) Pd nanocubos e (d) Pt@Pd nanocubos (eletrólito: 0,5 M de glicerol + 0,5 M KOH).....	54
Figura 18. Esquema ilustrativo da rota de síntese para obtenção de Sb@PtSb ₂ reportada pelos autores Yang et al. (2020).....	55
Figura 19. Micrografias TEM de PdAu@Ag reportadas por Zhou et al. (2020).....	56
Figura 20. Representação esquemática da metodologia utilizada para a síntese de nanopartículas no presente trabalho.....	57
Figura 21. Método de deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho.....	62
Figura 22. a) Disco de ouro com catalisador depositado; b) célula espectroeletroquímica montada sobre o acessório de reflectância.....	64
Figura 23. Representação esquemática do aparato experimental de FTIR <i>in situ</i> utilizado neste estudo.....	64
Figura 24. a) Difrátogramas de Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C; b) comparação dos picos do plano 200 (CFC) de Pt; c) comparação dos picos do plano 220 (CFC) de Pt.....	66
Figura 25. Micrografias MEV e mapeamento por EDS de: a) Co@Pt/C, b) Ni@Pt/C e c) Sn@Pt/C.....	68
Figura 26. Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula correspondentes para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.....	69
Figura 27. Voltamogramas cíclicos de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Ni@Pt/C comparados com Pt/C. Eletrólito: KOH 0,1M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	71

Figura 28. a) Voltamogramas cíclicos; b) Cronoamperometria em 0,6 V por 1800 segundos de Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C (Eletrólito: 0,1M de KOH + 0,1M de glicerol).....	73
Figura 29. Parâmetros da eletro-oxidação de glicerol sobre Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C: a) pico de densidade de corrente na varredura anódica ($j_{\text{pico/anod}}$) e pico de densidade de corrente na varredura catódica ($j_{\text{pico/cat}}$); b) densidades de corrente obtidas na análise de cronoamperometria após 1800 segundos (j em 1800s).....	75
Figura 30. Voltamogramas dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C em comparação com Pt/C. Eletrólito: 0,5 M KOH + 1,0 M glicerol. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	76
Figura 31. Voltamogramas cíclicos de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Ni@Pt/C comparados com Pt/C. Eletrólito: KOH 0,5M saturado com N_2 ; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}	77
Figura 32. (a) Cronoamperometria a 0,6 V vs. RHE por 1800 segundos para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: 0,5 M KOH + 1,0 M glicerol; (b) valores de densidade atuais após 1800 segundos.....	79
Figura 33. Histogramas dos valores de I_f/I_b e R (I_{ss}/I_o) para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C.....	80
Figura 34. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: 0,5 M KOH + 1,0 M glicerol. Faixa de frequência: 10.000 – 0,01 Hz. Potencial: 0,6 V vs. RHE.....	81
Figura 35. Voltamogramas de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C comparados a Pt/C. Eletrólito: 1,0 M KOH + 1,0 M glicerol. Velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}	82
Figura 36. Demonstração gráfica de varreduras anódicas (a-d) e picos de densidade de corrente (e-h) para ROG ao longo de 100 ciclos (KOH 1,0 M + glicerol 1,0 M / 50 mV.s^{-1}): Pt/C (a;e), Co@Pt/C (b;f), c) Ni@Pt/C (c;g) e Sn@Pt/C (d;h).....	85
Figura 37. Densidade de corrente de pico anódica vs. número de ciclos voltamétricos para cada catalisador. Dados extraídos da Figura 36.....	86

Figura 38. Cronoamperometria a 0,6 V <i>vs.</i> RHE durante 3600 segundos para Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C (indicado na figura). Eletrólito: KOH 1,0 M + glicerol 1,0 M.....	86
Figura 39. Espectros de FTIR para oxidação de glicerol (eletrólito: 1,0 M KOH + 1,0 M glicerol; taxa de varredura de 5 mV.s ⁻¹ coletada entre 0,1 e 1,1 V <i>vs</i> RHE: a) Pt/C; b) Co@Pt/C; c) Ni@Pt/C; e d) Sn@Pt/C.....	88
Figura 40. Visão expandida dos espectros FTIR coletados entre 0,1 e 0,6 V <i>vs.</i> RHE para: Pt/C (a-b); Co@Pt/C (c-d), Ni@Pt/C (e-f) e Sn@Pt/C (g-h). Extraído da Figura 39.....	90
Figura 41. Intensidade das bandas de transmitância para os subprodutos observados nas séries espectrais do FTIR <i>in situ</i> . Extraído da Figura 39.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compostos que podem ser obtidos a partir da reação de oxidação de glicerol.....	35
Tabela 2. Aspectos de atividade e seletividade para ROG em meio alcalino de catalisadores binários e ternários baseados em metais nobres (Pt, Pd e Au).....	42
Tabela 3. Tamanho do cristalito (determinado por DRX), parâmetro de rede (calculado por DRX) e tamanho de partícula (medido por TEM) dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C e Pt/C.....	70
Tabela 4. Potencial de início de oxidação (E_{onset}) de Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.....	73
Tabela 5. Potencial de início de oxidação do glicerol (E_{onset}), pico de densidade de corrente na varredura anódica (I_f) e pico de densidade de corrente na varredura catódica (I_b) por VC; densidade de corrente de estado estacionário (I_{ss}) por CA para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.....	77
Tabela 6. Parâmetros EIS para Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: 0,5 M KOH + 1,0 M glicerol. Faixa de frequência: 10.000 – 0,01 Hz. Potencial: 0,6 V vs. RHE.....	81
Tabela 7. Parâmetros de eletro-oxidação de glicerol em Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C: potencial de oxidação inicial (E_{onset}); densidade de corrente de pico na varredura anódica ($j_{\text{max/anod}}$); densidade de corrente de pico na varredura catódica ($j_{\text{max/cat}}$); densidades de corrente obtidas por cronoamperometria após 3600 segundos (j_{crono}).....	83
Tabela 8. Atribuição das principais bandas observadas por FTIR <i>in situ</i> durante a eletro-oxidação do glicerol em Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C (Eletrólito: 1,0 M KOH + 1,0 M glicerol; Faixa de potencial: 0,1 a 1,1 V vs. RHE).....	89

LISTA DE SIGLAS

CaC – Célula a combustível
SOFC – Célula a combustível de óxido sólido
MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido
PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico
AFC – Célula a Combustível Alcalina
PEMFC – Célula a combustível de eletrólito polimérico
BRF – Bateria de fluxo redox
DAFC – Célula a combustível de álcool direto
DMFC – Célula a combustível de metanol direto
DEFC – Célula a combustível de etanol direto
DGFC – Célula a combustível de glicerol direto
ROG – Reação de oxidação de glicerol
RRO – Reação de redução de oxigênio
AEM – Membrana trocadora aniônica
MEA – Conjunto eletrodo-membrana
DHA – 1,3-dihidroxiacetona (ou 1,3-dihidroxi-2-propanona
GALD – Gliceraldeído
GLA – Ácido glicérico
TA – Ácido tartrônico
HPA – Ácido hidroxidopirúvico
MA – Ácido mesoxálico
GA – Ácido glicólico
pH – Potencial hidrogeniônico
GLOA – Ácido glioxílico
OA – Ácido oxálico
FA – Ácido fórmico
STEM – Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
HAADF – Análise de campo escuro anular de alto ângulo
DRX – Difração de raios X
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

VC – Voltametria cíclica

CA – Cronoamperometria

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

RHE – Eletrodo reversível de hidrogênio

FTIR *in situ* – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ*

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

H₂ – hidrogênio gasoso

O₂ – oxigênio gasoso

N₂ – nitrogênio gasoso

CO₂ – dióxido de carbono

CO – monóxido de carbono

H⁺ – cátion de hidrogênio

OH⁻ – ânion hidroxila

e⁻ – elétron

C₃ – composto de 3 carbonos

C₂ – composto de 2 carbonos

C₁ – composto de 1 carbono

C–C – Ligação carbono-carbono

Pt – Platina

Pd – Paládio

Au – Ouro

Ru – Rutênio

Ag – Prata

Co – Cobalto

Ni – Níquel

Sn – Estanho

Cu – Cobre

Bi – Bismuto

Rh – Ródio

Sb – Antimônio

Fe – Ferro

Pb – Chumbo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Célula a combustível de eletrólito polimérico.....	23
3.2. Célula a combustível de álcool direto (DAFC).....	29
3.3. Célula a combustível de glicerol direto (DGFC).....	32
3.4. Reação de oxidação de glicerol (ROG).....	34
3.5. Eletrocatalise da reação de oxidação de glicerol.....	37
3.6. Materiais <i>core-shell</i> na eletrocatalise da reação de oxidação de glicerol.....	43
4. METODOLOGIA.....	57
4.1. Etapas anteriores à síntese.....	58
4.1.1. Limpeza de vidrarias.....	58
4.1.2. Tratamento de carbono.....	58
4.2. Síntese dos catalisadores.....	58
4.2.1. Síntese de Co@Pt/C.....	58
4.2.2. Síntese de Ni@Pt/C.....	59
4.2.3. Síntese de Sn@Pt/C.....	59
4.3. Caracterização.....	60

4.3.1. Difração de Raios X.....	60
4.3.2. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	61
4.4. Medidas eletroquímicas.....	61
4.4.1. Voltametria Cíclica.....	61
4.4.2. Voltametria cíclica com glicerol.....	62
4.4.3. Cronoamperometria.....	63
4.4.4. Normalização das medidas eletroquímicas.....	63
4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier <i>in situ</i> (FTIR <i>in situ</i>).....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
5.1. Caracterização física e morfológica dos catalisadores.....	66
5.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores.....	70
5.3. Eletro-oxidação de glicerol (KOH 0,1M + Glicerol 0,1M).....	72
5.4. Eletro-oxidação de glicerol (KOH 0,5M + Glicerol 1,0M).....	75
5.5. Eletro-oxidação de glicerol (KOH 1,0 M + Glicerol 1,0 M).....	82
5.6. Experimentos de FTIR <i>in situ</i> (KOH 1,0 M + Glicerol 1,0 M).....	87
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
7. PERSPECTIVAS.....	96
REFERÊNCIAS.....	97

1. INTRODUÇÃO

No contexto mundial atual, em que se observa a crescente necessidade de melhorias e desenvolvimento de fontes renováveis de energia, as células a combustível (CaC) apresentam-se como opção promissora para aquisição de energia limpa. Dentre os principais tipos de CaC, as células do tipo PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) têm características de aplicações bastante interessantes, podendo ser direcionadas como fontes de energia elétrica tanto para sistemas estacionários e móveis quanto para dispositivos portáteis (KAHRAMAN e AKIN, 2024).

O funcionamento de uma PEMFC se dá com a oxidação de um combustível no ânodo (hidrogênio gasoso, por exemplo) e redução de oxigênio no cátodo. Em determinados modelos, H_2 pode ser substituído por álcoois de baixo peso molecular. Entre eles, a utilização de glicerol em células a combustível tem despertado interesse de pesquisadores e tem se tornado objeto de estudo até então. O glicerol é um álcool comumente obtido por processos menos custosos quando comparados com os processos de obtenção de H_2 , sendo, por exemplo, o principal coproduto formado durante a produção de biodiesel. Além disso, a baixa toxicidade, o alto ponto de ebulição e a alta energia específica são atrativos bastante importantes. A oxidação completa do glicerol pode produzir 14 elétrons livres. No entanto, a quebra das ligações C–C representa uma importante dificuldade a ser superada. Dessa forma, diversos catalisadores têm sido testados buscando facilitar a quebra dessas ligações, bem como reduzir os efeitos de envenenamento frequentemente observados (IVANOV et al., 2022; LIMA et al., 2023).

Materiais à base de platina (Pt) têm se destacado na catálise de diversas reações eletroquímicas, inclusive na reação de oxidação de glicerol (ROG). Entretanto, a atividade catalítica da Pt esbarra em limitações práticas. Durante a oxidação das moléculas de glicerol, alguns dos intermediários formados são fortemente adsorvidos nos sítios ativos da Pt, promovendo o envenenamento e a consequente redução de sua atividade. Para mitigar tais efeitos, tem-se recorrido à estratégia de associar Pt a outros metais de transição (níquel, cobalto e cobre, por exemplo), formando ligas ou estruturas específicas como a estrutura denominada *core-shell* (em português: casca-núcleo). Materiais com esse tipo de arquitetura possuem uma camada superficial rica em um metal de interesse sobreposta a um núcleo composto de um metal menos nobre. Dessa forma, devido aos efeitos geométricos e eletrônicos que o núcleo pode exercer sobre a camada exterior, a Pt pode adquirir maior atividade catalítica em uma estrutura *core-shell* (FAN et al., 2021; LIMA et al., 2023).

Desse modo, com o objetivo de contribuir para a busca por melhores catalisadores para oxidação de glicerol, este trabalho teve como objetivo sintetizar e aplicar catalisadores nanoestruturados com arquitetura tipo *core-shell* (M@Pt/C, onde M = segundo metal) na catálise da ROG em meio alcalino. A síntese desses materiais foi realizada por redução química sequenciada, na qual houve deposição de Pt sobre núcleos previamente sintetizados. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e voltametria cíclica (VC). O comportamento catalítico para eletro-oxidação de glicerol também foi analisado por VC e ensaios de cronoamperometria. Para algumas condições experimentais, a atividade catalítica dos materiais frente à ROG também foi estudada através de ensaios espectro-eletroquímicos, nos quais aplicou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Obter catalisadores à base de Pt com estruturas do tipo *core-shell* (M@Pt/C, onde M = cobalto, níquel ou estanho) visando sua posterior aplicação na catálise da reação de oxidação de glicerol.

2.2. Específicos

- Utilizar o método de redução sequencial para obtenção de catalisadores com estrutura *core-shell*;
- Utilizar metais menos nobres, como níquel, cobalto, estanho e cobre, para compor núcleos a serem revestidos por platina nas nanoestruturas sintetizadas;
- Realizar a caracterização física e morfológica dos catalisadores por meio das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X;
- Realizar caracterização eletroquímica dos catalisadores por meio da técnica de voltametria cíclica;
- Realizar ensaios eletroquímicos em meio básico utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para averiguar a atividade dos catalisadores frente à reação de oxidação de glicerol;
- Realizar ensaios espectro-eletroquímicos com a técnica de FTIR *in situ* para averiguar subprodutos gerados na eletro-oxidação do glicerol sobre os catalisadores estudados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Célula a combustível de eletrólito polimérico

Células a combustível (CaC) são dispositivos que possuem a função de gerar energia elétrica a partir da energia armazenada em espécies químicas. Basicamente, a obtenção de energia se dá pela oxidação eletroquímica de combustíveis, tais como: hidrogênio ou álcoois de baixo peso molecular (metanol e etanol, por exemplo). Outros compostos como ácido fórmico e gás natural são possíveis combustíveis a serem utilizados (KAHRAMAN e AKIN, 2024).

A história das células a combustível começa com a demonstração realizada por Sir William Robert Grove em 1839, quando realizou a dissociação eletroquímica da água em um sistema utilizando ácido sulfúrico diluído e eletrodos de platina (Pt), formando, portanto, o primeiro protótipo de uma CaC. Porém, o marco que evidenciou a possibilidade da ampla aplicação de CaC em sistemas de geração de energia foi o desenvolvimento da primeira célula a combustível funcional pela General Electric Company (GE), a qual foi aplicada na missão espacial Gemini em 1962. O sistema fabricado pela GE fornecia 1 kW e apresentava desempenho de 37 mA cm^{-2} no potencial de 0,78 V. Cada módulo de CaC da Gemini consistia em 31 células em série com diâmetro efetivo de 22 cm para cada célula. A composição dos eletrodos (ânodo e cátodo) desta CaC consistia de níquel poroso e como eletrólito, por sua vez, foi utilizada solução de hidróxido de potássio de 70–85%. Todo o sistema ficava confinado em um fino cilindro metálico e fornecia toda a energia elétrica para suporte de vida e água potável na missão lunar de duas semanas. Após os primeiros protótipos, nas décadas de 1960 e 1970, a GE promoveu melhorias como a incorporação de Teflon e a implementação de membrana de Nafion na camada catalisadora adjacente ao eletrólito, pontos que levaram a maiores desempenhos dos dispositivos. Com o passar dos anos, porém, as CaC foram modificadas e projetadas para se adequarem a diferentes aplicações, sendo atualmente as mais comuns em veículos automotivos, sistemas estacionários e dispositivos portáteis (WANG, Y. et al., 2020; SINGLA et al., 2021).

As CaC recebem classificação com base, especialmente, no tipo de eletrólito que utilizam. Além do eletrólito, características como materiais a compor os eletrodos e temperatura de operação são parâmetros importantes que distinguem os diferentes tipos. Dentre as variedades existentes, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) e as células a combustível de carbonato fundido (MCFC) são classificadas como de alta temperatura. Por outro lado, as células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), as células a combustível

alcalinas (AFC) e as células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) são classificadas como células a combustível de baixa temperatura. De forma resumida, os tipos de CaC possuem como principais características (RAMLI et al., 2024; SING et al., 2024):

- Célula a combustível de óxido sólido (SOFC): O funcionamento ocorre em altas temperaturas (entre 600 e 1000 °C). Além disso, utilizam um eletrólito cerâmico sólido para conduzir íons de oxigênio do cátodo para o ânodo. Elas oferecem alta eficiência, flexibilidade de uso de diferentes combustíveis (hidrogênio, gás natural, biogás, entre outros) e a possibilidade de geração combinada de calor e energia. As SOFC são bastante apropriadas para geração de energia estacionária. No entanto, suas altas temperaturas demandam dois desafios operacionais importantes: tempos de inicialização mais longos e emprego de materiais que apresentem maior durabilidade.
- Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC): Também operam em altas temperaturas (600 a 700 °C) e utilizam uma combinação de sal de carbonato fundido como eletrólito. Semelhante às SOFC, as MCFC também são sugeridas para a geração de energia estacionária em larga escala e podem usar eficientemente vários combustíveis de hidrocarbonetos (gás natural, biogás, entre outros). Além da flexibilidade quanto ao combustível, elas também proporcionam, como aspecto positivo, alta eficiência durante operação. Todavia, as MCFC apresentam desvantagens significativas, tais como: corrosividade do eletrólito, utilização de materiais que resistam a altas temperaturas operacionais e problemas de durabilidade.
- Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC): Este tipo caracteriza-se pela utilização de ácido fosfórico como eletrólito. A temperatura de operação, por sua vez, fica em torno de 200 °C. As PAFC foram uma das primeiras tecnologias de célula a combustível a se tornar comercial. As aplicações, no geral, também se destinam à geração de energia estacionária. Elas oferecem alta eficiência e boa resistência a impurezas, mas suas temperaturas operacionais mais baixas limitam sua flexibilidade de combustível e exigem catalisadores de platina.
- Célula a Combustível Alcalina (AFC): Também foram uma das primeiras tecnologias de células a combustível desenvolvidas, sendo inclusive utilizadas em missões espaciais da NASA nos anos 1960 a 1970. No geral, as AFC operam em baixas temperaturas (em torno de 80 a 100 °C) e usam uma solução de eletrólito

alcalino (geralmente hidróxido de potássio). As AFC também oferecem alta eficiência e permitem a aplicação de uma ampla variedade de combustíveis. Porém, elas são bastante sensíveis ao envenenamento por dióxido de carbono, o qual pode promover a degradação do eletrólito, reduzindo assim seu desempenho.

- Célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC): Estas são as mais populares e amplamente utilizadas. Sua principal destinação é a aplicação em automóveis. As PEMFC trabalham em temperaturas relativamente baixas (em torno de 80 °C) e possuem uma membrana polimérica que funciona como eletrólito, a qual é responsável por conduzir prótons do ânodo para o cátodo. Como vantagens importantes é possível citar que elas proporcionam alta densidade de potência, baixa temperatura operacional, ausência de eletrólito líquido e tempo de inicialização mais acelerado se comparado com os demais tipos. No entanto, como será melhor explanado posteriormente, as PEMFC exigem catalisadores caros (normalmente platina), além disso, o desempenho das membranas é suscetível à degradação e o catalisador às impurezas do combustível.

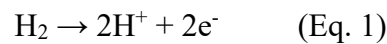
O estudo sobre PEMFC tem recebido bastante destaque devido às suas diversas possibilidades de aplicações e estão entre os dispositivos eletroquímicos mais promissores (WANG et al., 2024). Conforme explanado por Tellez-Cruz et al. (2021), elas possuem configurações semelhantes a outros dispositivos eletroquímicos como, por exemplo, as baterias de fluxo redox (BFR). Embora ambos os tipos de dispositivos permitam que a energia química contida em vetores energéticos seja convertida em eletricidade, as PEMFC apresentam vantagens importantes sobre as BFR: ausência de componentes líquidos; ausência de componentes tóxicos fora da célula (como vanádio); ausência de formação de precipitados que limitam a densidade energética; não possuem eletrólitos com alta resistência ôhmica (isto é, eletrólitos não aquosos), nem apresentam problemas com relação à formação de ramificações metálicas (crescimento dendrítico). Além destas vantagens, as PEMFC apresentam como característica importante uma estabilidade operacional de longo prazo bastante superior se comparadas às BFR.

No século XXI, as CaC foram usadas pela primeira vez para aplicações automotivas, principalmente por causa de um impulso para desenvolver fontes de energia renováveis. A pretensão é de que os avanços científicos e tecnológicos proporcionem melhorias significativas a ponto de as CaC se tornarem competitivas como fonte alternativa para produção de energia

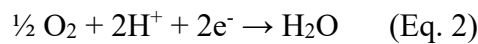
em substituição aos combustíveis fósseis. Em uma escala global, as PEMFC são vistas como uma fonte confiável e limpa de energia. Nações industrializadas como Coreia do Sul, China, Estados Unidos e Japão, além de alguns países europeus, são exemplos de liderança na corrida pelo desenvolvimento das CaC (SINGH et al., 2024).

Em suma, as PEMFC são constituídas de três componentes principais: cátodo, ânodo, e eletrólito (vide Figura 1). Para gerar eletricidade, os gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) são alimentados no ânodo e no cátodo da PEMFC, respectivamente. O gás hidrogênio perde elétrons (e⁻) no ânodo e gera íons de hidrogênio (H⁺), que são transportados pela membrana de troca protônica em direção ao cátodo, em função do campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, e os elétrons são conduzidos por um circuito externo para o cátodo. Na presença do catalisador no cátodo, os íons de hidrogênio, elétrons e oxigênio são combinados para produzir água com a liberação simultânea de calor. Quando a PEMFC está em operação, tem-se, portanto, as seguintes reações químicas descritas pelas equações a seguir (ABDELKAREEMA et al., 2021):

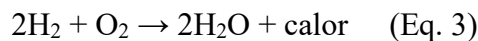
Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



O potencial termodinamicamente alcançável com uma PEMFC produzindo água em estado líquido como subproduto é dado pela equação de Nernst (MANCINO et al., 2023):

$$E^0 = -nF/\Delta G = 1,229 \text{ V} \quad (\text{Eq. 4})$$

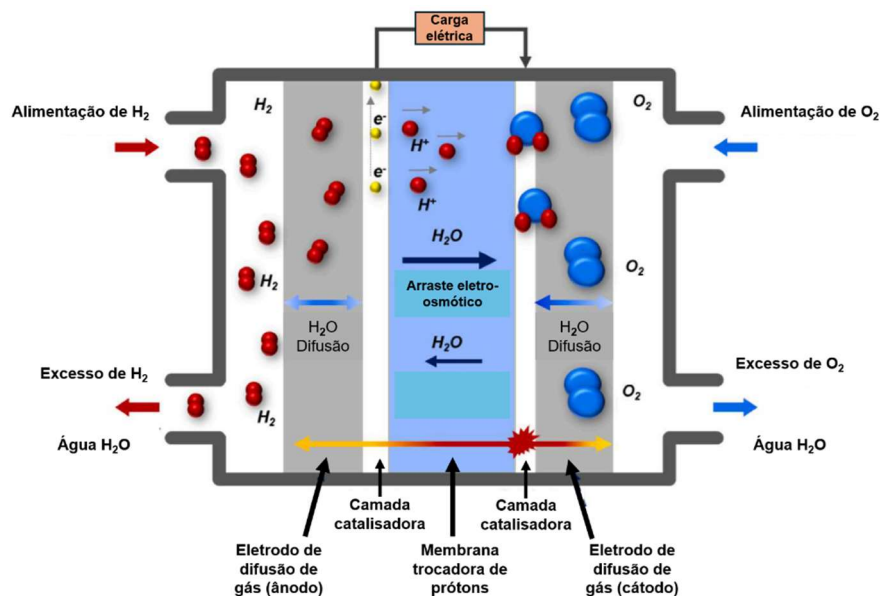
Onde:

- ✓ ΔG é representa a variação da energia livre de Gibbs (237,2 kJ mol⁻¹ para a produção de água líquida a 25 °C);

- ✓ n é o número de elétrons que participam da reação;
- ✓ F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$);
- ✓ E^0 é o potencial reversível da célula.

A representação esquemática na Figura 1 mostra que o subproduto gerado no funcionamento de uma PEMFC é apenas água. No aspecto prático, porém, cabe destacar que a água gerada pelo sistema precisa ser removida para evitar inundação do dispositivo. Além de água, a reação química em si mesma gera calor, o que pode levar ao aumento da temperatura da PEMFC. Portanto, há a necessidade de resfriamento constante, caso contrário o acúmulo de calor pode danificar o sistema PEMFC (WANG et al., 2024).

Figura 1. Representação esquemática de uma PEMFC: componentes e funcionamento.



Fonte: Adaptado de Kwon et al. (2024).

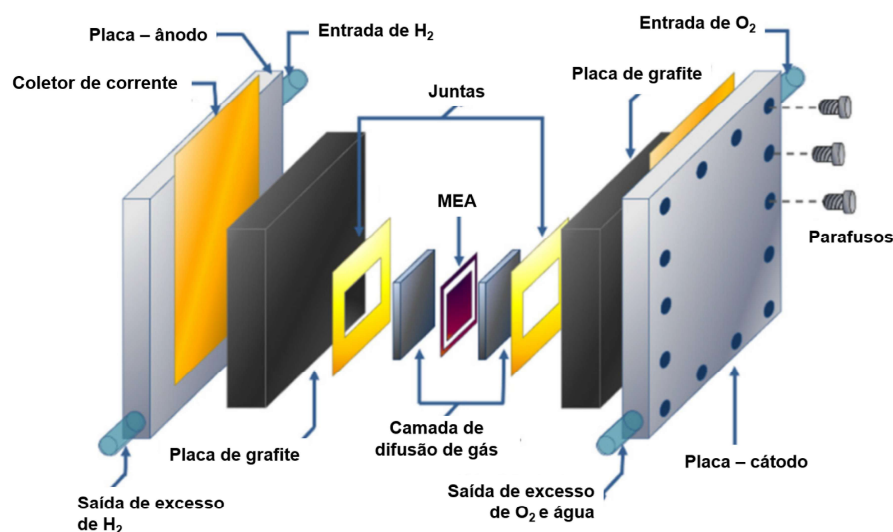
Em aplicações comerciais reais, como em veículos automotivos, as PEMFC são utilizadas em conjuntos seriados, formando pilhas, as quais podem ser compostas por centenas de unidades de células individuais. Cada unidade PEMFC é composta de (MANCINO et al., 2023):

- Conjunto eletrodo-membrana (MEA): é o coração da célula, sendo composto de dois eletrodos separados pela membrana polimérica trocadora de prótons. Os eletrodos em si têm diferentes camadas: Camada Catalisadora em contato direto com a

membrana eletrolítica, seguida por uma Camada Difusora, as quais formam o Eletrodo de Difusão de Gás (EDG);

- Juntas: o hidrogênio é uma molécula muito pequena e o ambiente da célula a combustível é particularmente severo; portanto, elastômeros específicos devem ser usados para evitar vazamentos de gás;
- Placas bipolares: graças à sua geometria, elas permitem que os diferentes gases reagentes sejam alimentados ao eletrodo específico. Elas também têm canais dedicados para fins de troca de calor. As placas bipolares permitem a conexão elétrica entre todas as unidades de célula a combustível para montar uma pilha inteira.

Figura 2. Representação esquemática dos componentes de uma unidade PEMFC. Principais componentes: placas bipolares, juntas, camadas de difusão de gás, MEA e demais acessórios.



Fonte: Adaptado de Tellez-Cruz et al. (2021).

É importante destacar que problemas de durabilidade, como desgaste irreversível do material e mudanças na morfologia estrutural sob longas condições operacionais, limitam a comercialização das PEMFC. Além disso, condições operacionais adversas, como temperaturas operacionais abaixo de zero, frequentes séries de liga-desliga e demandas de energia variáveis, limitam ainda mais a durabilidade dos dispositivos. Dessa forma, para se ver mais aplicações comerciais das PEMFC em larga escala, os estudos de pesquisa e desenvolvimento devem

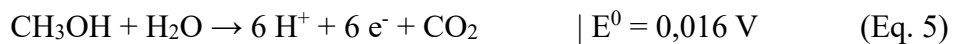
continuar para garantir que os componentes da célula atendam aos requisitos importantes para um funcionamento adequado em diferentes ocasiões (WANG, Y. et al. 2020).

3.2. Célula a combustível de álcool direto (DAFC)

As células a combustível de álcool direto (DAFC) também operam em baixas temperaturas, geralmente menores que 100 °C, e são usadas principalmente para aplicações de energia portátil abaixo de 250 W (ABDELKAREEMA et al., 2021). Os modelos mais amplamente estudados utilizam como combustível metanol e etanol (Célula a Combustível de Metanol Direto – DMFC e Células a Combustível de Etanol Direto – DEFC, respectivamente). Alguns dos pontos importantes sobre a utilização de metanol e etanol em CaC estão relacionados com as seguintes vantagens: (1) são fáceis de armazenar e distribuir; (2) possuem alta densidade de energia volumétrica; (3) ambos podem ser obtidos por fermentação ou transformação de biomassa e biomassa residual com processos ecologicamente corretos que contribuem para a economia circular. As DAFC apresentam outras vantagens importantes, sendo o baixo tempo de inicialização e o custo-efetivo os mais atrativos (BERETTI et al., 2023).

As equações 5 a 7, a seguir, demonstram as principais reações que ocorrem no interior de uma DAFC operando com a oxidação de metanol (ABDELKAREEMA et al., 2021; BERRETI et al., 2023):

Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



Da mesma forma, podemos observar nas equações 8 a 10, a seguir, as principais reações que ocorrem no interior de uma DEFC (ABDELKAREEMA et al., 2021; BERRETI et al., 2023):

Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



No aparato de uma DAFC, o componente que determina o desempenho do sistema é o conjunto membrana-eletródo (MEA), onde está localizada a camada catalisadora. Catalisadores são necessários tanto no ânodo quanto no cátodo do MEA, pois proporcionam uma superfície para a eletro-oxidação do álcool sobre a qual a reação pode ocorrer com menor energia de ativação e com maior velocidade reacional. A menor energia de ativação afeta significativamente a energia consumida durante a quebra e formação das ligações dos reagentes e produtos, ao passo que a maior taxa reduz o tempo necessário para a reação prosseguir. No geral, a camada catalisadora presente no MEA de uma DAFC é idealmente composta por metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd) e rutênio (Ru), metais que amplamente têm demonstrado maior atividade catalítica tanto para reações que ocorrem no ânodo, quanto para reação de redução de oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo (ABDELKAREEMA et al., 2021).

Basicamente, duas vertentes tecnológicas lideram o desenvolvimento das DAFC. Uma se baseia na utilização de membranas de troca de prótons (PEM), como anteriormente mencionado. A outra vertente baseia-se em uma membrana de troca aniônica (AEM). As DAFC com base em PEM foram desenvolvidas tendo em vista, especialmente, maior disponibilidade de membranas comerciais (por exemplo, membrana de Nafion). Algum tempo depois, a crescente disponibilidade comercial de AEM eficientes (membrana da empresa Tokuyama, por exemplo) abriu novos caminhos no desenvolvimento de DAFC alcalinas (SANGKHEAW et al., 2020; FAN et al., 2021).

Embora as duas opções possuam o mesmo desígnio, que é de fontes de energia confiáveis e de fácil de manuseio, elas têm características e problemas no funcionamento. Entre eles, deve-se mencionar que, durante a oxidação de álcoois, os sistemas alcalinos fornecem misturas de produtos na forma de cátions dissolvidos (por exemplo, carbonatos para oxidação

de metanol e acetato para oxidação de etanol). Isso implica que DAFC alcalinas requerem quantidades estequiométricas de álcali no combustível, pois o esquema de reação completo da célula já indica um consumo significativo de íons hidroxila (OH^-) para que ocorra um equilíbrio da carga que se forma a partir da oxidação da molécula neutra de um álcool para um íon de carga negativa. Por outro lado, o uso de eletrólitos alcalinos aumenta a durabilidade dos componentes das células a combustível. A oxidação de álcool em condições ácidas, por sua vez, tem uma cinética mais exigente. Devido a isso, pesquisadores apontam que é mais fácil adaptar as concentrações de combustível alcalino para minimizar a degradação da placa bipolar, dissolução do suporte de carbono ou lixiviação do catalisador anódico (SANGKHEAW et al., 2020).

As DAFC alcalinas também têm uma vantagem crucial relacionada à reação catódica. Em meios alcalinos, a lacuna na atividade eletrocatalítica da reação de redução de oxigênio (RRO) entre o metal do grupo da platina (MGP) e os eletrocatalisadores livres de metal do grupo da platina (livres de MGP) é significativamente reduzida em comparação aos sistemas ácidos, permitindo o uso de eletrocatalisadores livres de PGM no cátodo. A utilização de cátodos livres de PGM trouxe vantagens significativas, pois os eletrocatalisadores livres de PGM não são ativos na oxidação dos álcoois e evitam quedas de potencial (potenciais mistos) devido ao cruzamento do álcool do ânodo para o cátodo (FAN et al., 2021).

Apesar de possuírem algumas vantagens, como anteriormente mencionado, há algumas questões críticas que inibem uma maior exploração comercial das DAFC. Primeiramente, é importante destacar que os álcoois têm densidade de energia ponderada em massa muito menor do que H_2 . Por serem relativamente mais complexos em comparação ao hidrogênio gasoso, a oxidação de álcoois apresenta cinética mais complexa, o que exige maior energia de ativação do que a oxidação do H_2 . Além disso, a cinética reacional também influencia a formação de subprodutos oriundos da reação de oxidação. A molécula de metanol, por exemplo, pode passar pela completa oxidação a CO_2 ou a carbonatos dependendo dos valores de pH. A molécula de etanol, por sua vez, apresenta dificuldades para a clivagem da ligação C–C. Com isso, a oxidação de etanol, por muitas vezes, apresenta vias preferenciais que levam à transferência de apenas 2 ou 4 elétrons por molécula em vez do número máximo teórico de 12 elétrons. Este aspecto limita a eficiência faradaica do dispositivo, reduzindo significativamente a capacidade das DEFC de explorarem conteúdo energético do combustível.

A oxidação completa dos álcoois a CO_2 é uma questão cinética das mais relevante nas DAFC. Muitos pesquisadores têm atuado para desenvolver eletrocatalisadores capazes de clivar

de forma mais eficiente a ligação C–C. Apesar de avanços interessantes e exemplos bem-sucedidos, a completa oxidação ainda é a via menos provável para boa parte do funcionamento das DAFC (BERETTI et al., 2023).

Também é possível elencar outra dificuldade importante para o contexto das CaC que operam a partir da oxidação de álcoois que se trata do cruzamento de combustível do ânodo para o cátodo devido à diferença de concentração, um evento que é chamado de crossover. O envenenamento do cátodo por moléculas do álcool promove um potencial misto no cátodo, o que torna a reação de redução de oxigênio menos eficiente e, por conseguinte, diminui o desempenho geral da DAFC. Todavia, novos materiais e condições de operação são amplamente investigados para vencer tais obstáculos (ABDELKAREEMA et al., 2021).

3.3. Célula a combustível de glicerol direto (DGFC)

Além dos álcoois mencionados na seção anterior, a utilização de glicerol como combustível em CaC também passou a ser considerada como alternativa interessante, dando origem a uma variação de DAFC que são as Células a Combustível de Glicerol Direto (DGFC). O glicerol é comumente obtido como um coproduto da produção de biodiesel e encontra ampla aplicação nos processos químicos das indústrias farmacêutica, cosmética, agroquímica e alimentícia. Dessa forma, por apresentar características químicas interessantes e por ser de fácil obtenção, o glicerol passou a ser cogitado no contexto das DAFC como um combustível barato, renovável e ecologicamente correto (ZAKARIA et al., 2019).

Como primeiro ponto de comparação, é possível destacar as diferenças de densidades energéticas entre os álcoois. Como amplamente conhecido, os mecanismos reacionais para oxidação de metanol e etanol proporcionam densidades de energia teóricas relativamente altas (respectivamente 4,6 e 6,1 kWh L⁻¹). No entanto, a toxicidade do metanol e a alta volatilidade do etanol continuam sendo questões críticas sob condições práticas de operação. O glicerol, por sua vez, possui preço relativamente baixo, armazenamento mais conveniente, baixa volatilidade, não inflamabilidade e densidade de energia teórica de 6,4 kWh L⁻¹ (BENIPAL et al., 2017).

Durante o funcionamento de uma DGFC, as reações que ocorrem em ambos os componentes da célula são demonstradas nas equações 11 a 13, a seguir (ZAKARIA et al., 2019; SHAARI et al., 2021):

Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



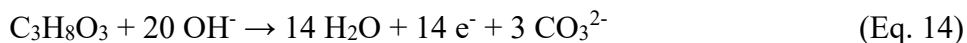
É importante destacar que, em meio alcalino, o carbonato (CO_3^{2-}) é o produto da oxidação de glicerol, não o CO_2 . Isto é, assim como em outros modelos de DAFC, em uma DGFC a oxidação do combustível é sucedida pela emissão de CO_2 ou carbonato, fato que gera uma carga ambiental. Entretanto, essa questão pode ser devidamente superada através da utilização de glicerol, que é um álcool comumente obtido aplicando-se boas-práticas de neutralidade de carbono (ZAKARIA et al., 2019; PHACHAIPUM et al., 2024).

A maioria das pesquisas relacionadas às DGFC foi realizada em meio alcalino usando AEM e, em menor extensão, em meio ácido usando células de membrana de troca de prótons (PEMFC). Como abordado anteriormente, meios alcalinos e membranas de troca aniônica permitem o uso de metais não nobres como catalisadores para o cátodo, o que pode facilitar a aplicação efetiva de uma DGFC. Além disso, a aplicação de AEM em DGFC reduz possíveis efeitos da passagem do álcool do ânodo para o catado (efeito *crossover*). Este efeito em DAFC do tipo PEM, por sua vez, representa um grande obstáculo. Por outro lado, células com AEM sofrem com um problema associado à carbonatação do eletrólito, o que leva a menor eficiência na condutividade da membrana (ZAKARIA et al., 2019; PHACHAIPUM et al., 2024).

Tratando-se especificamente de eletrocatalisadores para aplicar em MEA de DGFC, é possível encontrar na literatura que alguns tipos foram desenvolvidos visando aplicação em células com membranas do tipo PEM (Nafion), os quais demonstraram altas atividades para oxidação de glicerol em ambiente ácido (ZAKARIA et al., 2019). Todavia, o processo de transesterificação para produção de biodiesel ocorre sob condições alcalinas e, com isso, é possível concluir que a reação de oxidação de glicerol pela via eletroquímica, que é a reação anódica numa DGFC, é favorecida em meios alcalinos. Em termos práticos, as reações

anódicas, catódicas e totais das DGFC usando meios alcalinos são representadas da seguinte forma (ANTOLINI, 2019):

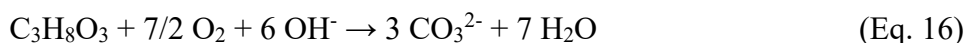
Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



3.4. Reação de oxidação de glicerol (ROG)

O glicerol (Figura 3) é um tri-álcool que possui três átomos de carbono em sua estrutura química. A presença de um grupo hidroxila (OH) em todos os carbonos faz com que a reação de oxidação de glicerol (ROG) seja bastante versátil. O mecanismo reacional pode envolver os três grupos OH presentes na estrutura do álcool em diferentes estágios e, devido a isso, compostos químicos variados podem ser produzidos (compostos C3, C2 e C1). Alguns dos principais são listados na Tabela 1 (AHMAD et al., 2021; FAN et al., 2021).

Figura 3. Estrutura química da molécula de glicerol.

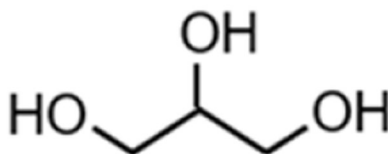
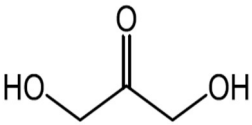
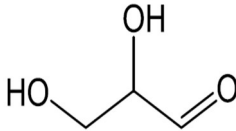
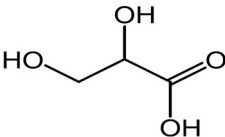
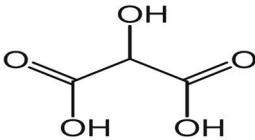
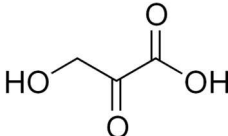
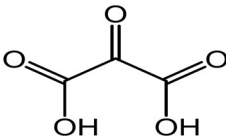
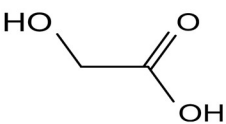
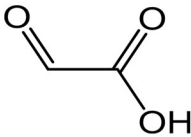
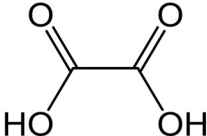
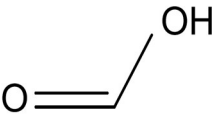


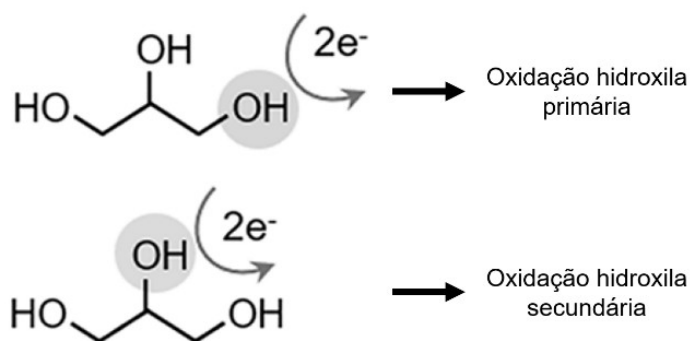
Tabela 1. Compostos que podem ser obtidos a partir da reação de oxidação de glicerol.

Compostos	Estrutura química
1,3-dihidroxiacetona sigla: DHA	
Gliceraldeído sigla: GALD	
Ácido glicérico sigla: GLA	
Ácido tartrônico sigla: TA	
Ácido hidroxidopirúvico sigla: HPA	
Ácido mesoxálico sigla: MA	
Ácido glicólico sigla: GA	
Ácido glioxílico sigla: GLOA	
Ácido oxálico sigla: OA	
Ácido fórmico sigla: FA	

Fonte: adaptado de Fan et al., 2021

O início da ROG dá-se através da oxidação de um grupo OH primário ou secundário (vide Figura 4). Dentre os produtos da oxidação do glicerol apresentados na Tabela 1, quase todos os compostos C3 são de alto valor comercial. A oxidação de grupos hidroxila primários produz gliceraldeído (GALD). A oxidação do GALD promove a formação de ácido glicérico (GLA). A partir da oxidação dos dois grupos hidroxila primários, obtém-se o ácido tartrônico (TA). GALD, GLA e TA são exemplos de compostos C3 comercialmente importantes em diferentes aplicações. Por sua vez, a oxidação do grupo hidroxila secundário produz a 1,3-dihidroxiacetona (DHA), que tem bastante aplicação na área de química fina. Por outro lado, a oxidação de todos os três grupos OH fornece o ácido hidroxipirúvico (HPA) e o ácido mesoxálico (MA) que possui alto valor comercial. Cabe destacar que esses compostos de valor agregado derivados do glicerol são comumente produzidos a partir de processos de oxidação caros e não-ecológicos por meio da utilização de oxidantes fortes (ácido crômico, por exemplo) ou processos microbianos lentos, com baixo rendimento de produção (AHMAD et al., 2021; FAN et al., 2021).

Figura 4. Início do mecanismo reacional para oxidação de glicerol: oxidação de hidroxila primária ou hidroxila secundária.

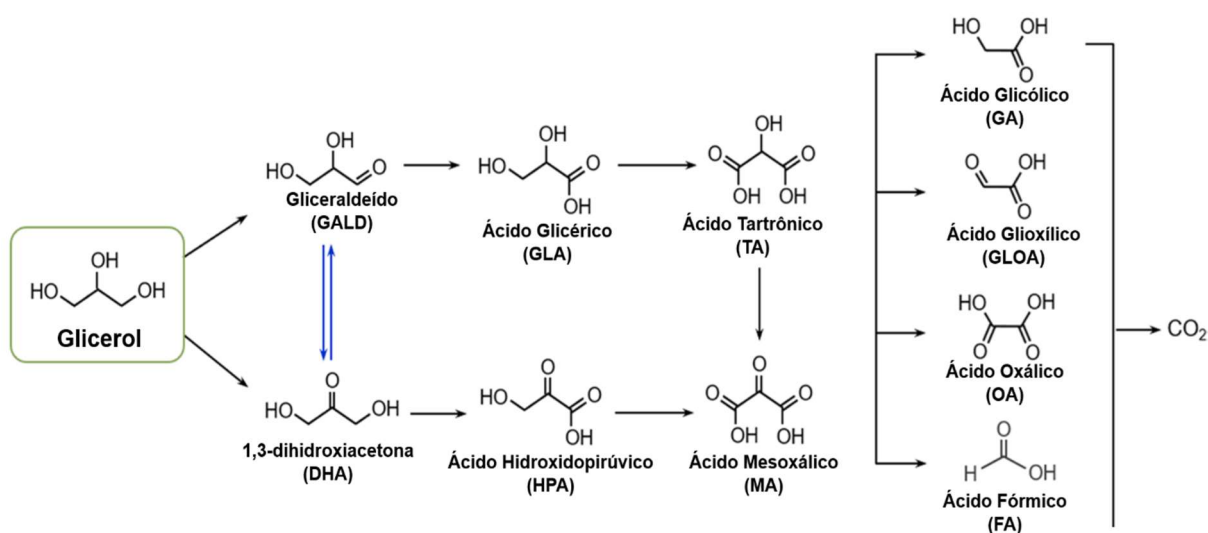


Fonte: adaptado de Hu et al., 2023.

A via reacional que dá origem aos produtos C2 claramente envolve a quebra de ligações C—C. Como exemplo, é possível destacar a oxidação de GLA para ácido láctico (LA), ácido glicólico (GA) ou ácido oxálico (OA). Após experimentar a clivagem de uma ligação C—C, HPA também pode ser convertido em produtos C2, tais como: glicolaldeído GA e OA. É válido destacar aqui que alguns destes compostos C2 podem ser obtidos por diferentes vias. Por exemplo, OA é formado tanto pela via da oxidação de GA quanto pela oxidação do ácido glioxílico (GLOA) (FAN et al., 2021; HU et al., 2023).

A formação de produtos C1 depende de alguns fatores importantes, especialmente ligados à cinética reacional. Dessa forma, consecutivas clivagens das ligações C—C podem levar à formação de ácido fórmico (FA), composto de bastante interesse e utilizado na agricultura, indústria farmacêutica e fabricação têxtil, além de ser utilizado como combustível em CaC. Por fim, a sequência reacional pode levar à oxidação completa de glicerol em dióxido de carbono (CO_2), ou carbonato (CO_3^{2-}) no caso de a ROG ocorrer em meio alcalino. A Figura 5, a seguir, demonstra algumas das possibilidades de sequências reacionais para a ROG (KORANIAN et al., 2020; FAN et al., 2021; HU et al., 2023).

Figura 5. Possíveis rotas reacionais da reação de oxidação de glicerol.



Fonte: adaptado de HU et al. (2023).

Evidentemente, a completa oxidação de glicerol para CO_2 é uma questão bastante complexa devido à sua baixa cinética e à alta barreira de energia para quebrar ambas as ligações C—C presentes no álcool. Assim, devido à complexidade de vias de mecanismos reacionais que envolvem a oxidação do glicerol, pode-se concluir que é um desafio bastante significativo atingir um alto grau de catálise seletiva quando se trata de ROG (FAN et al., 2021).

3.5. Eletrocatalise da reação de oxidação de glicerol

Além de ser considerado um método de conversão ecologicamente correto, a conversão eletroquímica por catálise heterogênea permite maiores facilidades para a execução da reação de oxidação de glicerol, principalmente quando se trata da obtenção seletiva de determinados

subprodutos, ou seja, através da catálise eletroquímica a ROG pode ser desempenhada visando a seletividade dos compostos que serão formados. Além disso, é um aspecto importante destacar o papel do fluxo de elétrons gerados durante as etapas sequenciadas da ROG por via eletroquímica. A completa oxidação de glicerol, por exemplo, promove a liberação de 14 elétrons por molécula de glicerol, já a formação de subprodutos parcialmente oxidados promove a obtenção de menores densidades de corrente (exemplo: a obtenção de ácido mesoxálico gera 10 elétrons por molécula de glicerol oxidada). Tanto a seletividade quanto a densidade de elétrons gerados a partir da ROG são parâmetros importantes para aplicação de glicerol em célula a combustível, além de serem fundamentais para o design de materiais que irão desempenhar a função de catalisador, os quais deverão também apresentar as seguintes características: alta área superficial, condutividade aprimorada e capacidade de ativação para adsorção de água e do álcool (AHMAD et al., 2021; HU et al., 2023).

Os eletrocatalisadores comumente utilizados para a ROG são metais classificados como preciosos (platina, paládio e ouro, por exemplo), os quais têm demonstrado maiores atividades para a catálise de diversas reações em CaC, especialmente a platina (Pt). Eles se beneficiam de sua robustez quanto ao raio atômico, baixo sobrepotencial para maioria das reações e alta resistência a mudanças do ambiente reacional. Na maioria dos cenários em que os metais nobres são utilizados, suas características permitem estabelecer quais condições eletroquímicas típicas promovem uma adsorção do álcool mais eficiente. Dessa forma, a eletro-oxidação de glicerol pode ser direcionada visando maior seletividade de determinadas espécies em potenciais relativamente baixos, o que dificilmente pode ser alcançado por catalisadores não-baseados em metais nobres (WU et al., 2022).

Os primeiros estudos sobre a ROG em catalisadores constituídos de metais nobres se concentraram principalmente em estudar a influência das facetas cristalinas sobre o desempenho frente à ROG. Comparada às orientações cristalográficas Pt(100) e Pt(110), Pt(111) demonstrou menor capacidade catalítica para a quebra das ligações C—C, especialmente em baixos valores de potencial. Este fato implica em uma menor capacidade de envenenamento da superfície do catalisador por espécies como o CO. Dessa forma, considerando amplas condições de investigação, verificou-se que a maior reatividade para a ROG é atribuída a Pt(111) (GOMES et al., 2012). Inclusive, nesse contexto, Del Colle et al. (2020) realizaram estudos combinando as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*). Com isso os autores descobriram que, durante a direção de varredura negativa, apenas subprodutos C3 oriundos da oxidação do glicerol são

observados sobre a orientação de Pt (111). Nenhum composto C2 e C1 produzido pela quebra da ligação C—C foi observado. Já para a orientação Pt (110), observou-se que ela possuía a maior capacidade para quebrar a ligação C—C visando a obtenção de CO₂.

Todavia, a aplicação de materiais à base de metais nobres torna a tecnologia das CaC, especialmente as PEMFC, menos acessível. Dessa forma, estratégias têm sido propostas para superar essas questões. Nas últimas décadas, por exemplo, foi descoberto que catalisadores bimetálicos apresentam atividades catalíticas que superam materiais monometálicos de Pt em diferentes reações, além da própria ROG. Diferentes grupos de pesquisadores têm observado que os efeitos sinérgicos provenientes da combinação de duas espécies metálicas em catalisadores bimetálicos são os principais responsáveis pela modulação das propriedades superficiais do catalisador, fato que promove melhorias na adsorção e ativação do glicerol, o que facilita as reações eletroquímicas subsequentes (FAN et al., 2021; LIMA et al., 2024). Uma série de combinações de Pt com outros elementos metálicos podem ser mencionados, os trabalhos de revisão desenvolvidos por Zhang et al. (2021) e Wang et al. (2022) fornecem compilados de diferentes estudos que objetivaram a combinação de Pt com bismuto (Bi), rutênio (Ru), estanho (Sn), níquel (Ni), prata (Ag), paládio (Pd), cobre (Cu), antimônio (Sb), cobalto (Co), chumbo (Pb), ródio (Rh), ouro (Au) e ferro (Fe). Além disso, trabalhos envolvendo a combinação de Pt com óxidos metálicos como MnO_x, IrO_x, CeO₂ e Ni(OH)₂ são também apontados.

Gonzalez-Cobos et al. (2016), por exemplo, sintetizaram catalisadores nanoestruturados combinando Pt e Bi suportados em carbono e testaram os desempenhos para ROG em meios alcalinos. Os autores concluíram que o catalisador Pt₉Bi₁/C (com cerca de 10% de Bi) foi o mais ativo, apresentando baixo potencial de início de oxidação (E_{onset}), em torno de 0,3 V em função do eletrodo reversível de hidrogênio (isto é, 0,3 vs. RHE). A análise espectroscópica por FTIR *in situ* também mostrou que a modificação de Pt com Bi evitou a clivagem da ligação C—C, conforme sugerido pela ausência da banda de absorção de CO_{ad}, melhorando assim a seletividade para compostos C3 de alto valor.

Catalisadores à base de Pt-Ru e Pt-Sn são combinações comumente estudadas. Nesse contexto, podemos citar o trabalho de Falase et al. (2012) que estudaram a ROG sobre catalisadores nanoestruturados de Pt₈₄Ru₁₆, Pt₉₆Sn₄, Pt₈₈Ru₆Sn₆ e Pt preparados por pirólise. Seus resultados mostraram que Pt₈₄Ru₁₆ apresentou a maior corrente de oxidação e a melhor estabilidade do que outros catalisadores no estudo. Através dos resultados eletroquímicos, os autores observaram que os catalisadores binários e ternários apresentaram resultados para

acúmulos de produtos da oxidação sobre superfícies dos catalisadores muito menor em comparação com o catalisador de Pt. Por fim, os autores concluíram que a adição simultânea de Ru e Sn em Pt não proporciona a maximização da geração de corrente. Porém, a cobertura dos sítios ativos por intermediários de reação que bloqueiam e reduzem o desempenho foram menores no catalisador ternário, sendo menor inclusive do que a dos catalisadores binários PtRu e PtSn. Em outras palavras, os autores concluíram que o catalisador ternário é menos suscetível ao envenenamento de sua superfície, o que garante maior durabilidade de operação.

Outros pesquisadores, entretanto, averiguaram maior desempenho eletrocatalítico em nanoligas ternárias. Kim et al. (2011) sintetizaram catalisadores de PtRu/C e PtRuSn/C, e descobriram que o catalisador com a proporção atômica de Pt:Ru:Sn sendo 5:4:1 tinha um potencial de início menor (0,44 V vs. RHE) e maior pico de densidade de corrente (41,6 mA cm⁻² em 0,87 V vs. RHE). Além disso, o Pt₅Ru₄Sn₁ apresentou resultados que indicam menos acúmulo de resíduos intermediários sobre a superfície deste catalisador durante ROG em comparação com os demais. Os autores atribuíram esta observação ao fato de que a adição de Sn promoveu alterações importantes na estrutura eletrônica do catalisador, com a superfície do metal passando a conter espécies com oxigênio. Isso permitiu uma melhor condição para a oxidação das substâncias que promovem o envenenamento da superfície.

Bhunja et al. (2018) sintetizaram nanopartículas bimetálicas e trimetálicas combinando Pt, Pd e Ni suportadas em óxido de grafeno reduzido (rGO). A atividade catalítica que os autores observaram para os diferentes eletrocatalisadores acompanhou a seguinte ordem: Pt/C < Pd₇₄Ni₂₆/rGO < Pt₇₄Ni₂₆/rGO < Pt₇₃Pd₂₇/rGO < Pt₇₀Pd₂₄Ni₆/rGO. Isto é, o catalisador Pt₇₀Pd₂₄Ni₆/rGO demonstrou uma atividade de 5,37 A mg⁻¹, que foi 5 vezes maior do que o catalisador comercial de Pt/C usado como fator de comparação no estudo. Os autores atribuíram o aprimoramento do desempenho à estrutura eletrônica alterada das ligas de Pt-Pd por Ni. Basicamente, a adição de Ni forneceu um grupo hidroxila à estrutura que acelerou a oxidação dos intermediários formados durante a reação que possuíam capacidade de envenenamento da superfície do catalisador (como CO, por exemplo). Assim, houve um ganho significativo da corrente de oxidação e da estabilidade do catalisador.

Observando diferentes proporções da combinação de Pt com Ni em forma de ligas, Lee et al. (2012), concluíram que o catalisador Pt₂Ni₁/C apresentou atividade 61% superior ao catalisador de Pt pura (Pt/C). Devido à interação com o Ni, os autores observaram alterações significativas no parâmetro de rede e modificações eletrônicas na banda *d* da Pt, o que justificou a maior densidade de corrente elétrica observada nos ensaios. Também analisando ligas binárias

em diferentes proporções de Pt e Cu, Ottoni et al. (2018) avaliaram que a liga obtida apresentou maior eficiência na catálise da oxidação dos álcoois glicerol e etanol.

Dou et al. (2016) produziram catalisadores com diferentes combinações PtM/C (onde M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Au). O objetivo dos autores foi observar a maior eficiência para conversão de glicerol em ácido glicérico. Dentre os catalisadores estudados, os autores concluíram que o catalisador Pt₉Sn₁/C foi o que apresentou maior eficiência para oxidação de glicerol. Sob condições otimizadas, os autores obtiveram 91% de eficiência para conversão do glicerol por período de 8 horas a 60 °C para o catalisador Pt₉Sn₁/C, com 50% de rendimento para o ácido glicérico.

Jin et al. (2016) prepararam materiais bimetálicos de Pt-Fe suportados em CeO₂ e investigaram esses materiais para oxidação de glicerol. Nele, os autores mostraram por meio de estudos cinéticos que a presença de espécies de Fe nos catalisadores de Pt reduz as barreiras de ativação para reações de oxidação primária e secundária, resultando em aumento das atividades e seletividades para oxidação de glicerol. Após otimização cuidadosa dos parâmetros de reação, altas seletividades em relação ao ácido tartrônico foram alcançadas sobre catalisadores de Pt-Fe, o que não foi observado para catalisadores de Pt.

Kwon et al. (2014) produziram materiais bimetálicos Pt-M. Na execução dos trabalhos, a fim de aumentar significativamente a atividade e a seletividade da eletro-oxidação do glicerol sobre Pt, os autores promoveram a adição do segundo metal através da adsorção de átomos de Sb, Pb, Sn e In sobre a superfície de Pt (ad-átomos de Sb, Pb, Sn e In). O catalisador de Pt-Sb/C demonstrou-se como o mais promissor dentre os catalisadores estudados, pois apresentou menor potencial de início de oxidação, maior pico de densidade de corrente (aproximadamente 170% superior à Pt/C) e maior seletividade para a produção de DHA. Os autores também observaram que a adição de Pb, In e Sn em Pt/C promoveu a oxidação eletrocatalítica do glicerol, no entanto, a via de reação permaneceu inalterada com preferência à oxidação das hidroxilas primárias do álcool, o que conduziu a maior formação de gliceraldeído, semelhantemente ao observado para Pt/C.

Na Tabela 2, a seguir, são apresentadas informações resumidas de alguns trabalhos desenvolvidos, nos quais os autores se propuseram a produzir catalisadores binários e ternários, baseados em metais nobres, para então aplicá-los na catálise da oxidação de glicerol.

Tabela 2. Aspectos de atividade e seletividade para ROG em meio alcalino de catalisadores binários e ternários baseados em metais nobres (Pt, Pd e Au).

Catalisadores	Atividade catalítica para ROG	Seletividade de subprodutos	Referências
PtNi(OH) ₂ /C	PtNi(OH) ₂ /C > Pt/C	MOA, GA, FA (0,11V a 0,43V vs. NHE)	Velazquez-Hernandez et al. (2019) apud. Antolini et al. (2019)
PtCo/CNT	PtCo/CNT > Pt/CNT	Análise não realizada	Qi et al. (2013) apud. Antolini et al. (2019)
PtRu/GNS	PtRu/GNS > Pt/GNS	C3 (-0,4 V vs. SCE)	Qi et al. (2013) apud. Antolini et al. (2019)
PtCu	Pt ₁ Cu ₁ , Pt ₇ Cu ₃ > Pt, Pt ₉ Cu ₁ < Pt	Análise não realizada	Otoni et al., 2018
PtAg/C, PtAg/MnO _x /C	PtAg/MnO _x /C > PtAg/C > Pt/C	C1 (0,5–0,6 V vs. RHE)	Garcia et al. (2017)
PtBi	PtBi > Pt	C3 (0,25–0,60 V vs. RHE)	Coutanceau et al. (2014) apud. Antolini et al. (2019)
Pt ₉ Bi ₁ /C	Pt ₉ Bi ₁ /C > Pt/C	C3 (0.3–0.7 V vs. RHE)	Gonzalez-Cobos et al. (2016)
PtCeO ₂ /C	PtCeO ₂ /C > Pt/C	C3 (-0.4 V vs. SCE)	Chen et al. (2019) apud. Antolini et al. (2019)
PdRh	PdRh > Pd	CO ₃ ²⁻ (0.3–0.9 V vs. RHE)	Ferreira Jr. et al. (2013)
PdBi	PdBi > Pd	DHA (0,35–0,7 V vs. RHE) CO ₃ ²⁻ e HPA (0,7–1,0 V vs. RHE)	Zalineeva et al. (2015) apud. Antolini et al. (2019)
AuAg/C	AuAg/C < Au/C	C1 (0,5–1,6 V vs. RHE)	Gomes et al. (2014) apud. Antolini et al. (2019)
AuCu	AuCu > Au	Análise não realizada	Xu et al. (2017) apud. Antolini et al. (2019)

Por fim, é possível mencionar trabalhos prévios produzidos em nosso grupo de pesquisa por Araújo et al. (2018), o qual demonstra a síntese de eletrocatalisadores binários e ternários para aplicação na ROG. A produção dos catalisadores buscou, à época, as seguintes composições: $\text{Pt}_{75}\text{Co}_x\text{Ni}_{25-x}/\text{C}$ (onde $x = 0, 0,9, 12,5, 24,1$ e 25). Os resultados demonstraram que o E_{onset} para oxidação de glicerol nos catalisadores binários e ternários foi menor em comparação com Pt/C . As maiores atividades para oxidação de glicerol foram observadas para os catalisadores $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{24,1}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}/\text{C}$ que a dos catalisadores binários. Dessa forma, foi possível chegar à conclusão de que a adição de Co e Ni à estrutura dos catalisadores promoveu efeitos superficiais que aumentaram a capacidade oxidativa dos materiais estudados.

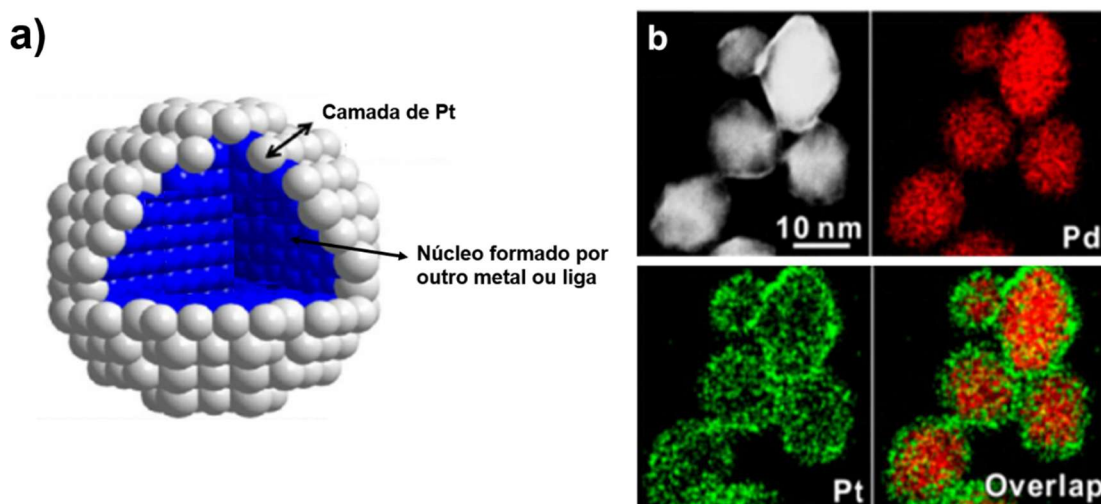
3.6. Materiais *core-shell* na eletrocatalise da reação de oxidação de glicerol

Ressaltando o que foi destacado na seção anterior, catalisadores à base de Pt são considerados os de melhor desempenho em células a combustível, mas o alto custo deste metal, a baixa disponibilidade e a baixa tolerância à contaminação por CO limitam a sua aplicação (KORANIAN et al., 2022). Dessa forma, com o intuito de promover a redução do uso de Pt e simultaneamente promover melhorias de desempenho catalítico, foram estabelecidas diferentes metodologias para obtenção de nanomateriais como, por exemplo, as que apresentam um interior composto por um metal menos nobre sob uma cobertura superficial de Pt (ou outro metal nobre). Tem-se, nesse caso, o surgimento de uma arquitetura do tipo *core-shell* (em português: casca-núcleo), sendo o *core* a parcela interna da nanopartícula e o *shell* a parcela superficial (OEZASLAN et al., 2013; WANG et al., 2018). Uma imagem representativa do arranjo de um catalisador tipo *core-shell* pode ser observada na Figura 6a. Já na Figura 6b, tem-se o exemplo de uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) com análise de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) e mapeamento elementar (EDS) reproduzida dos trabalhos desenvolvidos por Wang et al. (2015), no qual os autores produziram nanopartículas *core-shell* para a catálise da reação de redução de oxigênio.

Os eletrocatalisadores *core-shell* são uma classe de materiais nanoestruturados confeccionados com base em nanopartículas metálicas. A melhora na atividade catalítica vista para as reações de oxidação de moléculas orgânicas neste tipo de estrutura está associada ao efeito eletrônico relacionado com as mudanças de níveis de energia da banda *d* da Pt e com os efeitos geométricos vistos no rearranjo da estrutura cristalina de Pt (ALAYOGLU et al., 2008). Eles têm ganhado atenção crescente, uma vez que frequentemente apresentam propriedades físicas e químicas diferentes do que seus componentes independentes e suas ligas apresentam

e, assim, se tornam potencialmente úteis para uma variedade de aplicações (SASAKI et al., 2010).

Figura 6. a) Representação de um catalisador com estrutura *core-shell*; b) Imagens de STEM-HAADF e mapeamento por EDS obtido nos trabalhos de Wang et al. (2015).



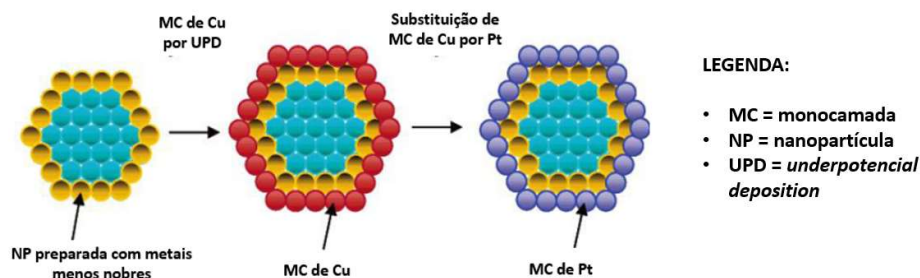
Fonte: a) adaptado de Oezaslan et al. (2013); b) adaptado de Wang et. (2015).

Ao passo que nanocristais bimetálicos são compostos de dois átomos metálicos diferentes, a distribuição destes metais na estrutura pode influenciar a arquitetura final dos nanocristais. Considerando também que as reações catalíticas acontecem de forma superficial, o material contido no interior dos catalisadores é sub-aproveitado. Desta forma, uma estrutura *core-shell* tem como característica a reunião de dois metais que combinados potencializam a atividade catalítica do sistema, em especial do metal predominante na superfície (LIU et al., 2012).

Diferentes formas de preparação de catalisadores bimetálicos com estrutura *core-shell* têm sido desenvolvidas nos últimos anos e, basicamente, são divididas em três abordagens principais, as quais são: i) depositar camadas de Pt sobre um núcleo de um segundo metal; ii) preparar ligas de Pt-M (onde M = Cu, Co, Ni, Fe, etc) e remover da superfície, de forma seletiva, um dos componentes; iii) preparar ligas de Pt-M e, posteriormente, proporcionar condições experimentais nas quais o segundo metal apresente maior tendência em migrar para o interior da estrutura, fazendo com que a superfície venha a se tornar- rica em Pt (OEZASLAN et al., 2013; WANG et al., 2018).

A preparação de catalisadores com estrutura *core-shell* para aplicação em células a combustível foi primeiramente investigada pelo grupo do pesquisador Adzic. A técnica utilizada foi a eletrodeposição dos átomos de Pt por meio da substituição galvânica de Pt por Cu. Neste método, nanopartículas previamente sintetizadas e compostas por outros metais, as quais atuarão como núcleo, recebem uma monocamada de Cu através da aplicação da técnica de UPD (*underpotential deposition*). Em seguida, promove-se a substituição desta camada de Cu por uma monocamada de Pt, conforme demonstrado na Figura 7 (ADZIC et al., 2007; ZHANG et al., 2005).

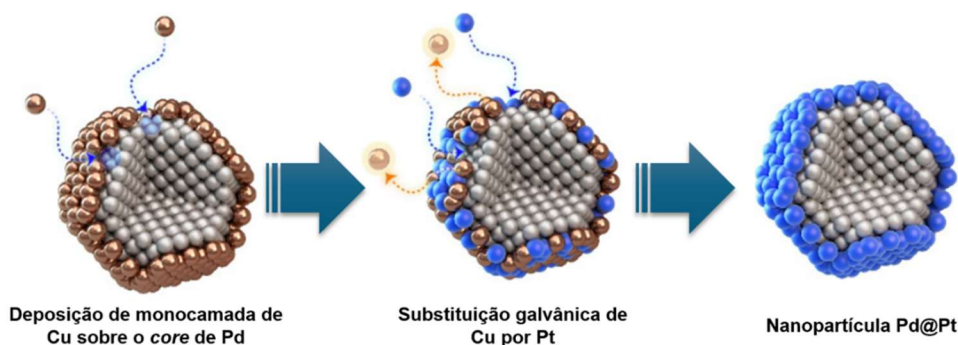
Figura 7. Método para obtenção de monocamada de Pt em catalisadores com estrutura *core-shell* reportado pelo grupo do pesquisador Adzic.



Fonte: adaptado de ZHANG et al. (2005)

O trabalho recentemente publicado por Choi et al. (2025) demonstra, por exemplo, a utilização da técnica de UPD para produção de Pd@Pt/C visando aplicação na eletrocatalise da reação de redução de oxigênio. O esquema para obtenção dos catalisadores utilizado pelos autores é demonstrado na Figura 8, a seguir.

Figura 8. Esquema ilustrativo para produção de Pd@Pt/C divulgado por Choi et al. (2025).

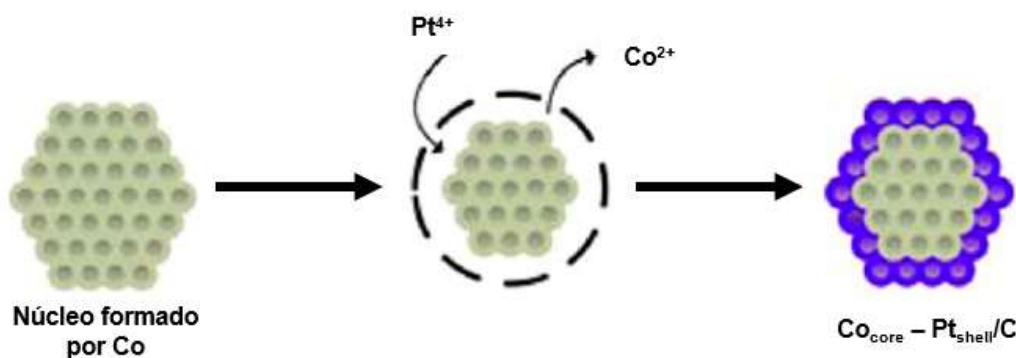


Fonte: adaptado de Choi et al. (2005).

Outro método bastante utilizado para obtenção de nanoestruturas *core-shell* trata-se da deposição de Pt por substituição galvânica espontânea. Nesta técnica, primeiramente sintetiza-se o núcleo a ser formado pelo segundo metal de interesse. Posteriormente, ele deve ser submetido a uma condição em que estão presentes os íons Pt^{4+} ou Pt^{6+} (provenientes dos precursores), sem a presença de agentes redutores. A substituição espontânea ocorre entre os átomos de Pt e os átomos de metais da superfície do núcleo, baseando-se na diferença dos potenciais padrão de redução das espécies. E, com isso, tem-se a formação de camadas de Pt sobre núcleos de um segundo metal menos nobre (OEZASLAN et al., 2013).

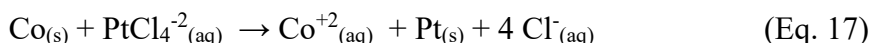
Para melhor compreensão desse método, traz-se o exemplo da pesquisa desenvolvida por Kristian et al. (2010). Conforme demonstrado na Figura 9, a seguir, os pesquisadores desenvolveram nanopartículas de cobalto para formar o núcleo. Então, submeteu-se o núcleo a uma solução ausente de qualquer agente redutor, porém contendo a quantidade desejada de Pt a fim de formar uma nanoestrutura *core-shell*.

Figura 9. Síntese de catalisador contendo Pt e Co com estrutura *core-shell* reportada por Kristian et al. (2010).



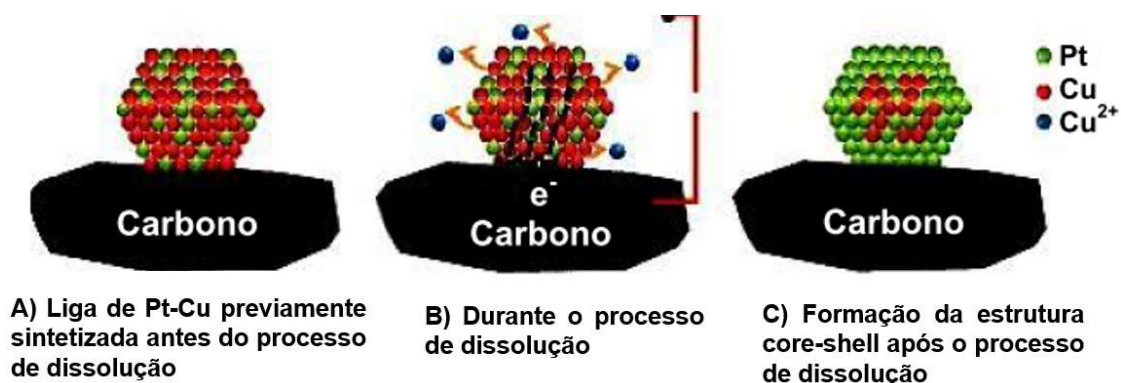
Fonte: adaptado de KRISTIAN et al., 2010

Em resumo, a formação da monocamada de Pt é explicada pela diferença do potencial padrão de redução entre Pt e Co (0,67 V e -0,277 V vs. RHE, respectivamente). Dessa forma, a reação de oxirredução entre Pt e Co (Equação 17) proporcionou a substituição dos átomos de Co presentes na superfície do núcleo por átomos de Pt, os quais, consequentemente, formaram uma camada superficial.



Como citado anteriormente, nanoestruturas *core-shell* também podem ser obtidas ainda através da produção de ligas (binárias ou ternárias, por exemplos) com a posterior remoção dos metais de menor interesse da superfície. Mani et al. (2008) foram os primeiros a utilizar esta metodologia na obtenção de catalisadores de Pt e Cu com estrutura *core-shell*. Como demonstrado na Figura 10, os pesquisadores sintetizaram ligas de Pt-Cu e posteriormente proporcionaram a dissociação (remoção) seletiva dos átomos de Cu. Com isso, obteve-se uma nanoestrutura rica em Pt na superfície, ao mesmo tempo apresentando um núcleo interno formado por Pt-Cu. Tal processo foi denominado de *dealloying*. De acordo com os autores, além das interações entre Pt e Cu, outro ponto que auxilia no aumento da atividade para este tipo de catalisador diz respeito à porosidade proporcionada pela dissociação do segundo metal.

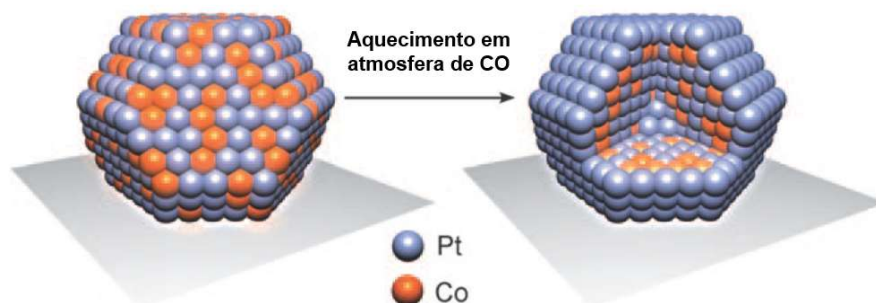
Figura 10. Processo de obtenção do catalisador Pt-Cu/C com estrutura *core-shell* segundo Mani et al. (2008).



Fonte: adaptado de MANI et al., 2008

Em outra técnica de destaque, Mayrhofer et al. (2009) desenvolveram nanoestruturas *core-shell* baseando-se na tendência de um segundo metal migrar para o interior da partícula ao mesmo tempo que os átomos de Pt se aglomeram na superfície utilizando um método de segregação induzida. Como pode ser observado na Figura 11, os autores prepararam ligas de Pt e Co e as submeteram a um aquecimento de 200 °C em atmosfera de CO na ausência de O₂. Após o processo, foi observado que a superfície do catalisador se encontrava rica em Pt e contendo em seu interior predominantemente a liga Pt-Co.

Figura 11. Método de obtenção de estrutura *core-shell* descrito por Mayrhofer et al. (2009), a partir de uma liga de Pt-Co.

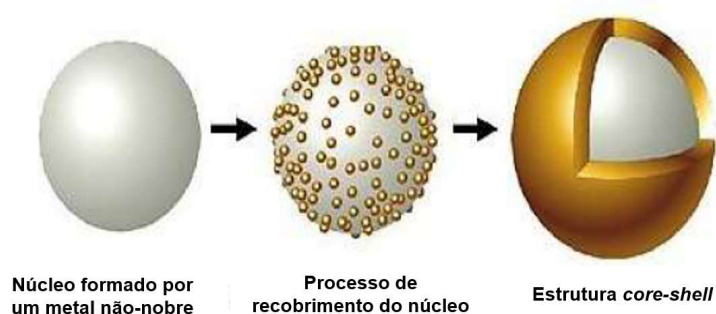


Fonte: adaptado de MAYRHOFER et al., 2009

Por fim, destaca-se o método pelo qual a deposição de Pt sobre núcleos compostos por outros metais é realizada através da redução sequenciada de seus precursores. Conhecido também como síntese por redução química coloidal sequencial, este método consiste em duas etapas principais. A primeira envolve a utilização de um agente redutor em precursores metálicos que formarão o núcleo. A segunda, por sua vez, também se trata da redução dos precursores de Pt por um agente, mas com a finalidade de que camadas do metal mais nobre sejam formadas sobre o núcleo preparado na etapa anterior.

A Figura 12 traz um esquema representativo de como este método proporciona estruturas do tipo *core-shell*. Em outras palavras, os núcleos pré-formados atuarão como bases (ou sementes) para as camadas de Pt a serem obtidas posteriormente (OEZASLAN et al., 2013; XU et al., 2015).

Figura 12. Representação esquemática do processo de obtenção de nanoestruturas *core-shell* pelo método de redução química coloidal sequencial.



Fonte: adaptado de PUPO, 2014.

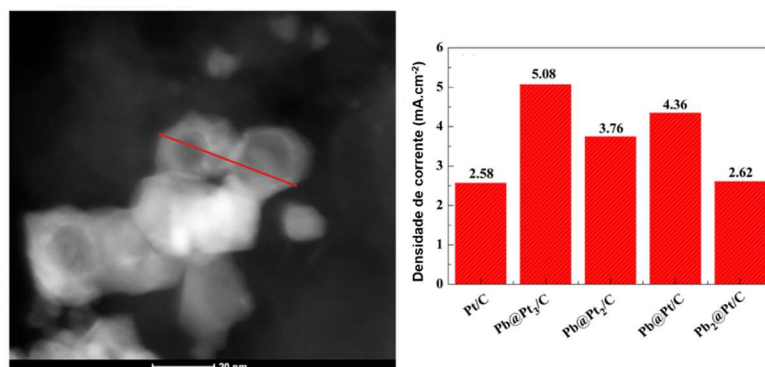
Estudos, como o desenvolvido por Liu et al. (2012), onde uma série de arquiteturas aplicadas a nanomateriais bimetálicos sintetizados por uma variedade de rotas, comprovam que no caso da adição de algum metal complementar à Pt ocorre a mudança das propriedades eletrônicas, distância e número de coordenação dos elétrons da Pt, enfraquecendo sua energia de adsorção de espécies oxigenadas e levando a um aumento da atividade catalítica.

Nesse contexto, visando aplicação na catálise da ROG, Pupo et al. (2015) sintetizaram nanopartículas combinando Sn-Pt e Rh-Pt com estrutura *core-shell* ($\text{Sn}_x@Pt_y$ e $\text{Rh}_x@Pt_y$, respectivamente) em diferentes proporções metálicas. As sínteses foram realizadas por meio de redução sequenciada dos precursores metálicos utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. As composições utilizadas foram: $\text{Sn}@Pt$, $\text{Sn}@Pt_2$, $\text{Sn}@Pt_3$, $\text{Rh}@Pt$, $\text{Rh}@Pt_2$ e $\text{Rh}@Pt_3$. Ao aplicá-los na eletro-oxidação de glicerol, os autores observaram que o potencial de início para oxidação foi deslocado em 130 e 120 mV nos catalisadores $\text{Sn}@Pt_3/C$ e $\text{Rh}@Pt_3/C$, respectivamente, em comparação ao catalisador comercial de Pt/C. No estudo de comportamento cronoamperométrico analisado no potencial de 0,6 V vs. RHE, foram observadas melhorias da atividade catalítica da ordem de 2 a 5 vezes em comparação com Pt/C. Os autores destacaram que tais resultados demonstraram que os catalisadores *core-shell* podem ser interessantes alternativas em futuros estudos visando aplicação em sistemas de CaC.

Silva et al. (2016) produziram catalisadores combinando Pt e Pb em diferentes proporções ($\text{Pb}_x@Pt_y$) através da redução sequenciada de precursores e utilizando ácido fórmico como agente redutor. Os catalisadores desenvolvidos foram aplicados na catálise da ROG em meio ácido. A formação de estruturas *core-shell* foi confirmada pelas técnicas de caracterização física e morfológica, as quais confirmaram, por exemplo, a presença de Pt e Pb metálicos, bem como a presença de PbO_2 para todos os catalisadores sintetizados. Após a realização dos ensaios de eletro-oxidação, os autores verificaram que a maior atividade catalítica obtida foi observada para o catalisador $\text{Pb}@Pt_3/C$ (vide Figura 13). Tal fato foi atribuído ao estresse mecânico combinado com efeitos eletrônicos entre os metais que compuseram a nanoestrutura.

Para efeitos de comparação, os autores estudaram a liga PbPt_3/C e observaram que era muito ativa para a oxidação do glicerol, porém este material não apresentou grande durabilidade. Todavia, a nanoestrutura $\text{Pb}@Pt_3/C$, segundo os autores, apresentou-se como uma alternativa promissora para aplicação em DGFC, pois exibiu uma atividade eletrocatalítica muito boa para este processo associada a uma alta estabilidade.

Figura 13. Imagem obtida por HAADF-STEM de um pequeno aglomerado de nanopartículas de Pb@Pt₃/C e gráfico comparativo dos picos de densidade de corrente para oxidação de glicerol na varredura linear para todos os catalisadores testados obtidos por Silva et al. (2016).



Fonte: adaptado de Silva et al. (2016).

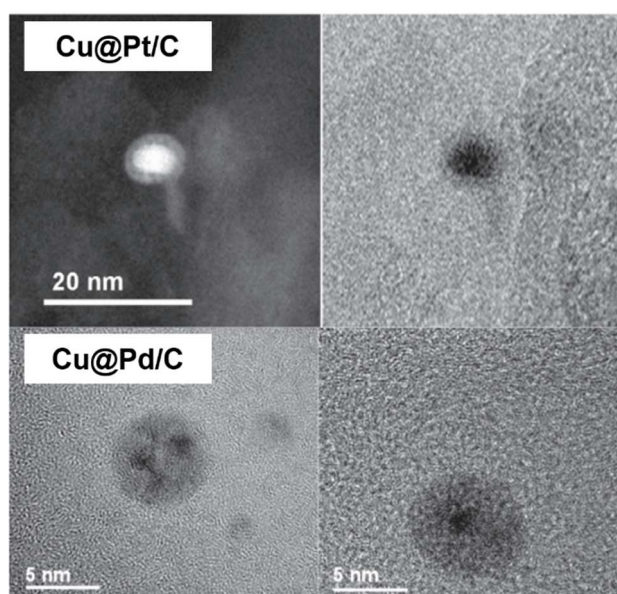
Já Castagna et al. (2019) testaram diferentes combinações de Pt-Cu suportados em carbono. Ao todo, os autores produziram quatro catalisadores de Pt_xCu_{1-x} através da técnica de substituição galvânica espontânea. A etapa inicial da metodologia consistiu na produção de núcleos de Cu através da redução por hidrazina (N₂H₄). Em sequência, a camada superficial de Pt foi depositada através da substituição galvânica espontânea de Cu por Pt, semelhantemente ao que está descrito na Figura 9. Após as etapas de caracterização, os autores concluíram que os catalisadores Pt_{0,24}Cu_{0,76}/C, Pt_{0,31}Cu_{0,69}/C e Pt_{0,62}Cu_{0,38}/C lograram a formação de nanoestruturas compostas por um núcleo rico em Cu cercado por uma casca Pt-Cu, isto é, apresentaram o caráter *core-shell*, sendo que o catalisador Pt_{0,74}Cu_{0,26}/C apresentou caráter de liga apenas. Nos estudos para eletro-oxidação de glicerol, o catalisador Pt_{0,62}Cu_{0,38}/C apresentou a melhor atividade catalítica para o ROG tanto em eletrólito ácido quanto em eletrólito alcalino.

A melhoria no desempenho observadas nos catalisadores *core-shell*, segundo os autores, pode ser atribuída à interação de diferentes fatores, especialmente à deformação compressiva e efeitos de ligantes associados ao conteúdo de Cu na espessura do núcleo e da casca. As investigações eletroquímicas revelaram que o catalisador Pt_{0,62}Cu_{0,38}/C exibiu atividades catalíticas 6 e 4 vezes maiores para a ROG em meios ácidos e alcalinos em comparação com Pt/C, e cerca de 10 vezes superior se comparado com o catalisador comercial PtRu/C.

Maya-Cornejo et al. (2016), por sua vez, sintetizaram catalisadores *core-shell* formados por Cu@Pt/C e Cu@Pd (vide Figura 14) em diferentes proporções. A metodologia utilizada foi a redução sequenciada dos precursores, para a qual utilizou-se ácido ascórbico como agente

reductor. Uma vez testados frente à oxidação de glicerol recém obtido do processo de transesterificação realizado para produção de biodiesel (isto é, glicerol cru), ambos catalisadores demonstraram maior atividade em comparação com catalisadores de Pt puro e Pd puro (Pt/C e Pd/C, respectivamente). O potencial de oxidação para a eletro-oxidação do glicerol bruto usando os eletrocatalisadores Cu@Pd/C e Cu@Pt/C foi mais negativo (0,15 e 0,40 V vs. RHE, respectivamente) do que seus homólogos comerciais de eletrocatalisadores Pd/C e Pt/C. As curvas de polarização exibiram valores semelhantes de densidade de potência e densidade de corrente ($17,6 \text{ mW cm}^{-2}$ e $96,5 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente) para a eletro-oxidação de glicerol bruto e glicerol de grau analítico usando o catalisador Cu@Pd/C como um ânodo na célula de combustível nanofluídica sem membrana. Já para o catalisador Cu@Pt/C, a densidade de potência e a densidade de corrente ($21,8 \text{ mW cm}^{-2}$ e 108 mA cm^{-2} , respectivamente) para a eletro-oxidação de glicerol bruto e glicerol de grau analítico foram aproximados se comparado com Cu@Pt/C. Segundo os autores, esses resultados evidenciam que Cu@Pd/C e Cu@Pt/C mostraram uma alta tolerância às impurezas contidas no glicerol bruto porque a eletro-oxidação de glicerol bruto e glicerol de grau analítico produziu o mesmo alto desempenho para ambos como ânodos em uma célula a combustível nanofluídica.

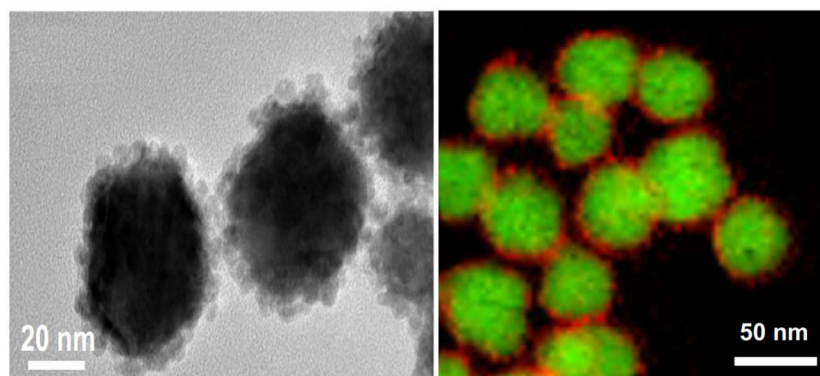
Figura 14. Micrografias dos catalisadores Cu@Pt/C e Cu@Pd/C reportados por Maya-Cornejo et al. (2016) que constata o caráter *core-shell* dos catalisadores.



Fonte: adaptado de Maya-Cornejo et al. (2016).

Liu et al. (2017) produziram nanopartículas *core-shell* combinando Au e Pd. Utilizando uma metodologia que envolve uma única etapa de redução, os autores produziram catalisador com camada superficial de Pd e núcleo de Au-Pd (AuPd@Pd) (vide Figura 15). A proposta dos autores foi aplicar esses materiais na catálise das reações de oxidação de ácido fórmico e oxidação de glicerol em meio alcalino. Para examinar mais a fundo a propriedade catalítica frente à ROG, os catalisadores AuPd@Pd e Pd foram submetidos a análises de voltametria cíclica em 0,5 M KOH + 0,5 M glicerol com velocidade de 50 mV s⁻¹. Os autores observaram que um pico de oxidação emerge em -0,4 V vs. SCE para oxidação de glicerol sobre AuPd@Pd, valor mais negativo do que o ocorrido em Pd (-0,26 V vs. SCE). Essa diferença de 0,14 V indica, portanto, a melhor capacidade catalítica de AuPd@Pd fabricado em comparação com Pd. Além disso, o pico de densidade de corrente observado para AuPd@Pd foi 9,8 vezes superior a Pd. O melhor desempenho para AuPd@Pd também foi observado no ensaio de cronoamperometria no potencial de -0,13V vs. RHE. Em resumo, portanto, os autores concluíram que as nanopartículas de AuPd@Pd exibiram desempenho catalítico superior tanto para oxidação de glicerol quanto para oxidação de ácido fórmico em contraste com o catalisador de Pd comercial.

Figura 15. Imagem obtida por HAADF-STEM e mapeamento por EDS conforme descrito por Liu et al. (2017).

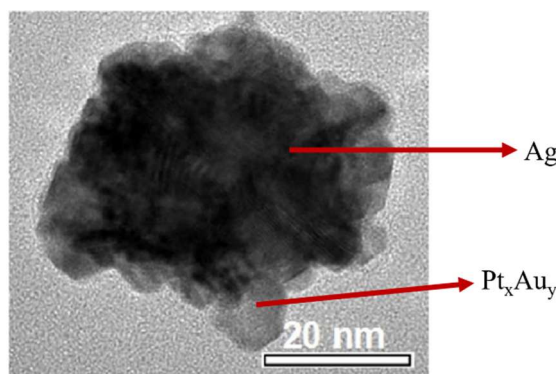


Fonte: adaptado de Liu et al. (2017).

Zhou et al. (2019) prepararam nanopartículas trimetálicas com estrutura *core-shell*. A camada superficial tinha composição de Pt_xAu_y revestindo núcleos de Ag, formando assim catalisadores Pt_xAu_y@Ag para então aplicá-los na ROG. As nanopartículas de Pt_xAu_y@Ag apresentaram majoritariamente superfície rugosa devido à deposição não homogênea durante o processo de crescimento mediado por sementes (vide Figura 16). Os catalisadores *core-shell* reportados pelos autores exibiram melhor reatividade para ROG e maior seletividade para

formar produtos C3 em comparação com Pt/C comercial tanto em solução ácida quanto alcalina. Dentre os catalisadores preparados, Pt₆Au₄@Ag exibiu a densidade de corrente máxima de 0,67 mA cm⁻², cerca de 2,6 vezes maior que catalisador Pt/C em eletrólito ácido. Pt₄Au₆@Ag, por sua vez, atingiu uma densidade de corrente de 3,1 mA cm⁻² em eletrólito alcalino (4,7 vezes superior à Pt/C). Além disso, Pt₄Au₆@Ag atingiu uma alta seletividade para a formação de DHA (atingindo 77,1% de seletividade em 1,1 V vs. RHE), enquanto Pt₆Au₄@Ag apresentou maior seletividade para formação de GALD (cerca de 35,0% em 1,1 V vs. RHE). Segundo os autores, a seletividade favorável à formação de produtos C3 observada para Pt_xAu_y@Ag foi atribuída às facetas Pt(111) expostas e dominantes, e aos efeitos sinérgicos entre átomos de Pt e Au/Ag.

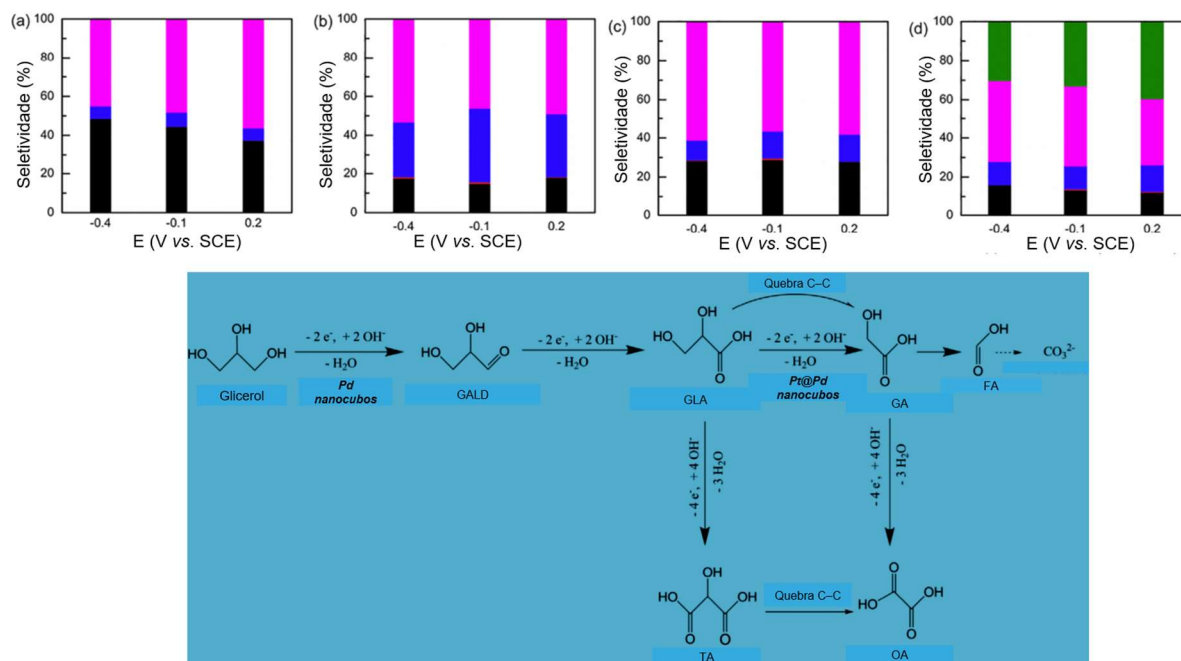
Figura 16. Micrografia TEM de Pt_xAu_y@Ag reportadas por Zhou et al. (2019).



Fonte: adaptado de Zhou et al. (2019).

Zhou e Shen (2018) prepararam nanocubos de Pd e Pt encapsulados (Pt@Pd) bem definidos, os quais foram testados como catalisadores para a eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino. No estudo, Pt@Pd demonstrou maior densidade de corrente, cerca de 3,22 mA cm⁻², valor que foi superior em comparação com aqueles apresentados por nanocubos de Pd/C, Pt/C e Pd (3,5, 4,8 e 1,5 vezes maiores, respectivamente). Os autores observaram que os nanocubos de Pd demonstraram maior seletividade para gliceraldeído (61,2%). Pt@Pd demonstrou maior rendimento para obtenção de ácido glicólico. A Figura 17, a seguir, demonstra os principais subprodutos oriundos da ROG sobre os catalisadores estudados, os quais foram caracterizados pela técnica de HPLC. Os autores, no referido estudo, sugerem propostas de mecanismos para ROG sobre os catalisadores, também demonstradas na Figura 17.

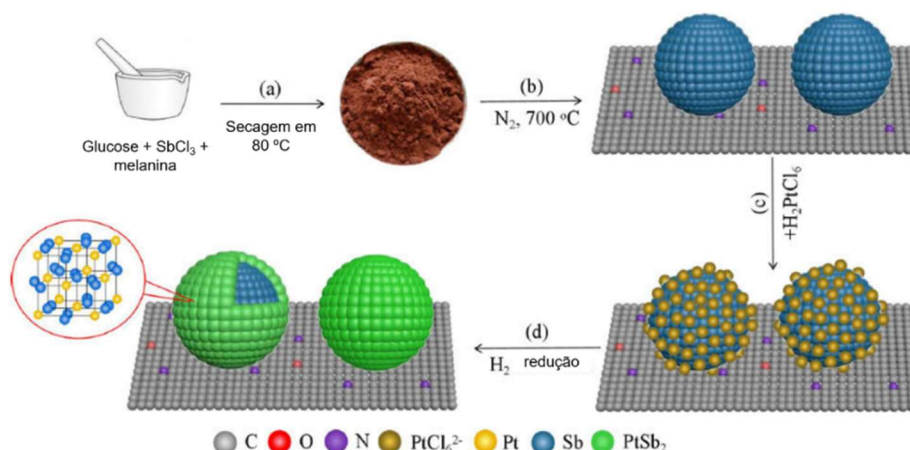
Figura 17. Distribuições de produtos observados por HPLC, conforme Zhou et al. (2018), sob diferentes potenciais aplicados para os catalisadores (a) Pd/C, (b) Pt/C, (c) Pd nanocubos e (d) Pt@Pd nanocubos (eletrólito: 0,5 M de glicerol + 0,5 M KOH).



Fonte: adaptado de Zhou et al. (2018). Padrão de cores adotados pelos autores: Preto – ácido oxálico (OA); Vermelho – ácido tartrônico (TA); Azul – ácido glicérico (GLA); Rosa – gliceraldeído (GALD); Verde – ácido glicólico (GA).

No estudo desenvolvido por Yang et al. (2020), um catalisador *core-shell* de Sb@PtSb₂ com suporte de carbono dopado com nitrogênio (NC) foi preparado por meio de uma rota de síntese, na qual uma mistura de glicose, melamina e SbCl₃ foi pirolisada para formar Sb-NC. Em seguida, foi realizada a impregnação com Pt que foi adicionada por imersão em uma solução aquosa de H₂PtCl₆, e posteriormente tratada em fluxo de hidrogênio (H₂). A rota de síntese é demonstrada no esquema ilustrativo na Figura 18. Os autores observaram que o catalisador Sb@PtSb₂/NC foi mais ativo para a oxidação seletiva de glicerol em comparação com o catalisador de Pt suportado em NC (Pt/NC).

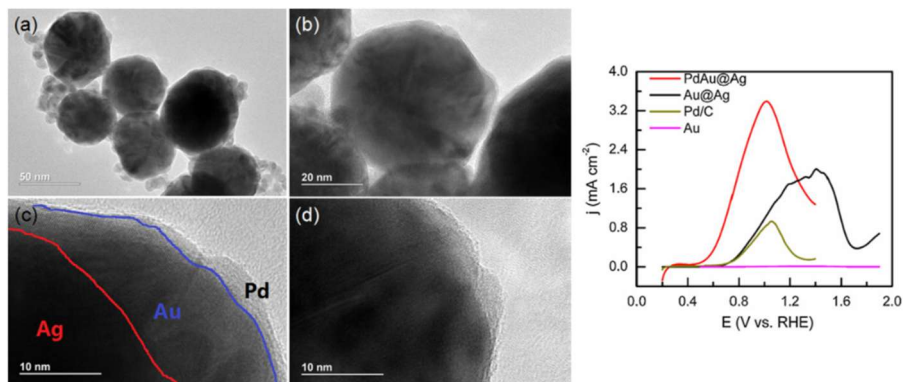
Figura 18. Esquema ilustrativo da rota de síntese para obtenção de Sb@PtSb₂ reportada pelos autores Yang et al. (2020).



Fonte: adaptado de Yang et al. (2020).

Zhou et al. (2020) propuseram a obtenção de nanopartículas *core-shell* bimetálicas de Au@Ag e trimetálicas de PdAu@Ag, as quais tiveram suas atividades catalíticas frente a ROG examinadas tanto em soluções alcalinas quanto em soluções ácidas (vide Figura 19). Segundo os autores, as nanopartículas de Au@Ag e PdAu@Ag demonstraram ser altamente ativas em soluções alcalinas, mas inativas em soluções ácidas. Em soluções alcalinas, PdAu@Ag e Au@Ag apresentaram densidades de corrente de 3,94 e 2,57 mA cm⁻², cerca de 4,3 e 25,7 vezes superiores às atividades dos catalisadores comerciais de Pd/C e Au/C, respectivamente. Através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), foi observado que três subprodutos da eletro-oxidação do glicerol se destacaram como os principais produzidos: DHA, GLA e GALD. Outros intermediários também foram detectados, porém em menor quantidade. Uma considerável seletividade de DHA de 70,1% foi obtida para PdAu@Ag a 0,9 V vs. RHE. Já o catalisador de Au@Ag demonstrou maior seletividade para GLA, em torno de 31,6% a 1,1 V. Dessa forma, eles concluíram que os catalisadores *core-shell* foram os que melhor favoreceram a formação de compostos C3 durante a ROG.

Figura 19. Micrografias TEM de PdAu@Ag reportadas por Zhou et al. (2020).



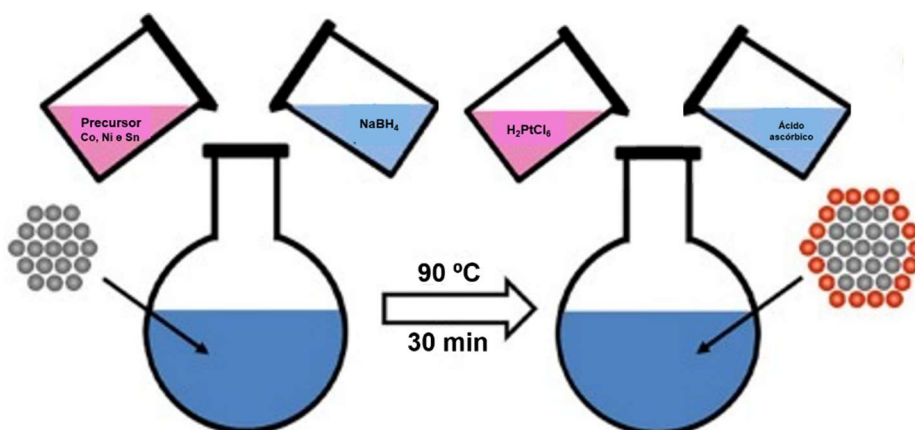
Fonte: adaptado de Zhou et al. (2020).

4. METODOLOGIA

Foram sintetizados catalisadores com 20% de carga metálica, isto é, as diferentes combinações entre Pt, Co, Ni e Sn representaram 20% da massa total das nanoestruturas enquanto os outros 80% corresponderam ao suporte de carbono. As proporções atômicas nominais foram de: Pt:Co = 1:1; Pt:Ni = 1:1 e Pt:Sn = 1:1. Estas combinações formaram os catalisadores assim denominados durante o trabalho: Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C, respectivamente.

A síntese foi realizada através do método de redução sequenciada dos precursores metálicos (vide Figura 20), o qual consistiu em duas etapas principais: i) obtenção de núcleos formados por nanopartículas de Co, Ni e Sn; ii) recobrimento dos núcleos por Pt. Na primeira etapa da síntese, a obtenção de nanopartículas dos metais utilizados para compor o núcleo (*core*) ocorreu através da redução de seus precursores utilizando-se o agente redutor borohidreto de sódio. Em sequência, foi realizada a redução do precursor de Pt com a sua deposição na forma de uma camada (*shell*) sobre o núcleo previamente constituído. Por fim, foram realizadas as caracterizações morfológica e eletroquímica dos materiais sintetizados, bem como o desempenho eletrocatalítico frente à ROG foi investigado (SILVA et al., 2010; MAYA-CORNEJO et al., 2021; RUIZ-MONTOYA et al., 2022).

Figura 20. Representação esquemática da metodologia utilizada para a síntese de nanopartículas no presente trabalho.



4.1. Etapas anteriores à síntese

4.1.1. Limpeza de vidrarias

A limpeza das vidrarias utilizadas no processo de síntese foi realizada com a permanência destas em uma solução contendo 20% de H_2SO_4 (Vetec), 15% de H_2O_2 (Biotec) e 65% de água ultrapura (Milli-Q – Millipore) pelo período mínimo de 6 horas. Posteriormente, elas foram enxaguadas com água ultrapura e secadas em estufa (MARINHO, 2018).

4.1.2. Tratamento de carbono

O pó de carbono de alta área superficial utilizado como suporte na preparação dos catalisadores (Vulcan XC-72, Cabot) foi submetido a um tratamento térmico a 850 °C em forno tubular durante 4 horas em atmosfera de N_2 . Este tratamento teve como objetivo a ativação e purificação do pó de carbono utilizado (MARINHO, 2018).

4.2. Síntese dos catalisadores

4.2.1. Síntese de Co@Pt/C

Primeiramente adicionou-se 37,5 mg de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 46,3 mg de citrato de sódio (proporção 1:1, respectivamente) em 50,0 mL de água ultrapura. Sob intensa agitação, foi promovido um fluxo contínuo de N_2 na solução e aquecimento até 90 °C. Após atingir a temperatura desejada, NaBH_4 foi adicionado em excesso (proporção de $\text{NaBH}_4:\text{CoCl}_2 = 5:1$) para promover a redução dos sais precursores. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 30 minutos.

Em sequência, adicionou-se mais 25,0 mL de água ultrapura à solução contendo as nanopartículas de Co e assegurou-se que o sistema permanecesse a 90 °C sob agitação. Então adicionou-se 3,26 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,5%). A seguir, adicionou-se ácido ascórbico em excesso (proporção ácido ascórbico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 5:1$) e deixou-se que a solução permanecesse sob agitação por 3 horas. A adição de ácido ascórbico foi realizada para que este pudesse atuar como agente redutor transformando Pt^{+6} em Pt ao mesmo tempo em que ocorresse a formação de uma camada de Pt sobre as nanopartículas de Co formadas na etapa anterior.

Em seguida, foi adicionado à solução 160 mg de pó de carbono Vulcan XC-72 com o intuito de proporcionar catalisadores suportados com 20% de carga metálica. Finalmente, deixou-se que a solução ficasse sob agitação, em temperatura ambiente, por 24 horas.

O catalisador formado foi filtrado e submetido à secagem por 2 horas numa temperatura de 70 °C. Em sequência, a amostra foi macerada e submetida a um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N₂ por 1 hora em forno tubular.

4.2.2. Síntese de Ni@Pt/C

De forma semelhante, para a síntese de Ni@Pt/C, adicionou-se, inicialmente, 37,54 mg de NiCl₂.6H₂O (Sigma-Aldrich) e 46,92 mg de citrato de sódio (proporção de 1:1) em 50,0 mL de água ultrapura. Sob intensa agitação, foi promovido um fluxo contínuo de N₂ na solução e aquecimento até 90 °C. Após atingir a temperatura desejada, NaBH₄ foi adicionado em excesso (proporção de NaBH₄:NiCl₂ = 5:1) para promover a redução. A solução permaneceu sob agitação por cerca de 30 minutos.

Depois desta etapa, adicionou-se mais 25,0 mL de água ultrapura à solução contendo as nanopartículas de Ni e assegurou-se que o sistema permanecesse a 90 °C e sob agitação. Então adicionou-se 3,28 mL de uma solução de H₂PtCl₆.6H₂O (2,5%), seguida da adição de ácido ascórbico em excesso (proporção ácido ascórbico:H₂PtCl₆ = 5:1). A solução permaneceu sob agitação por 3 horas.

Posteriormente, foi adicionado à solução 160 mg de pó de carbono Vulcan XC-72 com o intuito de proporcionar catalisadores suportados com 20% de carga metálica. Por fim, deixou-se que a solução ficasse sob agitação, em temperatura ambiente por 24 horas.

O catalisador preparado na solução foi filtrado e submetido à secagem por 2 horas numa temperatura de 70 °C. Em sequência, a amostra foi macerada e submetida a tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N₂ por 1 hora em forno tubular.

4.2.3. Síntese de Sn@Pt/C

Utilizando o mesmo procedimento relatado para os dois catalisadores anteriores, adicionou-se 28,77 mg de SnCl₂.2H₂O (Sigma-Aldrich) e 37,5 mg de citrato de sódio (Synth) (proporção de 1:1) em 50,0 mL de água ultrapura. Sob intensa agitação, foi promovido um fluxo contínuo de N₂ na solução e aquecimento até 90 °C. Após atingir a temperatura desejada, NaBH₄

(Fluka Analytical) foi adicionado em excesso (proporção de $\text{NaBH}_4:\text{SnCl}_2 = 5:1$) para promover a redução do sal precursor. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 30 minutos.

Após essa primeira etapa, adicionou-se mais 25,0 mL de água ultrapura à solução com as nanopartículas formadas por Sn e assegurou-se que o sistema permanecesse a 90 °C, sob agitação. Então adicionou-se 2,64 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) com concentração de 2,5% m/V. Em seguida, adicionou-se ácido ascórbico em excesso (proporção ácido ascórbico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 5:1$) e deixou-se que a solução permanecesse sob agitação por 3 horas.

Após as 3 horas de agitação, foi adicionado à solução 160 mg de pó de carbono Vulcan XC-72 com o intuito de proporcionar catalisadores suportados com 20% de carga metálica. Por fim, após as 3 horas, deixou-se que a solução sob agitação, em temperatura ambiente, por 24 horas.

Para concluir, o catalisador contido na solução foi filtrado e submetido à secagem por 2 horas numa temperatura de 70 °C. Em sequência, a amostra foi macerada e submetida a um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N_2 por 1 hora em forno tubular.

4.3. Caracterização

4.3.1. Difração de Raios X

Os catalisadores foram submetidos à caracterização por difração de raios X (DRX). As medidas foram executadas em um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 usando radiação $\text{K}\alpha$ do Cu a um potencial de 40 mV e corrente de 30 mA. Os ângulos de difração 2θ foram variados entre 30 e 90° usando um passo de 0,02° e velocidade 2°/min. As análises foram realizadas no Laboratório Central Analítica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM).

4.3.2. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) dos catalisadores foram realizadas com o equipamento da Fabricante LEO – Modelo: 435 VP, as quais foram disponibilizadas no Laboratório Temático

de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). A análise conjunta de MEV e EDS é de grande relevância para compreender aspectos importantes do material em estudo. Enquanto as imagens de MEV proporcionam informações relevantes sobre as características morfológicas dos catalisadores, a técnica de EDS proporciona informações sobre a composição química e distribuição elementar.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para obtenção de informações sobre morfologia, diâmetro médio e distribuição do tamanho das partículas, os catalisadores foram submetidos a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (Microscópio eletrônico da fabricante JEOL – modelo JEM-1400Flash). As análises foram realizadas no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

4.4. Medidas eletroquímicas

4.4.1. Voltametria Cíclica

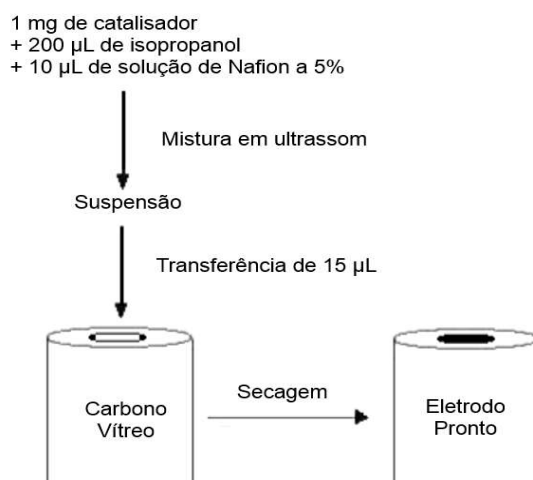
A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi realizada através de voltametria cíclica em eletrólito de hidróxido de potássio (KOH). As medidas foram obtidas através da utilização de um potenciostato (fabricante Pine Research, modelo Wave Driver 40 DC) acoplado a um microcomputador.

Durante as análises, um eletrodo de placa de platina foi utilizado como contra-eletrodo enquanto o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) foi empregado como eletrodo de referência. Também foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho (diâmetro = 5 mm). Antes de todas as medições, realizou-se o polimento do eletrodo de trabalho com alumina em diferentes granulometrias: 3,0 μm , 1,0 μm e 0,3 μm , consecutivamente (ARAÚJO et al., 2018; MARINHO et. al., 2018).

Para a deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho, foi preparada uma suspensão contendo cerca de 1 mg dos catalisadores sintetizados, 200 μL de álcool isopropílico e 10 μL de uma solução de Nafion a 5%. Esta suspensão permaneceu em ultrassom por 30 minutos. Após esse período, 15 μL da suspensão foram aplicados sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo buscando o seu total recobrimento.

A Figura 21, a seguir, traz a representação esquemática do método de deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho que foi executado para a realização das medições de voltametria cíclica.

Figura 21. Método de deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho.



Após a completa evaporação do solvente, o eletrodo foi introduzido na célula eletroquímica e então foram realizadas as seguintes etapas: a) purga com N_2 por 30 minutos; b) realização da limpeza eletroquímica aplicando-se velocidade de 300 mV s^{-1} ; e c) obtenção do perfil voltamétrico dos catalisadores utilizando velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

4.4.2. Voltametria cíclica com glicerol

Após a caracterização eletroquímica, foram realizadas medidas de voltametria cíclica dos catalisadores na presença de glicerol (SIGMA Life Science). Essa análise é importante para determinação de diferentes aspectos da ROG, tais como: potencial de início de oxidação, picos de densidade de corrente e perfis voltamétricos para oxidação do álcool (ARAÚJO et al., 2018; MARINHO et al., 2018). Durante os estudos, tanto para as análises de voltametria cíclica com glicerol quanto para as análises de cronoamperometria, os eletrólitos utilizados foram:

- $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH + $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol (**Tópico 5.3**);
- $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol (**Tópico 5.4**);
- $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol (**Tópicos 5.5 - 5.6**).

4.4.3. Cronoamperometria

Visando avaliar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores, após as voltametrias da oxidação do glicerol, foram realizadas análises de cronoamperometria. Nesta etapa, foi aplicado o potencial fixo em 0,6 V por determinado tempo (ARAÚJO et al., 2018; MARINHO, 2018).

4.4.4. Normalização das medidas eletroquímicas

Os resultados das análises eletroquímicas, como a voltametria e a cronoamperometria, foram normalizados com base na área eletroativa dos catalisadores. Para determinar a área superficial eletroativa (ECSA), foi realizada a razão entre a carga da região de dessorção de hidrogênio (medida em μC , obtida por meio de voltametria cíclica), a densidade de carga necessária para reduzir uma monocamada de prótons sobre uma superfície de Pt policristalina ($210 \mu\text{C cm}^{-2}_{\text{Pt}}$) e a carga de Pt (L) depositada sobre o eletrodo de trabalho (em g_{Pt}), conforme descrito na Equação 18 (TRASATTI e PETRII, 1991).

$$ECSA (m_{\text{Pt}}^2 g_{\text{Pt}}^{-1}) = \frac{Q_H (\mu\text{C})}{210 \mu\text{C cm}_{\text{Pt}}^{-2} * L (g_{\text{Pt}})} \quad (\text{Eq. 18})$$

4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*)

Com o intuito de observar os principais subprodutos resultantes da ROG sobre os catalisadores sintetizados neste estudo, aplicou-se a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*) exclusivamente para o eletrólito $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol. Os experimentos de FTIR *in situ* foram realizados usando um espectrofotômetro Shimadzu IRTracer-100 equipado com um detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) resfriado por nitrogênio líquido. O acessório de refletância foi uma plataforma VeeMax III (Pike Technologies) ajustada em um ângulo de incidência de 60° . A célula espectroeletroquímica foi selada com uma janela planar de CaF_2 em sua parte inferior. A célula continha três eletrodos: um eletrodo de trabalho de disco de ouro (WE), um eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) e um contra eletrodo (CE) de fio de platina circundando o eletrodo de trabalho. A Figura 22 demonstra o aparato montado para realização das análises de FTIR *in situ*. A Figura 23, por sua vez, traz uma representação esquemática do aparato experimental.

Figura 22. a) Disco de ouro com catalisador depositado; b) célula espectroeletroquímica montada sobre o acessório de reflectância.

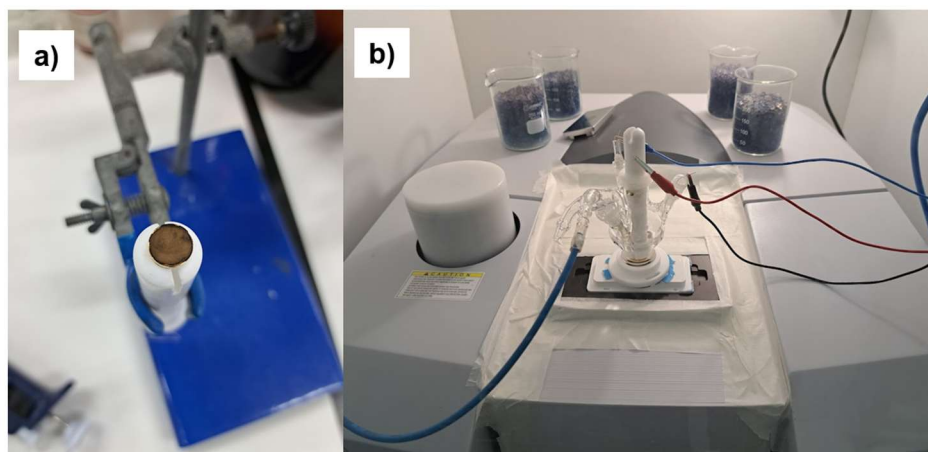
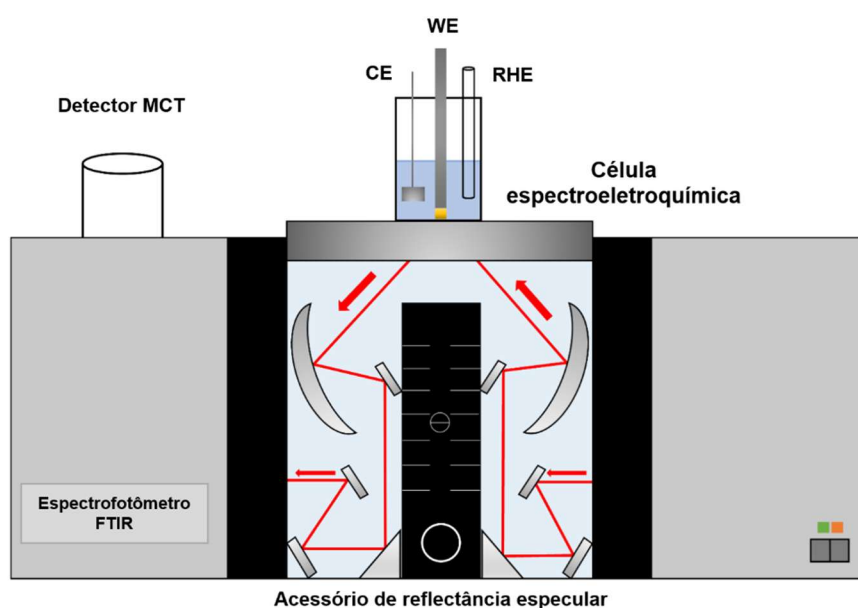


Figura 23. Representação esquemática do aparato experimental de FTIR *in situ* utilizado neste estudo.



Fonte: adaptado de YUKUHIRO (2022).

Cabe destacar que o disco de ouro foi escolhido como eletrodo de trabalho nas análises FTIR *in situ* devido às suas propriedades reflexivas e, consequentemente, ao fornecimento de melhores resoluções dos espectros coletados (DE SOUZA et al., 2011). Os espectros de reflectância foram coletados na faixa de 3000 a 1000 cm^{-1} (número de onda), expressos como uma razão (R/R_0), onde R representa o espectro coletado em um potencial específico e R_0 o coletado em $0,05\text{ V vs. RHE}$, contra o qual os outros espectros são calculados. Os espectros

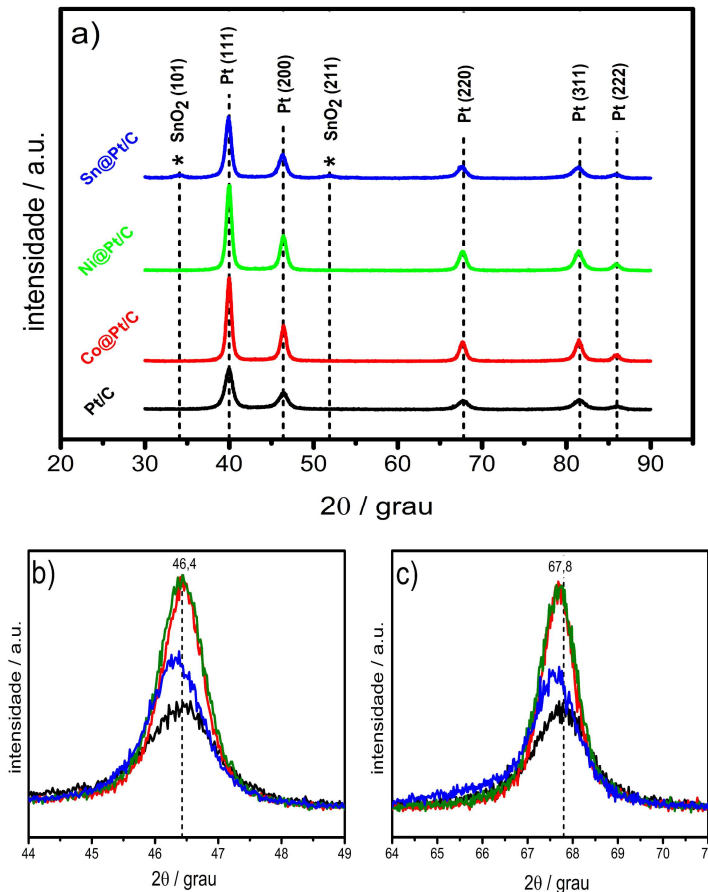
foram calculados a partir de 50 interferogramas, com resolução de 8 cm^{-1} , em uma faixa de potencial de 0,1 a 1,1 V *vs.* RHE a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} (MARINHO et al., 2021; FERREIRA et al., 2023), com o potencial mantido constante (passos de 0,1 V) durante a coleta dos espectros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização física e morfológica dos catalisadores

Os padrões de DRX dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C são apresentados na Figura 24a em comparação ao catalisador Pt/C. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram os picos de difração característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da Pt, com valores de 2θ em aproximadamente $40,0^\circ$; $46,4^\circ$; $67,8^\circ$; $81,5^\circ$ e $86,0^\circ$ correspondendo respectivamente aos planos 111, 200, 220, 311 e 222. No padrão de DRX de Sn@Pt/C dois outros pequenos picos são observados em valores de 2θ de $34,1^\circ$ e $51,9^\circ$, atribuídos aos planos 101 e 211 de SnO₂, respectivamente (JCPDS No. 41-1445). Para as amostras de Co@Pt/C e Ni@Pt/C, nenhum outro pico de difração foi observado além daqueles atribuídos a Pt. Nenhum pico de difração foi observado para metais do núcleo, que pode indicar a natureza amorfa da amostra.

Figura 24. a) Difratomogramas de Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C; b) comparação dos picos do plano 200 (CFC) de Pt; c) comparação dos picos do plano 220 (CFC) de Pt.



As Figuras 24b e 24c mostram os picos de difração dos planos 200 e 220, respectivamente, nos quais nenhum deslocamento dos picos de Pt ficou evidente, apesar da presença de outros metais. Os valores de 2θ para os catalisadores Co@Pt/C e Ni@Pt/C foram muito semelhantes aos apresentados por Pt/C, não indicando formação de liga com os metais não preciosos. Foi observado, em vez disso, um deslocamento dos picos 200 e 220 para ângulos menores para o catalisador Sn@Pt/C, indicando a formação de uma liga PtSn.

Os parâmetros de rede dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C são relatados na Tabela 1. O parâmetro de rede dos catalisadores Co@Pt/C e Ni@Pt/C foi o mesmo da Pt, indicando que não houve formação de liga, enquanto o do Sn@Pt/C foi menor, que indica a formação parcial de uma solução sólida de PtSn. De forma semelhante, Cantane et al. (2013) observaram deslocamentos de pico da Pt, sendo atribuído esse fenômeno à formação parcial de uma solução sólida entre Pt e o metal secundário na interface entre o núcleo e a camada superficial de Pt.

Os picos cfc da Pt nos catalisadores Sn@Pt/C e Pt/C foram mais nítidos do que em Co@Pt/C e Ni@Pt/C, sendo estes maiores do que o de Sn@Pt/C e Pt/C. Para esse cálculo, foi aplicada a equação de Scherrer (Equação 19) considerando o pico 220 de Pt. Foi utilizada uma constante de proporcionalidade “K” de 0,9, baseada na suposição de formas de partículas predominantemente esféricas. O parâmetro “ β ” representa a largura total na metade do máximo (FWHM) do pico de difração, enquanto o comprimento de onda “ λ ” foi ajustado para 0,15406 nm (CASTAGNA et al., 2019; SILVA et al., 2016; OH et al., 2023), correspondendo à radiação $K\alpha$ de Cu utilizada pelo equipamento. Os valores de tamanho de cristalito obtidos são apresentados na Tabela 3.

$$d = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{Eq. 19})$$

A Figura 25(a–c) mostra as micrografias MEV dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C. Essas imagens revelam que os catalisadores exibem estruturas morfológicas predominantemente globulares com uma distribuição de tamanho de partícula aparentemente uniforme e homogênea. A análise da composição química da superfície, realizada por meio de EDS, mostra a presença majoritária de Pt na superfície dos materiais. Resultado semelhante foi encontrado por Habibi e Ghaderi (2015) para o catalisador Ni@Pt por eles sintetizado.

Figura 25. Micrografias MEV e mapeamento por EDS de: a) Co@Pt/C, b) Ni@Pt/C e c) Sn@Pt/C.

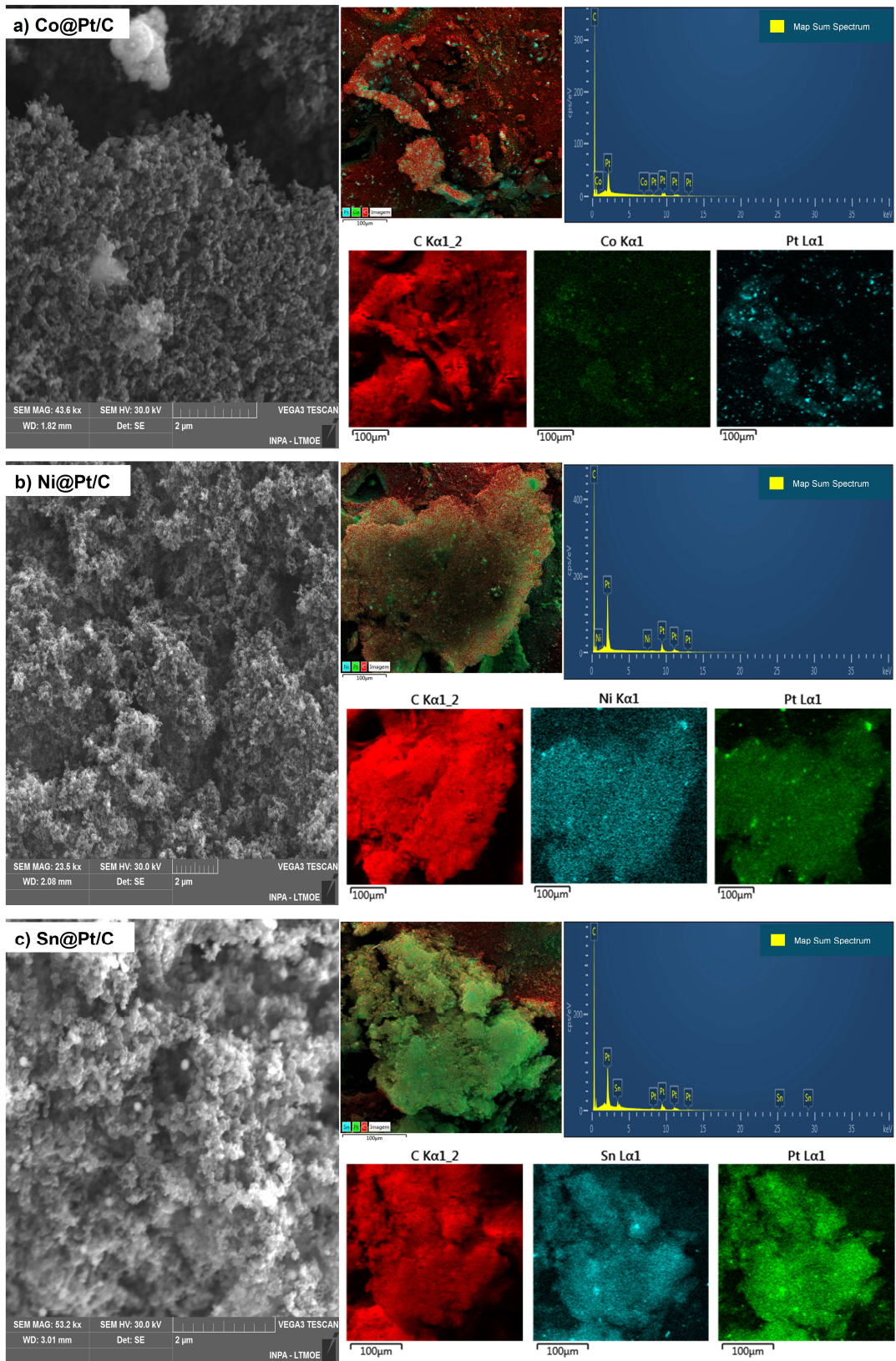
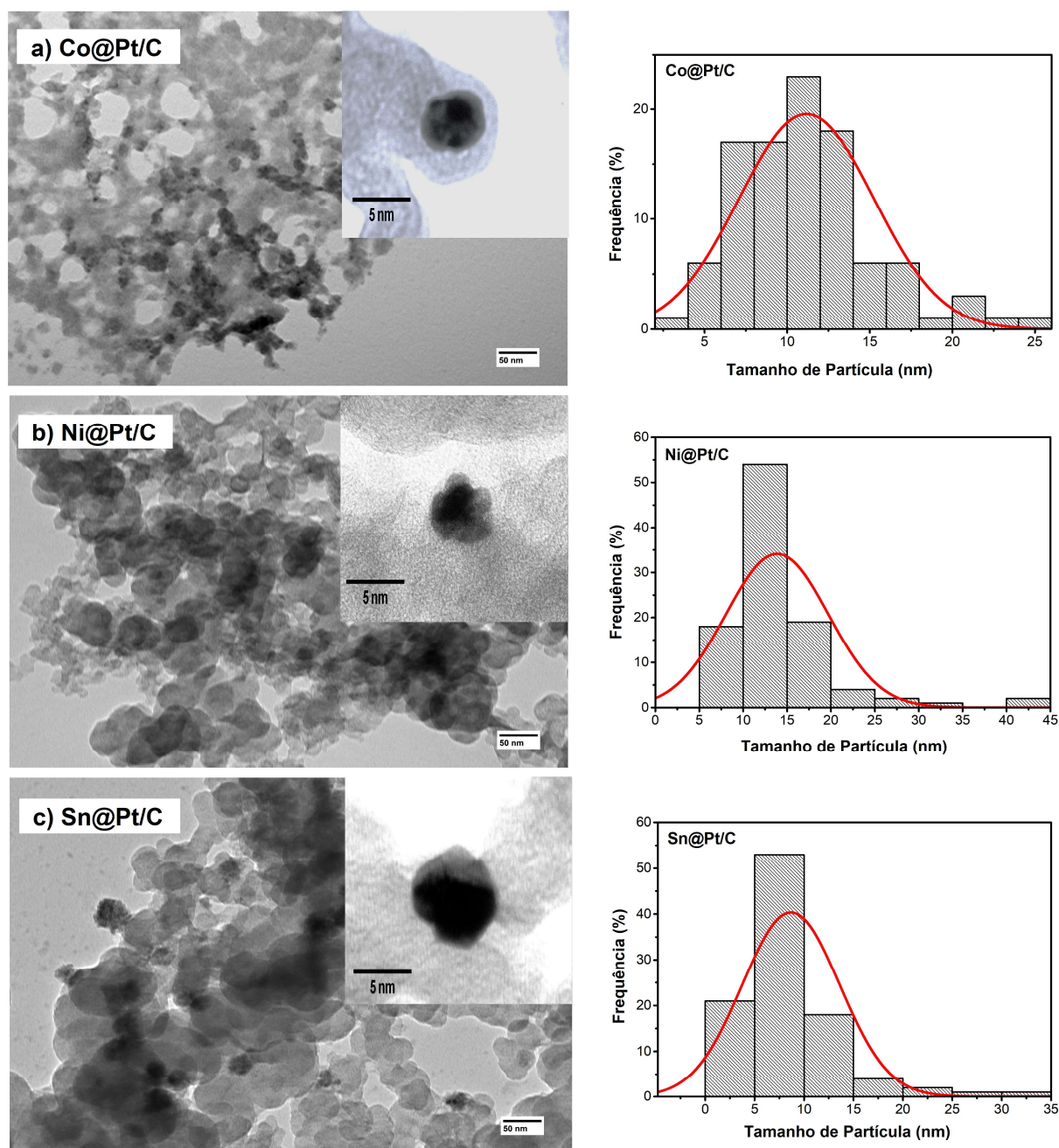


Figura 26. Micrografias TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula correspondentes para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.



A Figura 26(a–c) apresenta os resultados da análise TEM para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C. As partículas exibem um formato predominantemente esférico, com dispersão satisfatória no suporte de carbono. No entanto, regiões com aglomeração de partículas também foram identificadas. Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula fornecem uma avaliação quantitativa dos tamanhos de partícula, com

valores médios listados na Tabela 3. Nas Figuras 26(a-c), também são observados *inserts* de micrografias com resolução de 5 nm de algumas nanopartículas dos catalisadores em estudo. O aumento da resolução permite observar nanopartículas suportadas em carbono, mas cujas características parecem ser mais de um recobrimento de um metal sobre outro, ou seja, um indicativo da formação de partículas com a arquitetura *core-shell*, cujos padrões de micrografias já foram discutidas previamente, com nas Figuras 14 e 16, relacionadas respectivamente aos trabalhos de Maya-Cornejo et al. (2016) e Zhou et al. (2018), que reportam aspectos de recobrimento de um metal sobre outro.

Tabela 3. Tamanho do cristalito (determinado por DRX), parâmetro de rede (calculado por DRX) e tamanho de partícula (medido por TEM) dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C e Pt/C.

Catalisador	DRX		TEM
	Tamanho de cristalito (nm) ^a	Parâmetro de rede (nm) ^b	Tamanho de partícula (nm)
Co@Pt/C	12,0	0,391	11,2
Ni@Pt/C	12,0	0,391	13,9
Sn@Pt/C	8,0	0,392	8,7
Pt/C	8,0	0,391	n.d. ^c

^a) Parâmetro determinado pela Equação de Scherrer;

^b) Parâmetro determinado pela combinação das equações da Lei de Bragg e da equação que relaciona tamanho de partícula e parâmetro de rede para uma estrutura cristalina cúbica:
 $a_c = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$;

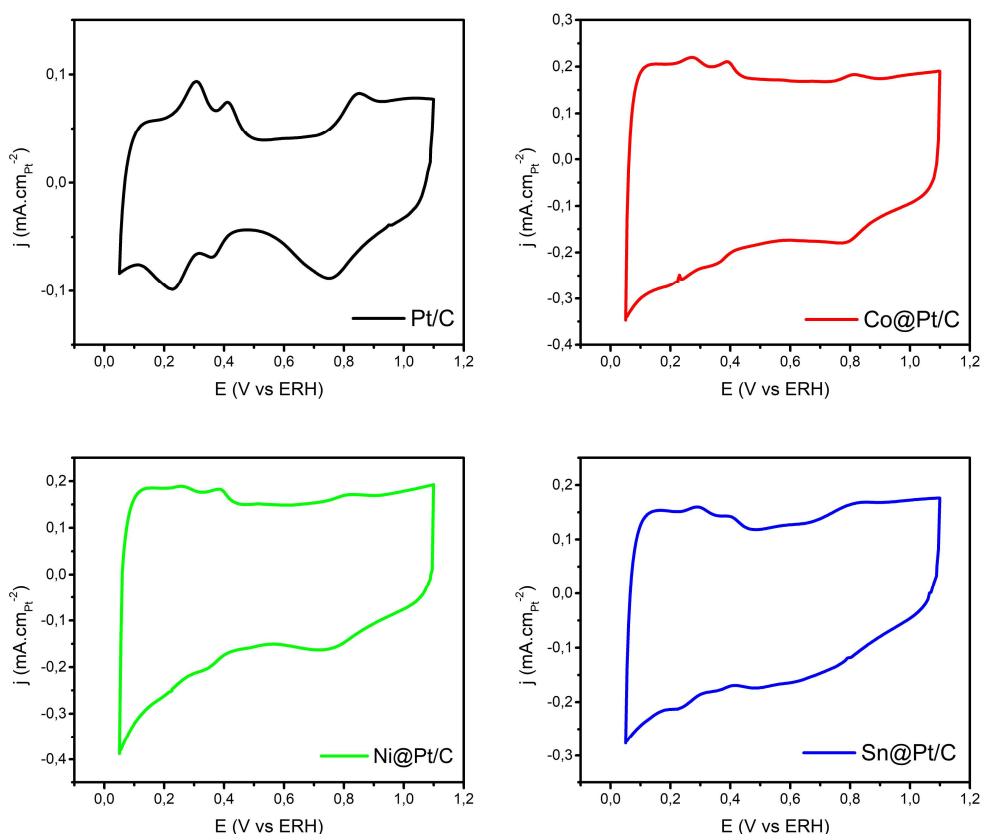
^c) Não foram realizadas medições de TEM para esta amostra.

5.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores

A Figura 27 apresenta os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C, obtidos com uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ numa faixa de potencial (E) que varia de 0,05 a 1,1 Volts (V vs. RHE). Os registros mostram os perfis característicos para materiais baseados em Pt, com três regiões distintas: i) 0,05 a 0,45 V vs. RHE, associadas aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio, típicos da superfície de Pt, que antecedem o desprendimento de H₂; ii) 0,45 a 0,80 V vs. RHE, que corresponde à região

de carregamento da dupla camada elétrica, onde não ocorrem processos faradaicos significativos; iii) 0,80 e 1,10 V vs. RHE, que está relacionada à formação de espécies oxidadas na superfície do eletrocatalisador, predominantemente (Pt-OH), conforme descrito na literatura (SHARMA et al., 2022).

Figura 27. Voltamogramas cíclicos de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Ni@Pt/C comparados com Pt/C. Eletrólito: KOH 0,1M saturado com N₂; velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹.



A presença de regiões razoavelmente definidas de adsorção de hidrogênio nos voltamogramas dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C indica que a superfície continua dominada por Pt, mantendo suas propriedades eletroquímicas essenciais. No entanto, a introdução de Co, Ni e Sn influencia significativamente o comportamento eletroquímico, especialmente na região de dupla camada elétrica, onde os catalisadores apresentam um aumento expressivo na resposta de corrente. Esse efeito pode estar relacionado a interações eletrônicas e estruturais entre Pt e os elementos adicionados, impactando a atividade catalítica (SILVA et al., 2010; GODÍNEZ-SALOMÓN et al., 2012; REYES-RODRIGUES et al., 2013; HABIBI e GHADERI, 2017).

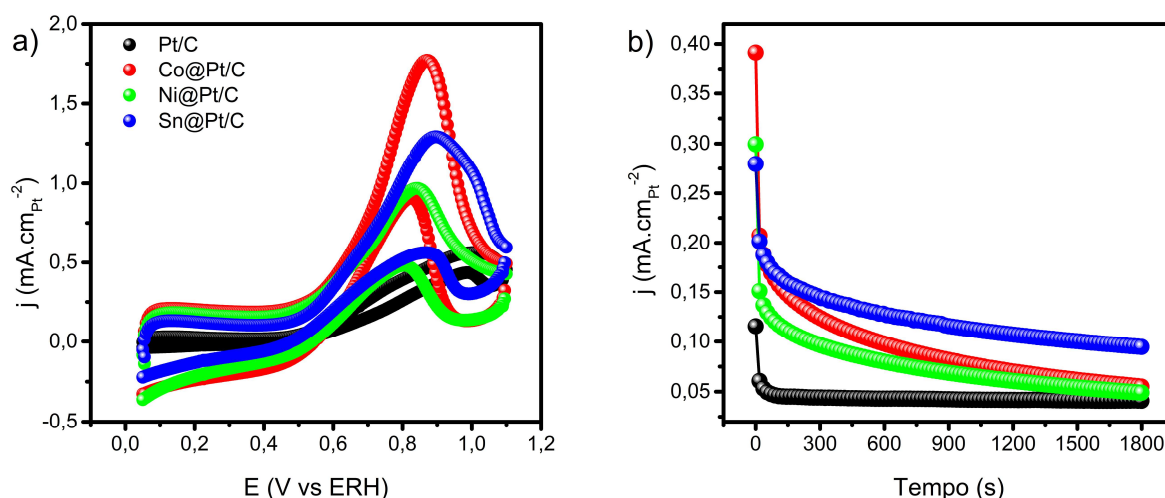
É importante destacar o forte efeito capacitivo nos catalisadores do tipo coreshell, com uma clara hierarquia na densidade de corrente capacitiva total (j_{cap}) para esses catalisadores em relação à Pt/C: $j_{Ni@Pt/C} > j_{Co@Pt/C} > j_{Sn@Pt/C} > j_{Pt/C}$. O Ni@Pt/C e o Co@Pt/C apresentam densidades de corrente totais máximas na faixa de $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cerca de $0.18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de média na região de dupla camada para Ni@Pt/C). Em contraste, o Sn@Pt/C demonstra um aumento intermediário e mais suave, com uma média estimada nesta região de cerca de $0,08 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Este aumento de forma não-retangular da densidade de corrente para Ni@Pt/C e Co@Pt/C indica que a capacitância total é dominada por fenômenos que transcendem a simples expansão da área eletroquimicamente ativa (ECSA) metálica da Pt. A capacitância da dupla camada está linearmente correlacionada com a área superficial eletroquímica (CHU et al., 2025). Se a ECSA fosse o único fator, um aumento de 4 a 9 vezes na j_{cap} (como sugerido pela magnitude das correntes em Ni@Pt/C em relação a Pt/C) seria um indicador de uma dispersão de nanopartículas quase ideal ou de uma área superficial geométrica total muito superior, o que raramente é alcançado em catalisadores core-shell. (WANG et al., 2015; STRICKLER et al., 2017).

5.3. Eletro-oxidação de glicerol (KOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ + Glicerol $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Inicialmente, os eletrocatalisadores foram avaliados quanto à sua atividade na reação de oxidação de glicerol (ROG) utilizando o eletrólito $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH com a adição de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol. Os voltamogramas observados na Figura 28a exibem o perfil típico da ROG em meio alcalino, evidenciado pelos picos de densidade de corrente nas varreduras anódica ($j_{pico/anod}$) e catódica ($j_{pico/cat}$). A ausência dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio entre $0,05$ e $0,45\text{V}$ (vs. RHE) sugere uma forte interação das moléculas de glicerol com a superfície dos catalisadores, bloqueando os sítios catalíticos para a adsorção de hidrogênio. Esse comportamento indica uma competição entre a adsorção de hidrogênio e das espécies intermediárias geradas a partir da oxidação de glicerol, favorecendo a oxidação do álcool em detrimento da adsorção de hidrogênio (ARAÚJO et al., 2018; ZHOU e SHEN, 2021; OH et al., 2023).

Figura 28. a) Voltamogramas cíclicos; b) Cronoamperometria em 0,6 V por 1800 segundos de Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C (Eletrólito: 0,1M de KOH + 0,1M de glicerol).



Os valores de potencial de início de oxidação (E_{onset}), apresentados na Tabela 4, foram menores para Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C em comparação com Pt/C, indicando que esses catalisadores apresentam maior eficiência catalítica para a ROG. A menor energia de ativação necessária para iniciar a oxidação do glicerol sugere que a presença de Co, Ni e Sn, mesmo que no núcleo do catalisador, modifica a interação entre a superfície catalítica da platina e o glicerol, possivelmente facilitando a adsorção de intermediários oxigenados ou alterando o mecanismo reacional, o que é consistente com trabalhos anteriores reportados na literatura (ANTOLINI, 2019).

Tabela 4. Potencial de início de oxidação (E_{onset}) de Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.

Catalisador	E_{onset} (V vs. RHE)
Pt/C	0,48
Co@Pt/C	0,45
Ni@Pt/C	0,45
Sn@Pt/C	0,45

Conforme a oxidação do álcool ocorre, observa-se que os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C apresentam maiores picos de densidade de corrente tanto na varredura anódica (sentido positivo de potencial) quanto na varredura catódica (sentido negativo) em

comparação com Pt/C (Figura 29a). Além disso, os potenciais em que esses picos ocorrem estão significativamente deslocados para valores menores. Na varredura anódica, o catalisador Co@Pt/C apresentou pico de densidade de corrente de $1,77 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ no potencial de 0,87 V. Para Ni@Pt/C, esse pico foi de $0,97 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ em 0,84 V, enquanto Sn@Pt/C atingiu $1,31 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ a 0,89 V. Já Pt/C exibiu seu pico de densidade de corrente apenas em 1,0 V, com magnitude de $0,56 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$. Esses deslocamentos indicam que a ROG é mais favorável nos catalisadores *core-shell*, sugerindo que a camada externa de Pt com um núcleo metálico de Co, Ni ou Sn melhora a cinética da reação, possivelmente facilitando a oxidação de intermediários (LIMA et al., 2023).

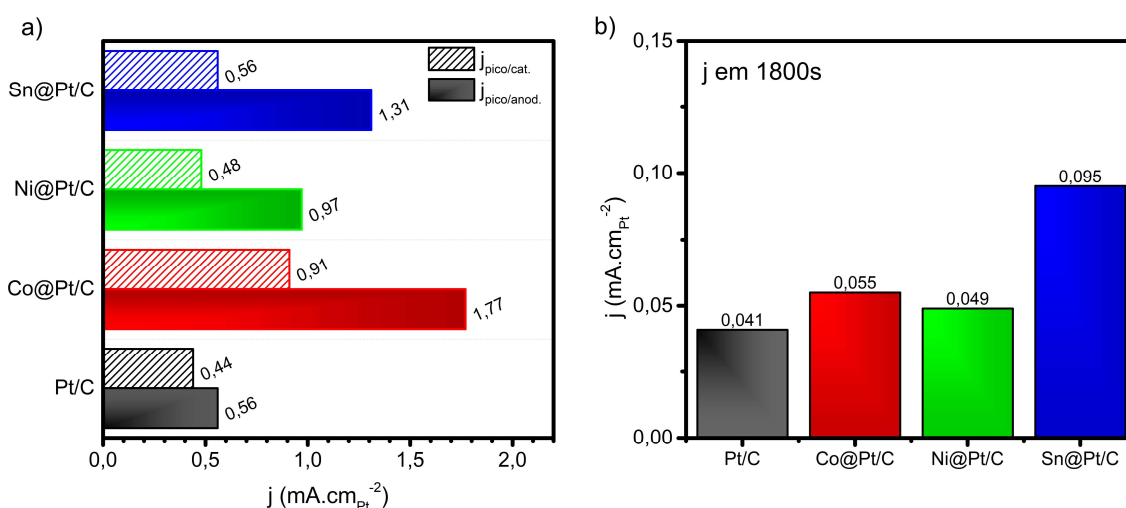
Após os potenciais de pico anódico ($j_{\text{pico/anod}}$), ocorre uma queda acentuada na densidade de corrente para todos os catalisadores, atribuída à formação de espécies oxidadas na superfície da Pt, que inativam os sítios catalíticos (ANTOLINI, 2019). Esse comportamento reflete a passagem dos potenciais de oxidação do glicerol para a região de formação de óxidos de Pt, tornando a superfície menos ativa para a reação. A estrutura *core-shell* parece ajudar a estabilizar a superfície da Pt, evitando a oxidação excessiva dos sítios ativos.

Com o intuito de avaliar o desempenho dos catalisadores em tempos de operação prolongados, foram realizados ensaios de cronoamperometria, cujos resultados são apresentados na Figura 28b. O potencial de 0,6 V (vs. RHE) foi selecionado para maximizar a atividade catalítica sem comprometer a estabilidade dos materiais. Além disso, a escolha desse potencial leva em conta dois efeitos importantes: i) um deles é que o principal desafio na eletro-oxidação de moléculas orgânicas em Pt é o envenenamento catalítico causado pela adsorção forte de intermediários de carbono, em particular monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}). Para que o CO_{ads} seja oxidado e removido da superfície catalítica é necessária a presença de espécies oxigenadas, como $\text{Pt} - \text{OH}_{\text{ads}}$, o que ocorre no final da região de dupla camada elétrica e início da região de adsorção/formação de espécies de oxido na superfície de platina. Assim, ao escolher o potencial de 0,6V é garantido que seja suficiente para iniciar a oxidação do CO_{ads} . E, ii) por outro lado, esse potencial é baixo o suficiente para evitar a formação maciça de óxido de platina (PtO_x), que ocorre acima desse valor e a superfície catalítica para a ser recoberta massivamente por espécies oxigenadas. Isso faz com que a platina fique inativa para a adsorção de novas moléculas do combustível (álcool), o que, conseqüentemente, inibe a reação. Portanto, a escolha desse valor permite a oxidação da molécula alvo (glicerol) em uma faixa que maximize a atividade catalítica sustentável, ou seja, este potencial foi escolhido para assegurar que os catalisadores estivessem ativos e operando dentro de uma faixa adequada para aplicação

em células a combustível. A queda inicial abrupta da densidade de corrente pode ser atribuída ao esgotamento das espécies reativas na camada limite de difusão, enquanto o decaimento contínuo sugere o envenenamento dos sítios ativos por subprodutos da ROG (FROTA JR. et al., 2017; ARAÚJO et al., 2018; MARINHO et al., 2021).

Dentre os catalisadores estudados, Sn@Pt/C apresentou a menor perda de atividade ao longo do tempo, alcançando uma densidade de corrente de $0,095 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ após 1800 segundos, superior aos valores obtidos para Co@Pt/C ($0,055 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) e Ni@Pt/C ($0,049 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$). Em comparação, o catalisador Pt/C apresentou uma densidade de corrente de $0,041 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$, que é 1,3 vezes inferior ao Sn@Pt/C. Esses resultados (também apresentados na Figura 29b) indicam que Sn@Pt/C possui uma resistência superior à desativação, possivelmente devido a uma maior capacidade de mitigar a formação de subprodutos indesejados ou à regeneração mais eficiente dos sítios catalíticos ativos, com o núcleo de Sn contribuindo para uma estrutura mais estável e menos suscetível à inativação na condição em que os ensaios foram submetidos.

Figura 29. Parâmetros da eletro-oxidação de glicerol sobre Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C: a) pico de densidade de corrente na varredura anódica ($j_{\text{pico/anod}}$) e pico de densidade de corrente na varredura catódica ($j_{\text{pico/cat}}$); b) densidades de corrente obtidas na análise de cronoamperometria após 1800 segundos ($j_{\text{em 1800s}}$). Dados extraídos da Figura 27.

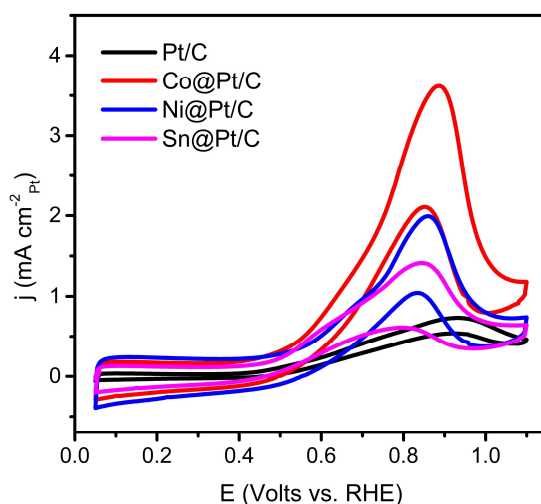


5.4. Eletro-oxidação de glicerol ($\text{KOH } 0,5 \text{ mol.L}^{-1} + \text{Glicerol } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$)

A atividade eletroquímica para a oxidação de glicerol dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C também foi investigada em eletrólito combinando $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de

KOH com $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol. Os resultados são mostrados na Figura 30 e Tabela 5. Observa-se que o potencial de início para a ROG em Co@Pt/C é menor do que o de Pt/C. Isso sugere que a reação em Co@Pt/C requer menos energia de ativação. Em contraste, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C não apresentam uma diminuição no potencial de início em comparação com Pt/C. Entretanto, todos os três catalisadores modificados (Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C) apresentaram picos de densidade de corrente mais altos nas varreduras anódica e catódica em comparação com Pt/C. A densidade máxima de corrente segue a seguinte ordem: Co@Pt/C > Ni@Pt/C > Sn@Pt/C > Pt/C. Como a ROG produz compostos C3, C2 e C1, as maiores densidades de corrente observadas na Fig. 30 e na Tabela 5 provavelmente correspondem a um maior grau de oxidação (AHMAD et al., 2021; ANTOLINI, 2019).

Figura 30. Voltamogramas dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C em comparação com Pt/C. Eletrólito: $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ KOH + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ glicerol. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



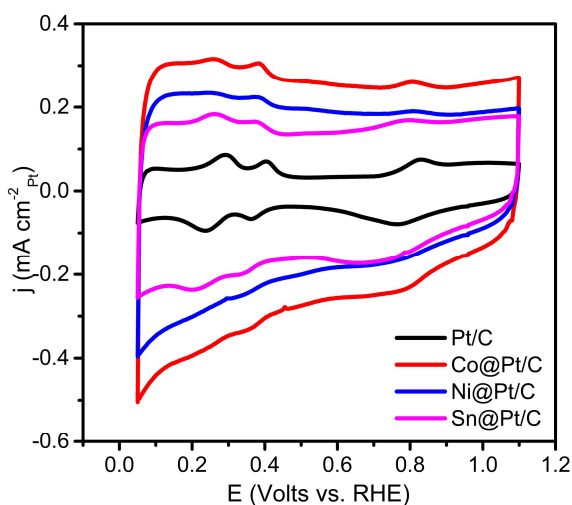
A melhoria na atividade catalítica observada para as reações de oxidação neste estudo pode ser claramente atribuída à estrutura núcleo-casca formada. A combinação de Pt com os metais do núcleo induz efeitos eletrônicos ao modificar os subníveis de energia da banda *d* da Pt, aprimorando suas propriedades catalíticas. Além disso, efeitos geométricos resultantes do rearranjo da estrutura cristalina de Pt criam sítios catalíticos mais ativos para a ROG (LIU et al., 2023; LU et al., 2023).

Tabela 5. Potencial de início de oxidação do glicerol (E_{onset}), densidade de corrente de pico na varredura anódica (I_f) e densidade de corrente de pico na varredura catódica (I_b) por VC; densidade de corrente de estado estacionário (I_{ss}) por CA para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.

Catalisador	E_{onset} (V)	I_f (CV) (mA cm ⁻²)	I_b (CV) (mA cm ⁻²)	I_f/I_b	I_{ss} (CA) (mA cm ⁻²)
Co@Pt/C	0,38	3,619	2,109	1,716	0,135
Ni@Pt/C	0,44	1,993	1,042	1,913	0,107
Sn@Pt/C	0,42	1,413	0,611	2,313	0,121
Pt/C	0,42	0,732	0,539	1,358	0,106

O desempenho superior do catalisador Co@Pt/C, conforme observado nas análises de VC com glicerol, pode ser atribuído à sua menor tendência a formar óxidos de Pt na superfície. Na análise de VC em KOH 0,5 mol.L⁻¹ (vide Figura 31), este comportamento é evidente, onde Co@Pt/C exibe um início tardio da formação de óxido durante a varredura anódica em comparação com os outros catalisadores. Além disso, durante a varredura catódica, Co@Pt/C mostra redução mais precoce de óxidos. A capacidade de controlar a formação e redução de óxidos na superfície de Pt é crítica para atingir o desempenho ideal na eletrocatalise do álcool.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Ni@Pt/C comparados com Pt/C. Eletrólito: KOH 0,5 mol.L⁻¹ saturado com N₂; velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



A adição de Co, Ni e Sn contribui para uma energia de interação reduzida entre os sítios catalíticos e as espécies adsorvidas, aumentando ainda mais a eficiência catalítica (SIEBEN et al., 2023). Essa sinergia entre a camada de Pt e os metais do núcleo destaca a importância do design da camada sobre o núcleo na otimização da atividade e estabilidade dos catalisadores para ROG.

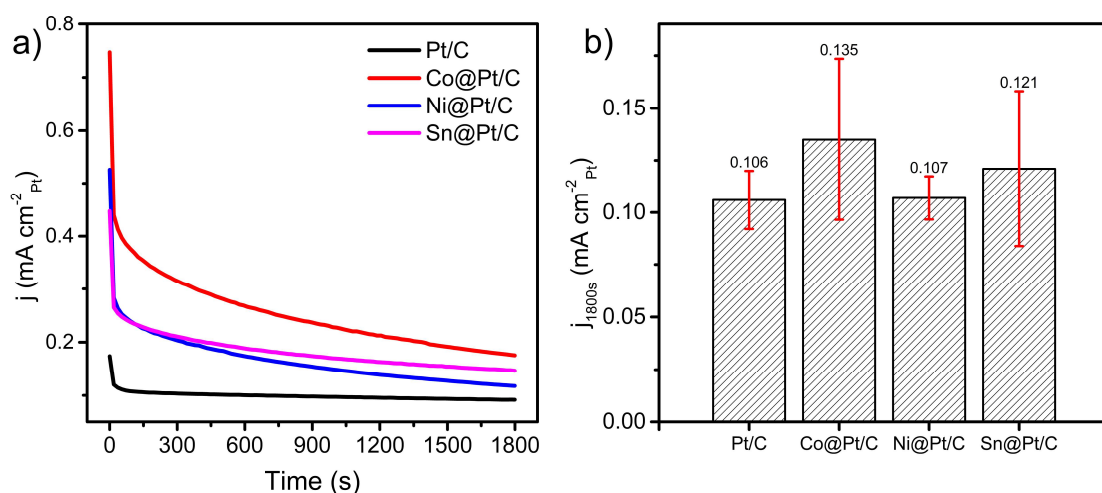
O desempenho dos catalisadores pode ser prejudicado pela presença de espécies intermediárias. Elas podem agir como venenos, dificultando a capacidade do catalisador de conduzir a reação desejada de forma eficiente. A tolerância do catalisador a esse envenenamento foi avaliada por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA). A VC fornece *insights* valiosos sobre o comportamento eletroquímico de um catalisador. Pela VC avaliou-se a atividade do catalisador, tomando a razão entre a corrente de pico direta (I_f) e a corrente de pico reversa (I_b) (anódica e catódica, respectivamente), conhecida como razão I_f/I_b , que é um parâmetro importante para avaliar a resistência do catalisador ao envenenamento por intermediários adsorvidos. Uma razão I_f/I_b mais alta indica maior tolerância, sugerindo que o catalisador é menos suscetível à desativação por espécies intermediárias durante o ciclo de reação.

Os experimentos cronoamperométricos (CA) foram conduzidos a 0,6 V vs. RHE também em solução de KOH 0,5 mol.L⁻¹ contendo 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol durante um período de 1800 segundos para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C, para avaliar a atividade eletrocatalítica sob condições de estado estacionário, bem como a extensão do envenenamento da superfície catalítica ativa. As curvas de corrente-tempo para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C são mostradas na Figura 32a. Em todas as curvas CA, a corrente cai com o tempo decorrido, rapidamente no início e então se torna relativamente estável. Entre aproximadamente 0 e 100 segundos, um declínio acentuado nas densidades de corrente é observado para todas as amostras. Esse comportamento é atribuído principalmente ao consumo e subsequente diminuição na concentração de espécies químicas na camada limitada por difusão perto da superfície do eletrodo.

Após 100 segundos, uma decadência mais gradual, mas contínua, é observada até atingir uma zona estável. Isso pode ser explicado pela ocupação de sítios ativos por subprodutos formados durante a reação de oxidação do glicerol (REZAEI et al., 2016). A decadência contínua após a estabilização em 100 segundos é provavelmente devido ao envenenamento de sítios ativos de superfície. Inicialmente, os sítios ativos estão livres de moléculas de glicerol adsorvidas, mas à medida que as moléculas de glicerol adsorvem novamente, sua readsorção é

dificultada por espécies intermediárias formadas durante o período inicial, o que leva ao envenenamento dos sítios catalíticos. Como pode ser visto na Figura 32b e Tabela 5, a ordem da atividade ROG no estado estacionário foi $\text{Co@Pt/C} > \text{Sn@Pt/C} > \text{Ni@Pt/C} \approx \text{Pt/C}$.

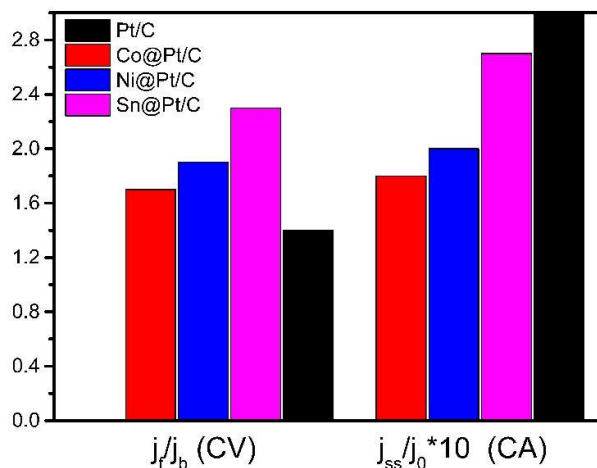
Figura 32. (a) Cronoamperometria a 0,6 V vs. RHE por 1800 segundos para os catalisadores Co@Pt/C , Ni@Pt/C , Sn@Pt/C e Pt/C . Eletrólito: $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH} + 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ glicerol}$; (b) valores de densidade atuais após 1800 segundos.



Ao analisar a corrente de estado estacionário (I_{ss}), é possível obter *insights* sobre o equilíbrio entre a adsorção de glicerol e a oxidação de intermediários adsorvidos. Um I_{ss} mais alto sugere mais locais ativos disponíveis para a conversão de glicerol, implicando um menor grau de envenenamento. A porcentagem de retenção de corrente no estado estacionário ($R = I_{ss}/I_o$, onde I_o é a densidade de corrente inicial) é outro parâmetro útil. Um valor R mais alto indica que o catalisador retém uma proporção maior de sua atividade inicial ao longo do tempo, sugerindo maior resistência ao envenenamento.

Neste contexto, os catalisadores *core-shell* Sn@Pt/C , Ni@Pt/C e Co@Pt/C mostraram resultados promissores. Conforme mostrado na Figura 33, o catalisador Sn@Pt/C exibe a maior razão I_f/I_b entre os três, seguido por Ni@Pt/C e Co@Pt/C . Essa tolerância superior em Sn@Pt/C pode ser atribuída a dois fatores: um mecanismo bifuncional envolvendo óxidos de Sn e um efeito eletrônico entre platina e estanho na liga PtSn (ANTOLINI e GONZALEZ, 2011).

Figura 33. Histogramas dos valores de I_f/I_b e R (I_{ss}/I_o) para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C.



Curiosamente, enquanto os valores de R para todos os catalisadores *core-shell* foram menores do que os de Pt/C (também observado por JACOB et al. (2015) para Pt/C e ligas baseadas em Pt), a ordem dos valores de R espelhou as razões I_f/I_b . Isso confirma ainda mais a tolerância superior ao envenenamento do catalisador Sn@Pt/C. Portanto, os resultados apresentados aqui mostram o desempenho promissor de Sn@Pt/C como um catalisador para oxidação de glicerol, demonstrando sua resistência superior ao envenenamento em comparação com Ni@Pt/C, Co@Pt/C e Pt/C. Este trabalho abre caminho para o desenvolvimento posterior de catalisadores de alto desempenho com estabilidade aprimorada e operação de longo prazo.

Afim de investigar a resistência aos processos de transferência eletrônica, os catalisadores também foram submetidos à análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). A Figura 34a apresenta diagramas de Nyquist em um potencial de 0,6 V vs. RHE, permitindo a avaliação da resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (R_{ct}), a qual é refletida pelo diâmetro do pequeno semicírculo (quase semicírculo) nos diagramas. Um diâmetro menor indica menor R_{ct} e melhor condutividade elétrica. A ordem do diâmetro do quase semicírculo é: Co@Pt/C < Ni@Pt/C < Sn@Pt/C < Pt/C. Isso se alinha bem com os resultados de VC e CA, sugerindo que Co@Pt/C exibe a menor resistência de transferência de elétrons e a melhor condutividade elétrica.

Figura 34. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) dos catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: 0,5 mol.L⁻¹ KOH + 1,0 mol.L⁻¹ glicerol. Faixa de frequência: 10.000 – 0,01 Hz. Potencial: 0,6 V vs. RHE.

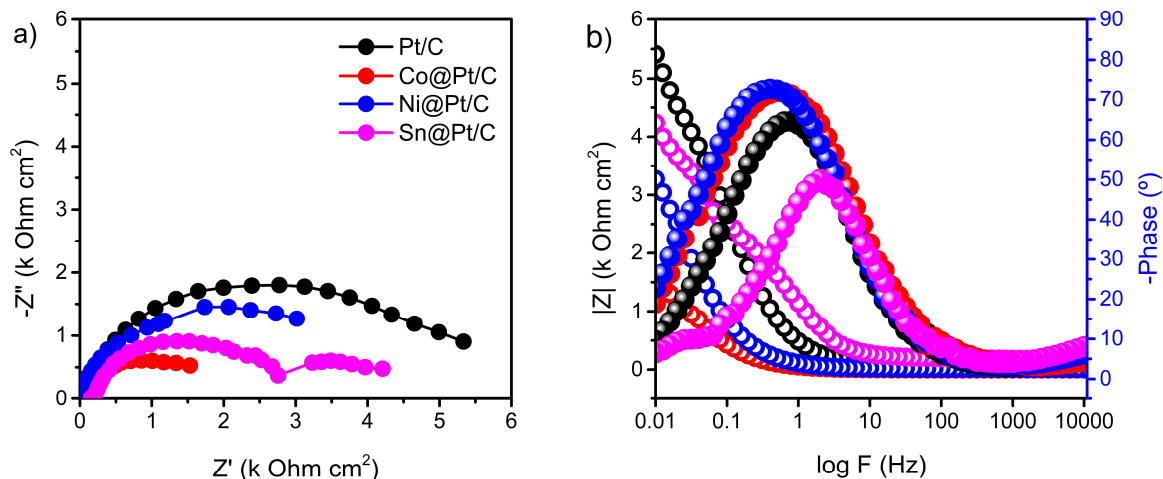


Tabela 6. Parâmetros EIS para Co@Pt/C, Ni@Pt/C, Sn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: 0,5 M mol.L⁻¹ de KOH + 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol. Faixa de frequência: 10.000 – 0,01 Hz. Potencial: 0,6 V vs. RHE.

Catalisador	R _e (Ohm)	R _{ct1} (Ohm cm²)	R _{ct2} (Ohm cm²)	R _{ct3} (Ohm cm²)
Co@Pt/C	19,2	6,5	1911,5	
Ni@Pt/C	21,5	19,9	4113,9	
Sn@Pt/C	10,4	133	2762,5	2411,5
Pt/C	23,5	5,9	5615,1	

Curiosamente, os diagramas de Nyquist revelaram características adicionais além da resistência do eletrólito (R_e) e da resistência de transferência de carga primária (R_{ct}). Duas resistências de transferência de carga adicionais (R_{ct1} e R_{ct2}) são identificadas para todos os catalisadores, exceto Pt/C (Tabela 6). Notavelmente, o catalisador Sn@Pt/C apresenta um terceiro semicírculo único, indicando um terceiro valor de resistência à transferência (R_{ct3}).

O diagrama de Bode (Figura 34b) mostra os fenômenos de transferência de carga que confirmam os R_{cts} observados nos diagramas de Nyquist. Além disso, observa-se que Co@Pt/C e Ni@Pt/C apresentam um caráter capacitivo maior, indicando uma maior capacidade deste catalisador de adsorver glicerol em seus sítios (MAYA-CORNEJO et al., 2021). O caráter capacitivo maior destes materiais já foi observado nos voltamogramas da Figura 31, nos quais

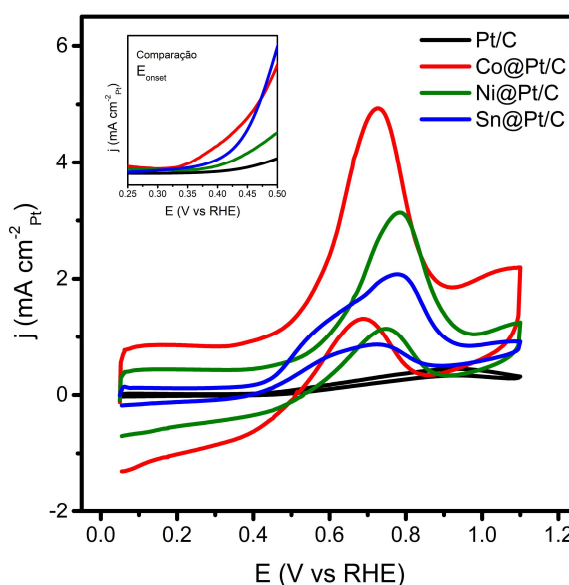
uma região de dupla camada elétrica mais proeminente é notada em comparação ao Pt/C. O catalisador Sn@Pt/C, por sua vez, apresentou maior resistência que Co@Pt/C e Ni@Pt/C, bem como um caráter capacitivo menor. O surgimento do terceiro R_{ct} para Sn@Pt/C pode estar provavelmente associado à fase SnO_2 , também observada nos resultados de DRX. Assim, os fenômenos observados em Bode corroboram os resultados apresentados na fase inicial dos testes de cronoamperometria (Figura 32).

No geral, a análise EIS demonstra valores de R_{ct} mais baixos para Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C em comparação com Pt/C (Tabela 6). Isso significa processos de transferência de elétrons mais rápidos ocorrendo nas superfícies desses catalisadores modificados.

5.5. Eletro-oxidação de glicerol ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1} + \text{Glicerol } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$)

Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C também tiveram seus desempenhos avaliados para a catálise da oxidação de glicerol em eletrólito com concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH mais $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol. Os voltamogramas obtidos (vide Figura 35) demonstram o perfil típico de eletro-oxidação do glicerol observado em meios alcalinos, com picos de corrente nas varreduras anódica e catódica. Semelhantemente ao que foi observado nas seções anteriores, nota-se o desaparecimento dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio na região entre 0,05 e 0,45 V (vs. RHE), fato atribuído à interação entre a superfície do catalisador com as moléculas de glicerol adsorvidas (ARAÚJO et al., 2018; ZHOU e SHEN, 2021).

Figura 35. Voltamogramas de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C comparados a Pt/C. Eletrólito: $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ KOH + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ glicerol. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



A presença de Co, Ni e Sn auxilia na antecipação do potencial de início de oxidação (E_{onset}) quando comparado a Pt/C (Tabela 7), indicando que ROG em Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C requer energias de ativação menores para as condições dadas. Observa-se que os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C apresentam picos de densidade de corrente mais altos, em ambas as direções de varredura, em comparação com Pt/C. Nota-se também deslocamentos significativos dos potenciais nos quais picos de densidade de corrente aparecem. Os potenciais correspondentes a $j_{\text{pico/anod}}$ e $j_{\text{pico/cat}}$ foram, respectivamente: 0,72 e 0,69 V para Co@Pt/C; 0,78 e 0,75 V para Ni@Pt/C; e 0,78 e 0,72 V para Sn@Pt/C, em comparação com 0,93 e 0,93 V para Pt/C. Após atingir o potencial $j_{\text{pico/anod}}$, observa-se uma queda clara na densidade de corrente, que é atribuída à formação de óxidos na superfície de Pt em potenciais acima de 0,9 V vs. RHE, levando à inibição dos sítios ativos (ANTOLINI, 2019).

Tabela 7. Parâmetros de eletro-oxidação de glicerol em Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C: potencial de oxidação inicial (E_{onset}); densidade de corrente de pico na varredura anódica ($j_{\text{pico/anod}}$); densidade de corrente de pico na varredura catódica ($j_{\text{pico/cat}}$); densidades de corrente obtidas por cronoamperometria após 3600 segundos (j_{crono}).

	E_{onset} (V vs. RHE)	$j_{\text{pico/anod}}$ (mA cm ⁻²)	$j_{\text{pico/cat}}$ (mA cm ⁻²)	$j_{\text{pico/anod}} / j_{\text{pico/cat}}$	$j_{\text{crono}} - 3600\text{s}$ (mA cm ⁻²)
Co@Pt/C	0,34	4,93	1,31	3,76	0,707 ± 0,051
Ni@Pt/C	0,39	3,12	1,13	2,76	0,266 ± 0,027
Sn@Pt/C	0,38	2,08	0,86	2,42	0,318 ± 0,031
Pt/C	0,42	0,45	0,33	1,36	0,094 ± 0,008

Comparando os resultados obtidos com aqueles da seção anterior (eletrólito: KOH 0,5 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹), nota-se que os valores de picos de densidade de corrente, especialmente na varredura anódica, são superiores para o eletrólito de maior concentração. Além disso, o aumento da concentração de eletrólito proporcionou melhorias no E_{onset} dos catalisadores *core-shell*, sugerindo que o aumento de concentração de eletrólito torna a ROG mais favorável sobre os catalisadores.

A concentração de OH⁻ notoriamente afeta aspectos de seletividade na catálise da ROG (ANTOLINI, 2019). A partir dos dados obtidos nos estudos de Zhang et al. (2012) para Pt/C, a

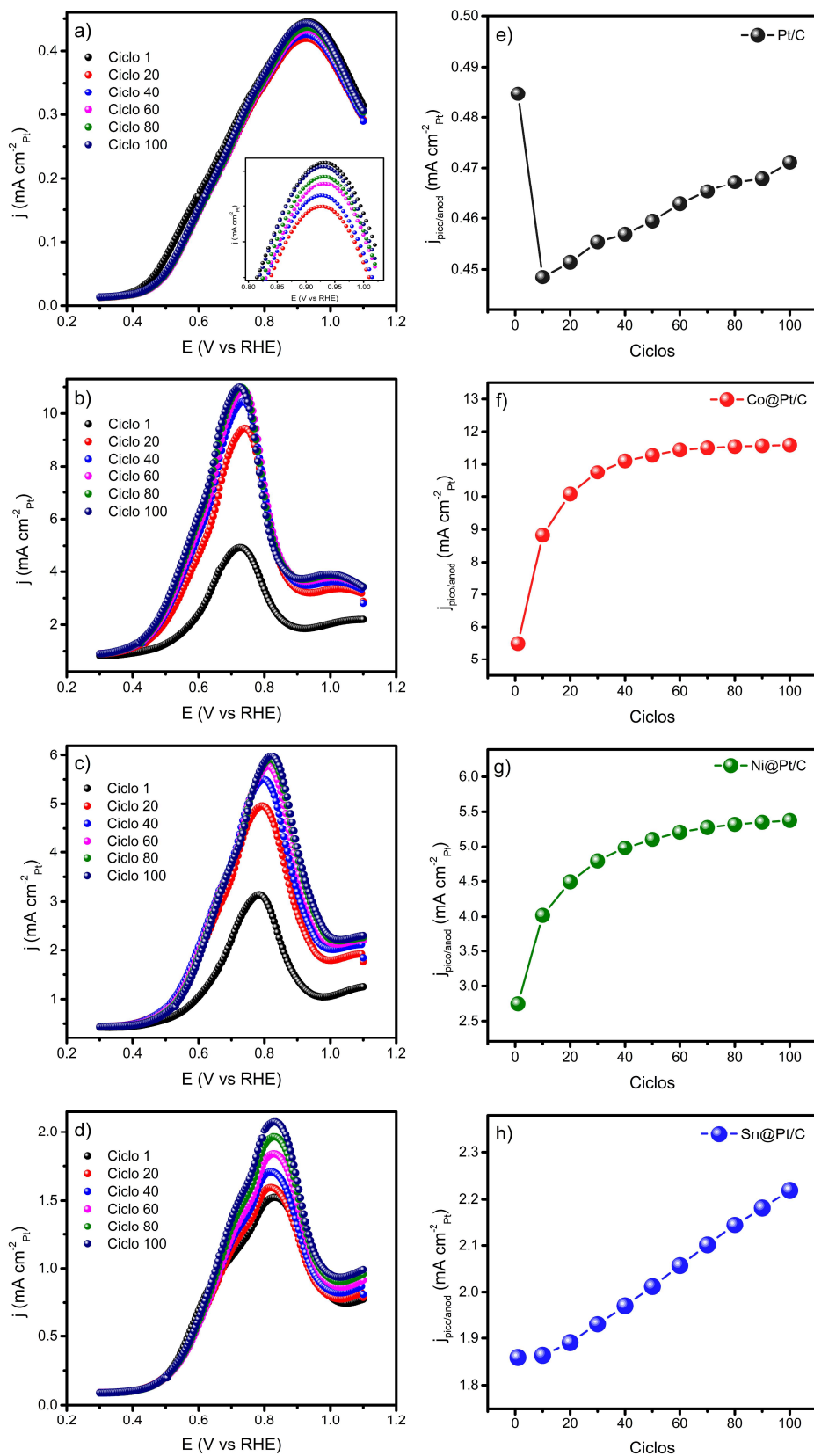
seletividade na ROG para subprodutos C3 aumenta com o acréscimo da concentração de KOH. Ao desenvolver estudos com células a combustível de glicerol direto com eletrólito alcalino (AEM-DGFC) variando concentrações de KOH entre 0,5 a 2 mol.L⁻¹, os autores concluíram que a variação de concentração promoveu aumento dos valores de densidade de potência, ou seja, a seletividade afetada pelo aumento da concentração de KOH conduz a maiores valores de corrente. A relação quase linear entre densidade de potência e conversão de glicerol, observada pelos autores, sugere que o aumento da densidade de potência com o aumento de OH⁻ ocorre essencialmente devido ao aumento da conversão de glicerol, em vez da quantidade de compostos C3 oxidados.

Dessa forma, pesquisas envolvendo a aplicação de catalisadores em célula a combustível de glicerol direto não precisam focar apenas na produção de energia, mas também no grande interesse na obtenção de produtos valiosos (ANTOLINI, 2019). Com isso, futuros esforços de pesquisa podem se concentrar na melhoria do desempenho catalítico em DGFC visando aspectos de concentração de espécies no eletrólito.

A estabilidade a longo prazo de um catalisador é crucial para sua aplicação prática em larga escala. Portanto, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C também foram avaliados para catálise da ROG através de 100 ciclos de VC (eletrólito: 1,0 mol.L⁻¹ de KOH + 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol / velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹). A Figura 36 mostra o perfil voltamétrico em alguns ciclos selecionados (painéis da esquerda) e os picos de densidade de corrente anódica correspondentes como uma função desses ciclos (painéis da direita).

Comportamentos distintos foram observados para os diferentes materiais. Ou seja, Pt/C (36a e 36e) exibe sua maior densidade de corrente no primeiro ciclo, seguido por uma queda acentuada nos 10 ciclos subsequentes. Depois, há um ligeiro aumento na corrente de pico, mas sem retornar ao valor original. Co@Pt/C (36b e 36f), por outro lado, mostrou um aumento significativo na atividade catalítica do primeiro ao vigésimo ciclo. Além disso, uma mudança notável no E_{onset} é observada, significando que Co@Pt/C se torna mais eficiente na oxidação de glicerol e dos subprodutos formados em ciclos anteriores. Após o vigésimo ciclo, a corrente de pico anódica se estabiliza e, no 100º ciclo, Co@Pt/C exibe um desempenho muito maior do que o inicial. Uma tendência de atividade catalítica semelhante é observada para Ni@Pt/C (36c e 36g). O comportamento de Sn@Pt/C é notavelmente diferente (36d e 36h): não mostra nenhuma mudança significativa no E_{onset}, mas um aumento contínuo nos picos de oxidação durante as varreduras anódicas. Por fim, é notório que Co@Pt/C continua a exibir a maior densidade de corrente de pico anódica em comparação com os outros catalisadores (Figura 37).

Figura 36. Demonstração gráfica de varreduras anódicas (a-d) e picos de densidade de corrente (e-h) para ROG ao longo de 100 ciclos (KOH 1,0 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹ / 50 mV s⁻¹): Pt/C (a;e), Co@Pt/C (b;f), c) Ni@Pt/C (c;g) e Sn@Pt/C (d;h).



Com o estudo da estabilidade de 100 ciclos voltamétricos, percebe-se os efeitos de melhoria catalítica da incorporação de núcleos formados por Co, Ni e Sn no desempenho de sítios ativos superficiais de Pt. A presença desses metais na nanoestrutura notadamente aumenta a tolerância da Pt ao envenenamento por espécies intermediárias formadas durante ROG, o que permite maior durabilidade da utilização desses materiais (REN et al., 2022).

Figura 37. Picos de densidade de corrente anódica vs. número de ciclos voltamétricos para cada catalisador. Dados extraídos da Figura 36.

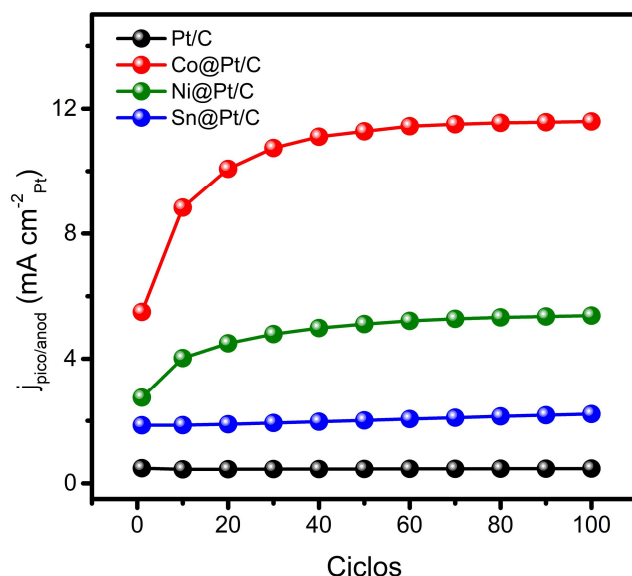
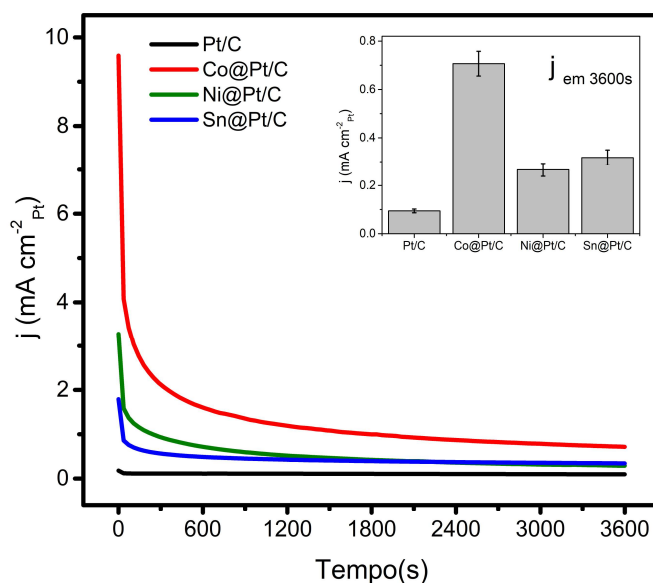


Figura 38. Cronoamperometria a 0,6 V vs. RHE durante 3600 segundos para Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C (indicado na figura). Eletrólito: KOH 1,0 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹.



Semelhantemente ao que foi realizado nas seções anteriores, os desempenhos dos catalisadores em tempos operacionais mais longos também foram testados para o eletrólito de KOH 1,0 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹. A Figura 38 apresenta os resultados dos testes de cronoamperometria. O potencial de 0,6 V *vs.* RHE também foi aplicado neste contexto, pois trata-se de um nível onde os catalisadores já estão ativos (acima dos potenciais de partida), mas não excessivamente alto para sair da janela operacional prática da célula a combustível (FROTA JR. et al., 2017; ARAÚJO et al., 2018; MARINHO et al., 2021). Nesta condição, porém, os catalisadores foram submetidos a tempos de 3600 segundos, estendendo significativamente o prazo aplicado nas condições anteriores.

Na Figura 38, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C apresentam um decaimento acentuado nos valores de densidade de corrente entre 0 e 100 segundos, um comportamento atribuído ao consumo e consequente diminuição da concentração de espécies químicas na camada limitada por difusão próxima à superfície do eletrodo. Após 100 segundos, observa-se um decaimento menos abrupto, porém contínuo, até atingir uma zona de estabilidade, o que é justificado pela ocupação de sítios ativos por subprodutos resultantes da reação de oxidação do glicerol (REZAEI et al., 2016; MARINHO et al., 2021). Após 3600 segundos, Co@Pt/C, Sn@Pt e Ni@Pt apresentam densidades de corrente de 707, 381 e 266 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. Esses valores são 7,4, 3,4 e 2,8 vezes maiores que Pt/C, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que a associação com Co, Ni e Sn permite que Pt demonstre melhor desempenho na catálise ROG sob condições de potencial fixo a longo prazo. A atividade dos catalisadores, em ordem decrescente, é: Co@Pt/C > Sn@Pt/C > Ni@Pt/C.

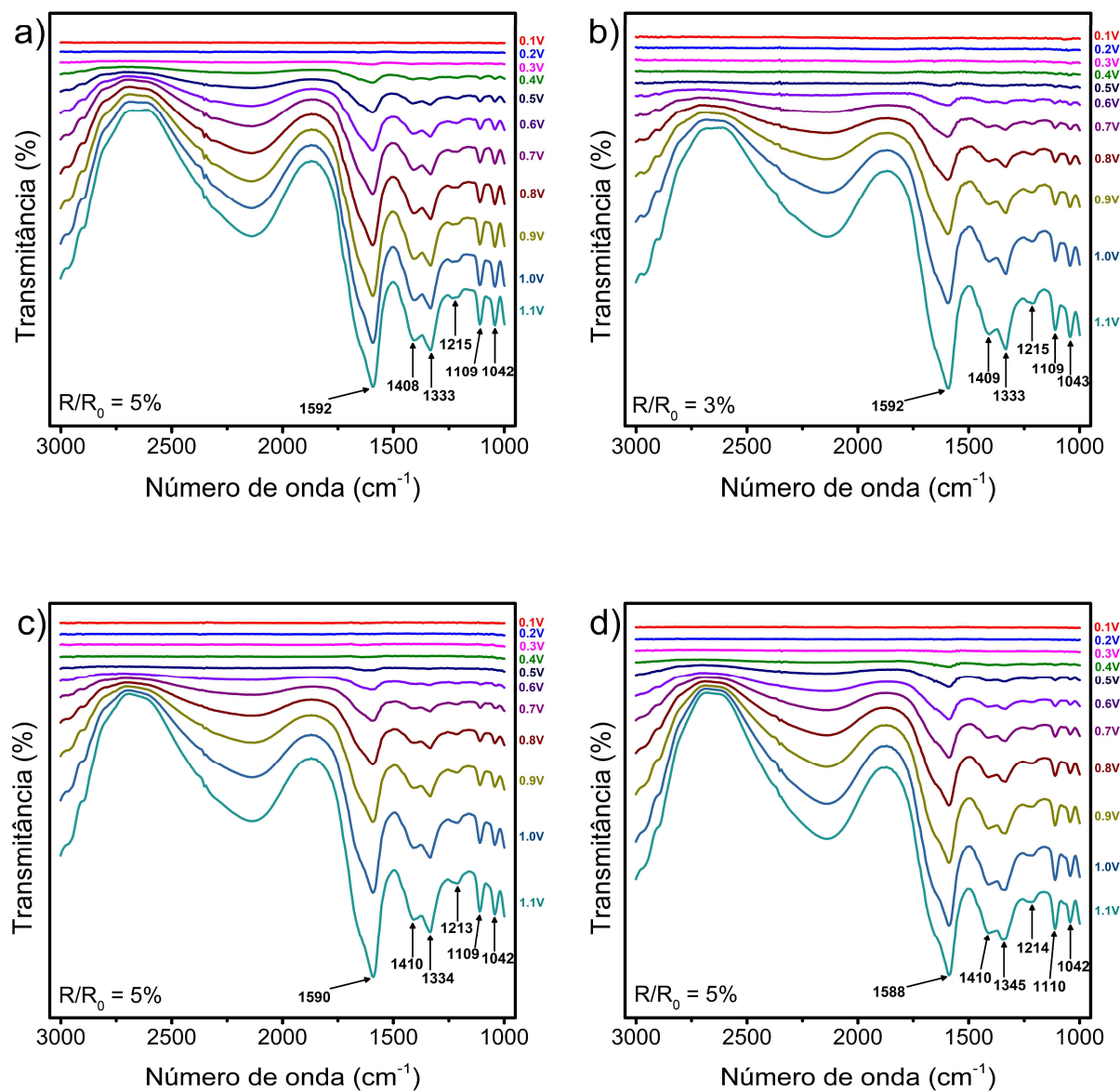
5.6. Experimentos de FTIR *in situ* (KOH 1,0 mol.L⁻¹ + Glicerol 1,0 mol.L⁻¹)

Com o intuito de obter melhor compreensão sobre aspectos da ROG para os catalisadores sintetizados, especialmente a formação de subprodutos, foram realizadas análises espectroeletróquímicas por meio da técnica de FTIR *in situ*.

A Figura 39 mostra a série espectral FTIR coletada na faixa de potencial de 0,1 a 1,1 V *vs.* RHE a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. A série revela o crescimento de bandas associadas aos principais subprodutos da reação de oxidação do glicerol para todos os catalisadores. Tendo em vista que algumas bandas nos potenciais mais altos são muito intensas, detalhes das séries espectrais de mais baixos potenciais são sobrepujados. Dessa forma, a Figura

40 fornece uma visão expandida dos espectros registrados em potenciais mais baixos (de 0,1 a 0,6 V vs. RHE), onde mais detalhes podem ser vistos.

Figura 39. Espectros de FTIR para oxidação de glicerol (eletrólito: 1,0 mol.L⁻¹ KOH + 1,0 mol.L⁻¹ glicerol; taxa de varredura de 5 mV s⁻¹ coletada entre 0,1 e 1,1 V vs. RHE: a) Pt/C; b) Co@Pt/C; c) Ni@Pt/C; e d) Sn@Pt/C.



Em resumo, entre 0,5 V e 1,1 V vs. RHE, os catalisadores apresentam as seguintes bandas principais: 1042 cm⁻¹ correspondente à adsorção de espécies alcoólicas na superfície catalítica (JEFFERY e CÂMARA, 2010; WANG, C. et al., 2020), 1110 cm⁻¹ relacionada à formação de gliceraldeído (MOREIRA et al., 2022), 1215 cm⁻¹ associada à presença do íon

formiato (SIMÕES et al., 2010; OTTONI et al., 2016), 1334 cm^{-1} ligada a um efeito combinado de 1,3-di-hidroxil-2-propanona (ou 1,3-dihidroxiacetona) e tartronato (SIMÕES et al., 2021; OTTONI et al., 2016; WANG, C. et al., 2020) e 1410 cm^{-1} relacionada ao carbonato (JEFFERY e CÂMARA, 2010; INOUE et al., 2018; LUO et al., 2022).

Uma banda intensa é observada em torno de 1590 cm^{-1} , o que pode ser atribuído aos efeitos combinados do modo de flexão da água e bandas relacionadas ao aparecimento de íons carbonila e carboxila de várias espécies químicas (glicolato, glioxilato, glicerato, oxalato, cetonas, entre outros) (JEFFERY e CÂMARA, 2010; OTTONI et al., 2016; GARCIA et al., 2017; LUO et al., 2022). A Tabela 8 resume as informações relacionadas às principais bandas dos subprodutos formados. Adicionalmente, de 0,6 V a 1,1 V, uma banda larga entre 3000 e 2500 cm^{-1} , associada ao consumo de grupos C–H e OH^- , é comumente observada nos catalisadores (FERREIRA Jr. et al., 2013).

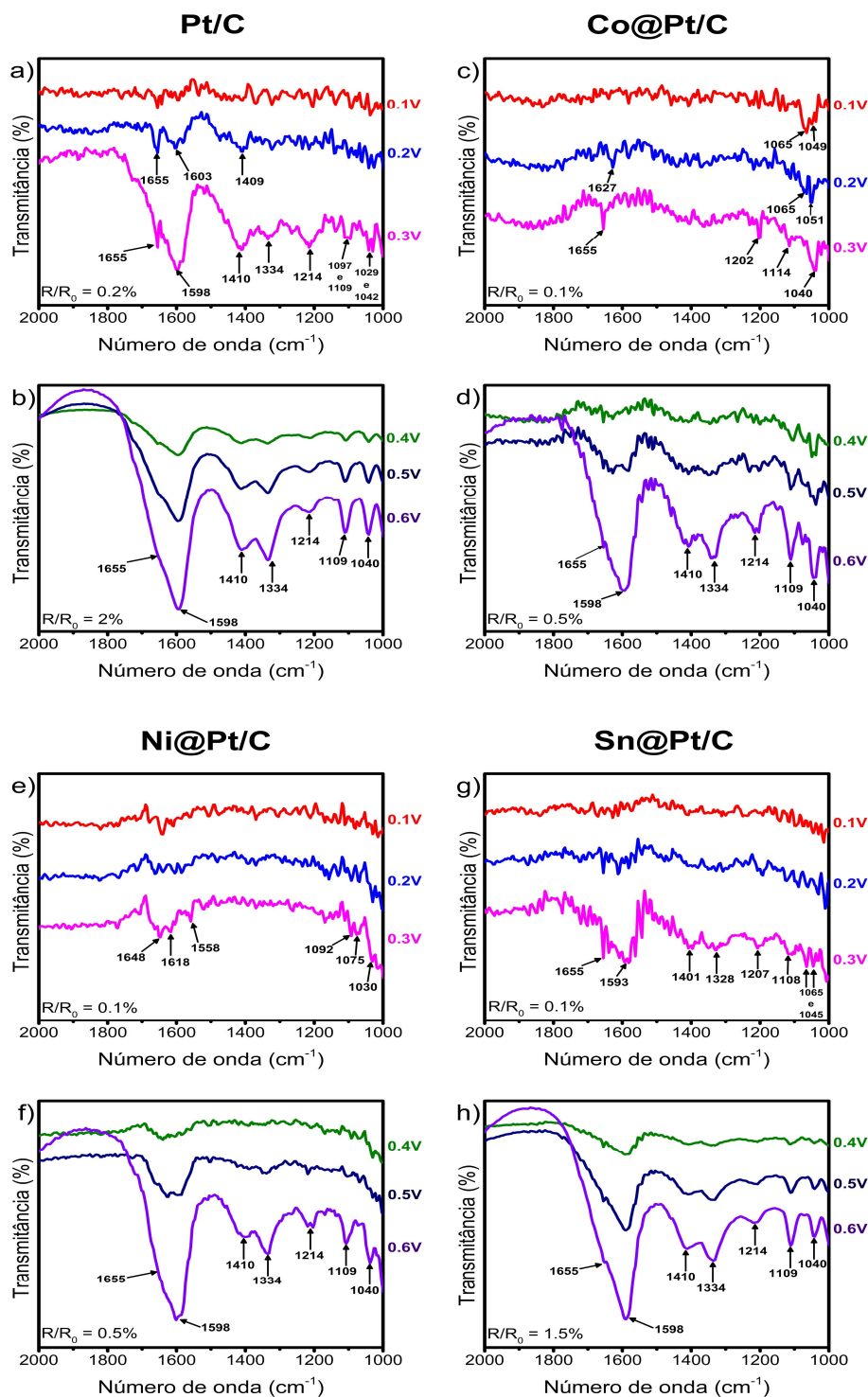
Tabela 8. Principais bandas observadas por FTIR *in situ* durante a eletro-oxidação do glicerol em Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C (Eletrólito: $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ KOH + $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ glicerol; Faixa de potencial: 0,1 a 1,1 V vs. RHE).

Número de onda (cm^{-1})	Grupos Funcionais ou Compostos
1590	H–O–H flexão e estiramento assimétrico de COO^-
1410	Estiramento simétrico de O–C–O (possível formação de carbonato)
1334	Estiramento simétrico de O–C–O (possível formação de 1,3-dihidroxi-2-propanona e tartronato)
1215	Estiramento simétrico de C–O (relacionado a ácido carboxílico)
1110	Estiramento simétrico de C–O (relacionado a álcool e/ou aldeído)
1042	Estiramento simétrico de C–O (relacionado a álcool e/ou aldeído)

Observando os espectros ampliados descritos na Figura 40, diferentes perfis podem ser notados para a reação de oxidação do glicerol em potenciais baixos. Especificamente, Pt/C (Fig. 40a e 40b) demonstra a formação de bandas de subprodutos começando em 0,2 V vs. RHE: 1655 cm^{-1} (curvatura H–O–H), 1603 cm^{-1} (de espécies carbonila) e 1409 cm^{-1} (relacionadas ao carbonato). A 0,3 V, bandas adicionais (e mais proeminentes) crescem em 1655, 1598, 1410, 1334, 1214, 1110, 1042 e 1029 cm^{-1} . De 0,6 V em diante, a banda em 1655 cm^{-1} aparentemente diminui e é incorporada a uma banda larga centrada em 1598 cm^{-1} . A série espectral de

Sn@Pt/C (Fig. 40g e 40h) indica que este catalisador apresenta um desempenho semelhante ao de Pt/C, com atividades iniciando em 0,2 V e mantendo o mesmo padrão de subprodutos (JEFFERY e CÂMARA, 2010; SIMÕES et al., 2010; LIMA et al., 2024).

Figura 40. Visão expandida dos espectros FTIR coletados entre 0,1 e 0,6 V vs. RHE para: Pt/C (a-b); Co@Pt/C (c-d), Ni@Pt/C (e-f) e Sn@Pt/C (g-h). Extraído da Figura 39.



Nas Figuras 40c e 40d, bandas em 1049 e 1065 cm^{-1} para Co@Pt/C já são notadas em 0,1 V, sugerindo adsorção precoce de álcool, juntamente com uma possível formação de glicolato neste potencial. Entre 0,2 e 0,5 V, Co@Pt/C mostra bandas menores relacionadas a uma população crescente de adsorbatos de álcool e à formação de subprodutos (aldeído, cetona e íon glicerato). A partir de 0,6 V, observa-se um desenvolvimento mais proeminente de bandas em 1655, 1598, 1410, 1334, 1214, 1109 e 1040 cm^{-1} que persiste até o final da série em 1,1 V (FALASE et al., 2012; GERALDES et al., 2014; OTTONI et al., 2016; MOU et al., 2022).

Por sua vez, os espectros coletados para Ni@Pt/C mostram várias bandas pequenas em 0,2 V (Fig. 40e e 40f), que se tornam mais pronunciadas em 0,3 V. Até 0,5 V, as bandas sugerem que a rota preferida deste catalisador produz espécies contendo grupos C-O em uma extensão maior do que as anteriores. Ou seja, a partir de 0,6 V, bandas proeminentes se desenvolvem em 1598, 1410, 1334, 1214, 1109 e 1040 cm^{-1} .

As intensidades das principais bandas de transmitância mostradas na Figura 39 (em torno de 1100 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} e 1410 cm^{-1}) foram calculadas por meio da integral de suas respectivas áreas e estão assim plotadas na Figura 41. Pode-se observar que, após as séries espectrais, os catalisadores Pt/C e Sn@Pt/C se destacaram na formação de gliceraldeído, 1,3-di-hidroxil 2-propanona e carbonato. Sn@Pt/C também se destacou na produção de formiato como subproduto.

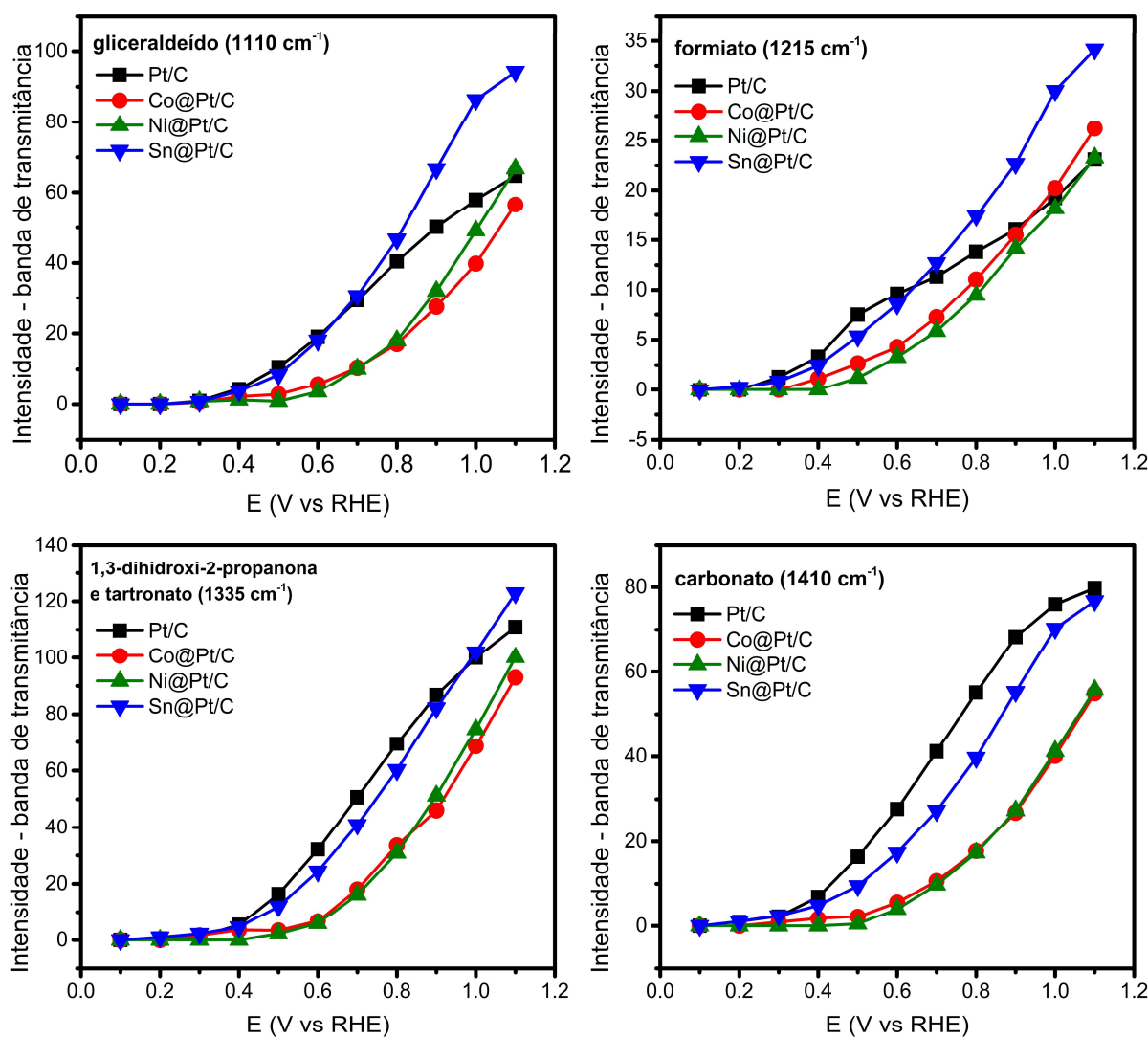
Comparando as séries espectrais observadas nos potenciais mais baixos (Figura 40), observamos que os catalisadores Co@Pt/C e Ni@Pt/C proporcionam a formação de outros subprodutos, provavelmente indicando uma mudança muito significativa no mecanismo de reação quando comparado ao Pt/C (OTTONI et al., 2016). O perfil para esses catalisadores se assemelha ao Pt/C apenas a partir de 0,5 V vs. RHE, o que é refletido na intensidade das bandas de gliceraldeído, 1,3-di-hidroxil 2-propanona, formato e carbonato mostradas na Figura 32. Vale ressaltar também que o cálculo da intensidade de banda para os outros subprodutos formados vistos nos primeiros potenciais para Co@Pt/C e Ni@Pt/C não foi possível realizar porque eles provavelmente são suprimidos pelas bandas de subprodutos que ganham destaque a partir de 0,5 V (QUEIROZ et al., 2024).

Sn@Pt/C, no entanto, apresenta um perfil de formação de subprodutos bastante semelhante ao Pt/C. A maior intensidade de bandas para gliceraldeído, 1,3-di-hidroxil 2-propanona, formiato e carbonato em comparação ao Pt/C é provavelmente devido ao efeito

combinado que o Sn exerce sobre os sítios ativos do Pt na superfície do material, sem alterar significativamente o mecanismo de reação.

A perda da inclinação mais acentuada vista em Pt/C na produção de formiato a partir de 0,6 V a 0,9 V para a formação de outros subprodutos pode indicar a perda de atividade catalítica do material. Por outro lado, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C não demonstram essa perda de inclinação, ou seja, indicam a capacidade mais duradoura para catálise de ROG sob a condição estabelecida.

Figura 41. Intensidade das bandas de transmitância para os subprodutos observados nas séries espectrais do FTIR *in situ*. Extraído da Figura 39.



No geral, o surgimento de bandas relacionadas à formação de espécies C1, como formato e carbonato, sugere que os catalisadores têm (pelo menos parcialmente) a capacidade

de quebrar ligações C–C–C, promovendo assim a oxidação completa das moléculas de glicerol. A série espectral também leva à conclusão de que a atividade catalítica de Pt/C, Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C para ROG já pode ser observada a partir de 0,2 V *vs.* RHE. No entanto, é somente a partir de 0,4/0,5 V que essa atividade se torna significativa o suficiente para gerar densidades de corrente substanciais, conforme confirmado pelos perfis de VC na presença de glicerol.

Uma observação final é que aspectos importantes são revelados nas séries espectrais coletadas em baixos potenciais (Figura 40). Quando analisamos as séries completas (Figura 39), a atividade e formação de subprodutos dos catalisadores *core-shell* assemelham-se ao desempenho observado em Pt/C. Isto é, em altos potenciais, as diferenças entre os catalisadores são suavizadas (já que a própria platina está oxidada) e as vias de reação se tornam coincidentes para todos os materiais. Todavia, a diferença significativa que vemos nos potenciais mais baixos provavelmente deve-se à capacidade das moléculas do álcool sofrerem oxidação parcial antes da oxidação da superfície de Pt. Esses atributos (observados para os catalisadores *core-shell* sintetizados neste estudo) se tornam particularmente importantes quando consideramos as janelas de potencial de uma célula de combustível alimentada com glicerol, na qual a atividade eletrocatalítica em baixos sobrepotenciais é obrigatória para que um material seja um candidato a catalisador eficaz em tais dispositivos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores apresentados neste trabalho (Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C) foram sintetizados utilizando-se a técnica de redução sequencial de precursores metálicos. Os agentes redutores utilizados (borohidreto de sódio e ácido ascórbico) mostraram-se eficientes nas etapas em que foram utilizados. Ao final do processo de síntese, obteve-se catalisadores metálicos suportados em pó de carbono de alta área superficial. Em seguida, os materiais sintetizados foram caracterizados e tiveram suas atividades catalíticas medidas frente à reação de oxidação de glicerol em meio alcalino e em diferentes condições experimentais.

As análises de DRX, MEV, EDS e TEM foram de fundamental importância para demonstrar características morfológicas e de composição elementar dos catalisadores. Através das técnicas de MEV e TEM, foram observados padrões predominantemente esféricos/globulares para os catalisadores. Observou-se também que a distribuição do metal no suporte de carbono mostrou pontos de aglomeração, sugerindo que o processo de síntese pode ser aprimorado para alcançar maior uniformidade. A análise de TEM, particularmente na escala de 5 nm (menor escala que foi possível conseguir durante as etapas de caracterização), apontam que os metais presentes no material apresentam características de sobreposição, isto é, as nanopartículas analisadas apresentam um metal recobrindo outro. Tal fato caracteriza a formação de estruturas do tipo *core-shell* nos catalisadores sintetizados. Todavia, com os recursos disponíveis, não foi possível avaliar se a maior parte das nanopartículas formadas apresentavam o mesmo tipo de arquitetura. Dessa forma, a melhoria da caracterização dos materiais depende do acesso a um equipamento com maior capacidade (por exemplo: microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução com análise de campo escuro de alto ângulo – HRTEM/HAADF).

Os resultados de EDS e DRX, por sua vez, evidenciam que a característica superficial de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C é majoritariamente composta por Pt. Tal conclusão também é possível a partir dos resultados da caracterização eletroquímica por meio das análises de voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos para as diferentes condições de eletrólito (KOH 0,1 M, KOH 0,5 M e KOH 1,0M) evidenciam a resposta predominantemente de Pt. Todavia, a presença do segundo metal é suficientemente importante para alterar a resposta eletroquímica do metal mais nobre, fato que corrobora com as diferentes respostas à eletro-oxidação de glicerol.

Na condição de KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glicerol 0,1 mol.L⁻¹, os estudos de voltametria cíclica indicaram que os catalisadores *core-shell* apresentaram maior densidade de corrente e menores potenciais de início de reação (E_{onset}) em comparação ao catalisador Pt/C, demonstrando que a estrutura *core-shell* reduz a energia de ativação necessária para a ROG. Dentre os catalisadores estudados, Co@Pt/C exibiu o melhor desempenho anódico, com um pico de densidade de corrente de 1,77 mA cm_{Pt}⁻², enquanto Sn@Pt/C destacou-se pela maior estabilidade durante os testes de cronoamperometria, mantendo uma densidade de corrente 1,3 vezes superior à do catalisador de Pt puro após 1800 segundos.

Na condição de KOH 0,5 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹ observou-se que Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Co@Pt/C demonstraram desempenho superior para a oxidação do álcool em comparação com Pt/C. Com os resultados de VC, verifica-se desempenho bastante superior em potenciais próximos de 0,9 V vs. RHE, bem como observa-se o deslocamento para valores mais negativos do E_{onset} para Co@Pt/C em comparação com Pt/C. Nas análises de cronoamperometria realizadas no potencial fixo de 0,6 V, o catalisador Co@Pt/C demonstrou maior desempenho catalítico (29% superior à Pt/C) após o período sugerido para o estudo de estabilidade. Verificou-se também, através da análise de EIS, que a associação de Pt com Co, Ni ou Sn proporcionou catalisadores com maiores velocidades de transferência de carga e, consequentemente, menos suscetíveis ao envenenamento de seus sítios ativos.

Já para o eletrólito de KOH 1,0 mol.L⁻¹ + glicerol 1,0 mol.L⁻¹, após as análises eletroquímicas, observou-se que Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C também demonstraram maior desempenho frente à ROG em comparação com Pt/C. Verificou-se, por exemplo, que Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C apresentaram o deslocamento para valores mais negativos do E_{onset} , além de demonstrarem maiores picos de densidade de corrente. Num estudo de estabilidade mais prolongado, após a aplicação de 100 ciclos de VC com glicerol, observou-se que a adição do segundo metal proporcionou maior estabilidade e maior tolerância ao envenenamento de Pt para os catalisadores *core-shell*. Nas análises de CA realizadas no potencial fixo de 0,6V vs. RHE, nota-se que Co@Pt/C demonstrou maior desempenho catalítico após um período de 3600 segundos (7,5 vezes superior à Pt/C). Ni@Pt/C e Sn@Pt/C também demonstraram desempenho superior à Pt (2,8 e 3,4 vezes, respectivamente) nas análises de CA em 3600 segundos.

Por fim, é válido ressaltar que por meio da técnica de FTIR *in situ*, conclui-se que a ROG sobre os catalisadores proporcionou a formação de subprodutos C3, C2 e C1. O surgimento de bandas nos espectros relacionadas a formação de carbonato, em especial, sugere que os catalisadores promovem a completa oxidação de parte do glicerol presente no eletrólito.

7. PERSPECTIVAS

A organização deste trabalho (tópicos 5.3, 5.4 e 5.5-5.6) reflete as propostas de manuscritos construídas e/ou submetidas em periódicos indexados. Além disso, o presente trabalho conta com a perspectiva de continuidade através do alcance de outros objetivos no curto prazo. São eles:

- Aplicação dos catalisadores *core-shell* na eletro-oxidação de etanol (medidas eletroquímicas e FTIR *in situ*);
- Construção e submissão de manuscrito contendo resultados já coletados para o catalisador de Cu@Pt/C (material testado tanto para a oxidação de glicerol quanto para a oxidação de etanol);
- Realização de outras caracterizações visando melhor compreensão dos efeitos da arquitetura *core-shell* (XPS e HRTEM-HADDF, por exemplo).

Além dos objetivos supracitados, a continuidade do estudo apresentado nesta Tese pode ocorrer através de modificações ou adaptações da metodologia até aqui utilizada. Tais alterações podem se tornar objetos de estudo em futuros trabalhos. Como possibilidades futuras, é possível citar as seguintes estratégias:

- Modificação de parâmetros de síntese: solução aquosa, controle de pH, agente redutor, utilização de surfactante, entre outros;
- Para as combinações apresentadas nesta Tese (Pt-Co, Pt-Ni e Pt-Sn), realizar novas sínteses de catalisadores promovendo variações de proporções entre Pt e os demais metais;
- Investigação sobre o papel da concentração do eletrólito na ROG;
- Testar os catalisadores para a catálise da ROG em meio ácido (utilizando como eletrólito ácido perclórico: HClO₄);
- Realizar ensaios em célula unitária;
- Aplicar os materiais sintetizados na catálise de outros álcoois;
- Substituição de Pt por Pd como principal metal.

REFERÊNCIAS

- ABDELKAREEMA, M. A.; ELSAID, K.; WILBERFORCE, T.; KAMIL, M.; SAYED, E. T.; OLABI, A. Environmental aspects of fuel cells: A review. **Science of the Total Environment**, 752 (2021), 141803.
- ADZIC, R. R.; ZHANG, J.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; SHAO, M.; WANG, J. X.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; VALERIO, J. A.; URIBE, F. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. **Topics in Catalysis**, 46 (2007), 249-262.
- AHMAD, M. S.; RAHIM, M. H. A.; ALQAHTANI, T. M.; WITOON, T.; LIM, J.; CHENG, C. K. A review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway. **Chemosphere**, 276 (2021), 1-18.
- ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Materials**, 7 (2008), 333–338.
- ANTOLINI, E. Glycerol electro-oxidation in alkaline media and alkaline direct glycerol fuel cells. **Catalysts**, 9 (2019), 980.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electrooxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, 160 (2011), 28–38.
- ARAUJO, V. M. F. de; ANTOLINI, E.; POCRIFKA, L. A.; PASSOS, R. R. Electro-oxidation of Glycerol on Carbon Supported Pt₇₅Co_xNi_{25-x} (x = 0, 0.9, 12.5, 24.1 and 25) Catalysts in an Alkaline Medium. **Electrocatalysis**, 9 (2018), 673–681.
- BENIPAL, N.; QI, J.; GENTILE, J. C.; LI, W. Direct glycerol fuel cell with polytetrafluoroethylene (PTFE) thin film separator. **Renewable Energy**, 105 (2017), 647-655.
- BERRETTI, E.; OSMIERI, L.; BAGLIO, V.; MILLER, H. A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; SANTAMARIA, M.; SPECCHIA, S.; SANTORO, C.; LAVACCHI, A. Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems. **Electrochemical Energy Reviews**, 6 (2023), 30.
- BHUNIA, K.; KHILARI, S.; PRADHAN, D. Monodispersed PtPdNi trimetallic nanoparticles-integrated reduced graphene oxide hybrid platform for direct alcohol fuel cell. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2018, 6(6): 7769-7778.
- CANTANE, D. A.; OLIVEIRA, F. E. R.; SANTOS, S. F.; LIMA, F. H. B. Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon-supported Co@Pt and Ni@Pt core–shell structures as templates: Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, 136–137 (2013), 351–360.
- CASTAGNA, R. M.; SIEBEN, J. M.; ALVAREZ, A. E.; DUARTE, M. M. E. Electrooxidation of ethanol and glycerol on carbon supported PtCu nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44 (2019), 5970-5982.

- CHOI, J.; LEE, E.; WOO, S.-M.; WHANG, Y.; KWON, Y.; SEO, M.; CHO, E. A.; PARK, G.-G. Effect of palladium core size on the activity and durability of Pt-Monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, 689 (2025), 162477.
- CHU, W.; GUO, Q.; ZOU, H.; LIU, Z.; REN, X.; WANG, X. S.; CHEN, R. S.; ZHANG, H.; NI, H. Hydrothermal Fabrication of Low-Dimensional CuO Nanosheets for Enhancing Carbon Reduction Product Selectivity. **ACS Omega**, 10 (2025), 39, 46079–46086.
- DE SOUZA, R. F. B.; TEIXEIRA NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, E. A.; MARTINHO, H. S.; DOS SANTOS, M. C. Ethanol electro-oxidation on Pt/C electrocatalysts: An “in situ” Raman spectroelectrochemical study. **Electrocatalysis**, 2 (2011), 28–34.
- DEL COLLE, V.; NUNES, L. M. S.; ANGELUCCI, C. A.; FELIU, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of stepped Pt[*n*(111)×(110)] electrodes towards glycerol electrooxidation: Electrochemical and FTIR studies. **Electrochimica Acta**, 346 (2020), 136187.
- DOU, J.; ZHANG, B.; LIU, H.; HONG, J.; YIN, S.; HUANG, Y.; XU, R. Carbon supported Pt₉Sn₁ nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 180 (2016), 78–85.
- FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochimica Acta**, 66 (2012), 295–301.
- FAN, L.; LIU, B.; LIU, X.; SENTHILKUMAR, N.; WANG, G.; WEN, Z. Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **Energy Technology**, 9 (2021), 2000804.
- FERREIRA, D. S.; GAIOTTI, A. C.; ARAUJO, H. R.; BATISTA, B. C.; REIS, D. D.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Electro-oxidation of glycerol over Sb-modified Pt (100) preferentially oriented nanoparticles. **Journal of Catalysis**, 417 (2023), 445–452.
- FERREIRA Jr., R. S.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 697 (2013), 15–20.
- FROTA Jr., E. F.; BARROS, V. V. S.; ARAÚJO, B. R. S.; PURGATTO, A. G.; LINARES, J. J. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42 (2017), 23095–23106.
- GARCIA, A. C.; FERREIRA, E. B.; DE BARROS, V. V. S.; LINARES, J. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. PtAg/MnO_x/C as a promising electrocatalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 793 (2017), 188–196.
- GERALDES, A. N.; SILVA, D. F.; SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SANTOS, M. C. Glycerol electrooxidation in alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 25, No. 5 (2014), 831–840.

GODÍNEZ-SALOMÓN, F.; HALLEN-LÓPEZ, M.; SOLORZA-FERIA, O. Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37 (2012), 14902-14910.

GOMES, J. F.; PAULA, F. B.; GASPAROTTO, L. H.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, 76 (2012), 88-93.

GONZÁLEZ-COBOS, J.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Development of bismuth-modified PtPd nanocatalysts for the electrochemical reforming of polyols into hydrogen and value-added chemicals. **ChemElectroChem**, 3 (2016), 1694-1704.

HABIBI, B.; GHADERI, S.(a) Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of Co@Pt nanoparticles supported on carbon-ceramic substrate for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40 (2015), 5115.

HABIBI, B.; GHADERI, S.(b) Ni@Pt core-shell nanoparticles as an improved electrocatalyst for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell**, 2 (2015), 109.

HABIBI, B.; GHADERI, S. Ethanol electrooxidation on the Co@Pt core-shell nanoparticles modified carbon-ceramic electrode in acidic and alkaline media. **Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell**, 1 (2016), 19-31.

HABIBI, B.; GHADERI, S. A comparative study of electrocatalytic performance of the M@Pt (M = Fe₃O₄, Co and Ni) nanoparticles for direct ethanol fuel cells. **Journal Iranian Chemical Society**, 14 (2017), 1633–1642.

HU, X.; LU, J.; LIU, Y.; CHEN, L.; ZHANG, X.; WANG, H. Sustainable catalytic oxidation of glycerol: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 21 (2023), 2825–2861.

INOUE, H.; KIMURA, S.; TERAOKA, Y.; CHIKU, M.; HIGUCHI, E.; LAM, B. T. X. Mechanism of glycerol oxidation reaction on silver-modified palladium electrode in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43 (2018), 18664–18671.

IVANOV, R.; NAKOVA, A.; TSAKOVA, V. Glycerol oxidation at Pd nanocatalysts obtained through spontaneous metal deposition on carbon substrates. **Electrochimica Acta**, 427 (2022), 140871.

JACOB, J. M.; CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; SANTOS, N. A.; PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt–Sn–Ce/C catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 165 (2015), 175–184.

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

JIN, X.; ZHAO, M.; YAN, W. J.; ZENG, C.; BOBBA, P.; THAPA, P. S.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Anisotropic growth of PtFe nanoclusters induced by lattice-mismatch:

Efficient catalysts for oxidation of biopolyols to carboxylic acid derivatives. **Journal of Catalysis**, 337 (2016), 272–283.

KAHRAMAN, H.; AKIN, Y. Recent studies on proton exchange membrane fuel cell components, review of the literature. **Energy Conversion and Management**, 304 (2024), 118244.

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

KORANIAN, P.; HUANG, Q.; DALAI, A. K.; SAMMYNAIKEN, R. Chemicals Production from Glycerol through Heterogeneous Catalysis: A Review. **Catalysts**, 12 (2012), 897.

KORANIAN, P.; HUANG, Q.; DALAI, A. K.; SAMMYNAIKEN, R. Chemicals Production from Glycerol through Heterogeneous Catalysis: A Review. **Catalysts**, 12 (2022), 897.

KRISTIAN, N.; YU, Y.; LEE, J.-M.; LIU, X.; WANG, X. Synthesis and characterization of Co_{core}–Pt_{shell} electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, 56 (2010), 1000–1007.

KWON, Y.; HERBACH, T. J. P.; KOPER, M. T. M. Electro-Oxidation of Glycerol on Platinum Modified by adatoms: Activity and selectivity effects. **Topics in Catalysis**, 57 (2014), 1272–1276.

KWON, L.; KANG, J.-G.; BAIK, K. D.; KIM, K.; AHN, C. Advancement and applications of PEMFC energy systems for large-class unmanned underwater vehicles: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 79 (2024), 277–294.

LEE, S.; KIM, H. J.; CHOI, S. M.; SEO, M. H.; KIM, W. B. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, 429–430 (2012), 39–47.

LIMA, V. S.; ALMEIDA, T. S.; ANDRADE, A. R. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Medium with Pt-Fe/C Electrocatalysts Synthesized by the Polyol Method: Increased Selectivity and Activity Provided by Less Expensive Catalysts. **Nanomaterials**, 13 (2023), 1173.

LIMA, R. N. S.; DEL COLLE, V.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANGELUCCI, C. A. Unveiling the effect of Pt addition on Ag/C catalyst for enhanced glycerol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, 489 (2024), 144181.

LIU, X.; WANG, D.; LI, Y. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. **Nano Today**, 7 (2012), 448–466.

LIU, M.-T.; CHEN, L.-X.; LI, D.-N.; LI, D.-N.; WANG, A.-J.; ZHANG, Q.-L.; FENG, J.-J. One-pot controlled synthesis of AuPd@Pd core-shell nanocrystals with enhanced electrocatalytic performances for formic acid oxidation and glycerol oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 508 (2017), 551–558.

LIU, C.; YANG, F.; SCHECHTER, A.; FENG, L. Recent progress of Ni-based catalysts for methanol electrooxidation reaction in alkaline media. **Advanced Sensor and Energy Materials**, 2 (2023), 100055.

LU, Q.; ZHAO, X.; LUQUE, R.; EID, K. Structure-activity relationship of tri-metallic Pt-based nanocatalysts for methanol oxidation reaction. **Coordination Chemistry Reviews**, 493 (2023), 215280.

LUO, H.; YUKUHIRO, V. Y.; FERNÁNDEZ, P. S.; FENG, J.; THOMPSON, P.; RAO, R. R.; CAI, R.; FAVERO, S.; HAIGH, S. J.; DURRANT, J. R.; STEPHENS, I. E. L.; TITIRICI, M. M. Role of Ni in PtNi bimetallic electrocatalysts for hydrogen and value-added chemicals coproduction via glycerol electrooxidation. **ACS Catalysis**, 12 (2022), 14492–14506.

MANCINO, A. N.; MENALE, C.; VELLUCCI, F.; PASQUALI, M.; BUBBICO, R. PEM Fuel Cell Applications in Road Transport. **Energies**, 16 (2023), 6129.

MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. **The Journal Physical Chemistry C**, 112 (2008), 2770–2778.

MARINHO, Vera Lúcia da Silva. Estudo Eletroquímico e Espectroeletroquímico de Catalisadores para a Oxidação de Etileno Glicol em Células a Combustível. **Tese (Doutorado)**. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Amazonas – UFAM. Manaus–AM, 2018.

MARINHO, V. L. S.; POCRIFKA, L. A.; PASSOS, R. R. Electrochemical study of PtRh/C and PtRhNi/C electrocatalysts for ethylene glycol oxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 22 (2018), 1517–1524.

MARINHO, V. L.; ANTOLINI, E.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; POCRIFKA, L. A.; PASSOS, R. R. Ethylene glycol oxidation on carbon supported binary PtM (M = Rh, Pd an Ni) electrocatalysts in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 880 (2021), 114859.

MAYA-CORNEJO, J.; GUERRA-BALCÁZAR, M.; ARJONA, N.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; VALADEZ, F. J. R.; GURROLA, M. P.; LEDESMA-GARCÍA, J.; ARRIAGA, L. G. 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.

MAYA-CORNEJO, J.; DIAZ-REAL, J. A.; LOPEZ-MIRANDA, J. L.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; ESPARZA, R.; ARJONA, N.; ESTÉVEZ, M. Formation of Cu@Pd core@shell nanocatalysts with high activity for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Applied Surface Science**, 538 (2021), 148119.

MAYRHOFFER, K. J. J.; JUHART, V.; HARTL, K.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. Adsorbate-Induced Surface Segregation for Core–Shell Nanocatalysts. **Angewandte Chemie**, 48 (2009), 3529 –3531.

MOREIRA, T. F. M.; KOKOH, K. B.; NAPPORN, T. W.; OLIVI, P.; MORAIS, C. Insights on the C2 and C3 electroconversion in alkaline medium on Rh/C catalyst: in situ FTIR spectroscopic and chromatographic studies. **Electrochimica Acta**, 422 (2022), 140507.

MOU, H.; CHANG, Q.; XIE, Z.; HWANG, S.; KATTEL, S.; CHEN, J. G. Enhancing glycerol electrooxidation from synergistic interactions of platinum and transition metal carbides. **Applied Catalysis B: Environmental**, 316 (2022), 121648.

OEZASLAN, M.; HASCHÉ, F.; STRASSER, P. Pt-based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 4 (2013), pg. 3273–3291.

OH, L. S.; HAN, J.; LIM, E.; KIM, W. B.; KIM, H. J. PtCu nanoparticle catalyst for electrocatalytic glycerol oxidation: How does the PtCu affect to glycerol oxidation reaction performance by changing pH conditions? **Catalysts**, 13 (2023), 892.

OTTONI, C. A.; DA SILVA, S. G.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, A. O. Glycerol oxidation reaction using PdAu/C electrocatalysts. **Ionics**, 22 (2016), 1167–1175.

OTTONI, C. A.; RAMOS, C. E. D.; DE SOUZA, R. F. B.; DA SILVA, S. G.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O. Glycerol and Ethanol Oxidation in Alkaline Medium Using PtCu/C Electrocatalysts. **International Journal of Electrochemical Science**, 13 (2018), 1893-1904.

PHACHAIPUM, S.; PRAPAINAINAR, C.; PRAPAINAINAR, P. Proton-exchange polymer composite membrane of Nafion and microcrystalline cellulose for performance improvement of direct glycerol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 52 (2024), 1111-1120.

PUPO, Marilia Moura de Salles. Síntese de Nanopartículas Casca-Núcleo de $Rh_x@Pt_y$ e $Sn_x@Pt_y$ para a Eletrooxidação de Glicerol Em Meio Ácido. **Dissertação** (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP. Universidade Tiradentes – UNIT. Aracaju–SE, 2014.

QUEIROZ, B. D.; VITAL, P. L. S.; BUDKE, K. O.; REY-RAAP, N.; ARENILLAS, A.; BARRA, G. M. O.; FERREIRA, D. S.; CAMARA, G. A.; WENDER, H.; MARTINS, C. A. A. Comprehensive investigation of methanol electrooxidation on copper anodes: spectroelectrochemical insights and energy conversion in microfluidic fuel cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 16 (2024), 35255–35267.

RAMLI, Z. A. C.; PASUPULETI, J.; ZAINOODIN, A. M.; ZAIMAN, N. F. H. N.; AHMAD, K. N.; RADUWAN, N. F.; YUSOFF, Y. N.; ISAHAK, W. N. R. W.; SAHARUDDIN, T. S. T.; KIONG, S. T. Unlocking the potential of Pt-based and metal oxides catalysts in liquid fuel cells technologies: Performance and challenges. **Ain Shams Engineering Journal**, 15 (2024), 103112.

REN, F.; ZHANG, Z.; LIANG, Z.; SHEN, Q.; LUAN, Y.; XING, R.; FEI, Z.; DU, Y. Synthesis of PtRu alloy nanofireworks as effective catalysts toward glycerol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**, 608 (2022), 800–808.

REYES-RODRÍGUEZ, J. L.; GODÍNEZ-SALOMÓN, F.; LEYVA, M.A.; SOLORZA-FERIA, O. RRDE study on Co@Pt/C core-shell nanocatalysts for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38 (2013), 12634-12639.

REZAEI, B.; SAEIDI-BOROUJENI, S.; HAVAKESHIAN, E.; ENSAFI, A. A. Highly efficient electrocatalytic oxidation of glycerol by Pt-Pd/Cu trimetallic nanostructure electrocatalyst supported on nanoporous stainless steel electrode using galvanic replacement. **Electrochimica Acta**, 203 (2016), 41–50.

RUIZ-MONTOYA, J. G.; NUNES, L. M. S.; BAENA-MONCADA, A. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; MORALES-GOMERO, J. C. Effect of palladium on gold in core-shell catalyst for electrooxidation of ethanol in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46 (2021), 23670-23681.

SANGKHEAW, P.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A.; WONGYAO, N.; YONGPRAPAT, S. Enhancement of anode performance for alkaline-acid direct glycerol fuel cells. **Renewable Energy**, 161 (2020), 395-407.

SASAKI, K.; WANG, J. X.; NAOHARA, H.; MARINKOVIC, N.; MORE, K.; INADA, H.; ADZIC, R. R. Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores. **Electrochimica Acta**, 55 (2010), 2645–2652.

SHAARI, N.; KAMARUDIN, S. K.; BAHRU, R.; OSMAN, S. H.; ISHAK, N. A. I. M. Progress and challenges: Review for direct liquid fuel cell. **International Journal of Energy Research**, 45 (2021), 6644–6688.

SHARMA, R.; GYERGYEK, S.; ANDERSEN, S. M. Critical thinking on baseline corrections for electrochemical surface area (ECSA) determination of Pt/C through H-adsorption/H-desorption regions of a cyclic voltammogram. **Applied Catalysis B: Environmental**, 311 (2022), 121351.

SIEBEN, J. M.; ALVAREZ, A. E.; SANCHEZ, M. D. Glycerol electrooxidation on carbon-supported Pt-CuO and PtCu-CuO catalysts. **Electrochimica Acta**, 439 (2023), 141672.

SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; TEIXEIRA NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 99 (2010), 265–271.

SILVA, L. S. R.; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; PEREZ-CADENAS, M.; SANTOS, S. F.; COSTA, L. P. da; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Synthesis and characterization of highly active Pb_x@Pt_y/C core-shell nanoparticles toward glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 198 (2016), 38–48.

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

SINGH, M.; SINGLA, M. K.; SAFARALIEV, M.; SINGH, K.; ODINAEV, I.; MENAEM, A. A. Advancements and challenges of fuel cell integration in electric vehicles: A comprehensive analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 88 (2024), 1386-1397.

SINGLA, M. K.; NIJHAWAN, P.; OBEROI, A. S. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, 28 (2021), 15607–15626.

STRICKLER, A. L.; JACKSON, A.; JARAMILLO, T. F. Active and Stable Ir@Pt Core–Shell Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction. **ACS Energy Letters**, 2 (2017), 1, 244–249.

TELLEZ-CRUZ, M. M.; ESCORIHUELA, J.; SOLORZA-FERIA, O.; COMPAÑ, V. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances and Challenges. **Polymers**, 13 (2021), 3064.

TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, Vol. 63, No. 5 (1991), 711-734.

WANG, X.; CHOI, S.-I.; ROLING, L. T.; LUO, M.; MA, C.; ZHANG, L.; CHI, M.; LIU, J.; XIE, Z.; HERRON, J. A.; MAVRIKAKIS, M.; XIA, Y. Palladium–platinum core-shell icosahedra with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction. **Nature Communications**, 6 (2015), 7594.

WANG, X.; VARA, M.; LUO, M.; HUANG, H.; RUDITSKIY, A.; PARK, J.; BAO, S.; LIU, J.; HOWE, J.; CHI, M.; XIE, Z.; XIA, Y. Pd@Pt core–shell concave decahedra: a class of catalysts for the oxygen reduction reaction with enhanced activity and durability. **Journal of the American Chemical Society**, 137 (2015), 15036-15042.

WANG, R.; WANG, H.; LUO, F.; LIAO, S. Core–shell-structured low-platinum electrocatalysts for fuel cell applications. **Electrochemical Energy Reviews**, 1 (2018), 324–387.

WANG, Y.; DIAZ, D. F. R.; CHEN, K. S.; WANG, Z.; ADROHER, X. C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. **Materials Today**, 32 (2020), 178-203.

WANG, C. Y.; YU, Z. Y.; LI, G.; SONG, Q. T.; LI, G.; LUO, C. X.; YIN, S. H.; LU, B. A.; XIAO, C.; XU, B. B.; ZHOU, Z. Y.; TIAN, N.; SUN, S. G. Intermetallic PtBi nanoplates with high catalytic activity towards electro-oxidation of formic acid and glycerol. **ChemElectroChem**, 7 (2020), 239–245.

WANG, Y.; YANG, X.; SUN, Z.; CHEN, Z. A systematic review of system modeling and control strategy of proton exchange membrane fuel cell. **Energy Reviews**, 3 (2024), 100054.

WU, J.; YANG, X.; GONG, M. Recent advances in glycerol valorization via electrooxidation: Catalyst, mechanism and device. **Chinese Journal of Catalysis**, 43 (2022), 2966-2986.

XU, Y.; CHEN, L.; WANG, X.; YAO, W.; ZHANG, Q. Recent Advances in Noble Metal Based Composite Nanocatalysts: Colloidal Synthesis, Properties, and Catalytic Applications. **Nanoscale**, 7 (2015), pg. 10559-10583.

YUKUHIRO, Victor Yoiti. FTIR in situ para o estudo de reações eletroquímicas. **Dissertação** (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas-SP, 2022.

ZAKARIA, K.; MCKAY, M.; THIMMAPPA, R.; HASAN, M.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. Direct Glycerol Fuel Cells: Comparison with Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells. **ChemElectroChem**, 6 (2019), 2578-2585.

ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. Platinum Monolayer on Nonnoble Metal-Noble Metal Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O₂ Reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109 (2005), 22701-22704.

ZHANG, Z.; XIN, L.; WENZHEN, L. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, 37 (2012), 9393-9401.

ZHANG, W.-Y.; MA, X.-Y.; ZOU, S.-Z.; CAI, W.-B. Recent Advances in Glycerol Electrooxidation on Pt and Pd: from Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Journal of Electrochemistry**, 27 (2021), 233-256.

ZHOU, Y.; SHEN, Y. Selective electro-oxidation of glycerol over Pd and Pt@Pd nanocubes. **Electrochemistry Communications**, 90 (2018), 106-110.

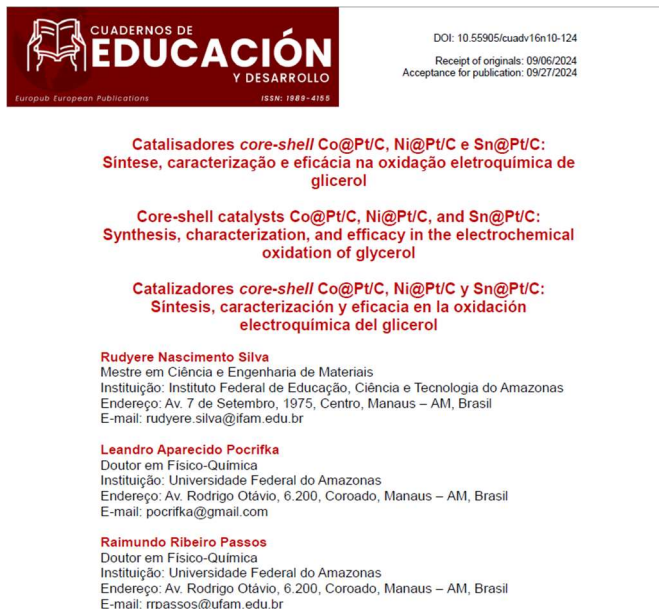
ZHOU, Y.; SHEN, Y.; XI, J. Seed-mediated synthesis of Pt_xAu_y@Ag electrocatalysts for the selective oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 245 (2019), 604–612.

ZHOU, Y.; SHEN, Y.; LUO, X. Optimizing the activity and selectivity of glycerol oxidation over core-shell electrocatalysts. **Journal of Catalysis**, 381 (2020), 130-138.

ZHOU, Y.; SHEN, Y. Electro-oxidation of glycerol by tetrametallic platinum-gold–palladium-silver nanoparticles. **Journal of Applied Electrochemistry**, 51 (2021), 79–86.

PUBLICAÇÕES REALIZADAS ATÉ A DATA DE DEFESA

- 1) Artigo referente ao Tópico 5.3
Periódico: *Cuadernos de Educación y Desarrollo*
Classificação Qualis: A4



- 2) Artigo referente ao Tópico 5.4
Periódico: *Energies*
Classificação Qualis: A2



Article

Electro-Oxidation of Glycerol on Core-Shell M@Pt/C (M = Co, Ni, Sn) Catalysts in Alkaline Medium

Rudyere Nascimento Silva ^{1,2,*}, Leandro Aparecido Pocrifka ², Ermete Antolini ³
and Raimundo Ribeiro Passos ²

¹ Department of Chemistry, Environment and Food—DQA, Campus Manaus Centro, Federal Institute of Education, Science and Technology of Amazonas—IFAM, Manaus 69020-120, AM, Brazil
² Laboratory of Electrochemistry and Energy—LEEN, Department of Chemistry, Federal University of Amazonas—UFAM, Manaus 69088-900, AM, Brazil
³ Scuola di Scienza dei Materiali, 16016 Cogoletto, Italy
* Correspondence: rudyere.silva@ifam.edu.br

Abstract: This study explores the development of core-shell electrocatalysts for efficient glycerol oxidation in alkaline media. Carbon-supported M@Pt/C (M = Co, Ni, Sn) catalysts with a 1:1 atomic ratio of metal (M) to platinum (Pt) were synthesized using a facile sodium borohydride reduction method. The analysis confirmed the formation of the desired core-shell structure, with Pt dominating the surface as evidenced by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). X-ray diffraction (XRD) revealed the presence of a face-centered cubic (fcc) Pt structure for Co@Pt/C and Ni@Pt/C. Interestingly, Sn@Pt/C displayed a

3) Participação em artigo como co-autor
Periódico: *Frontiers in Nanotechnology*



OPEN ACCESS

EDITED BY
Ramireddy Boppella,
Colorado State University, United States

REVIEWED BY
Balamurugan Mani,
Seoul National University, Republic of Korea
Venkata Sai Sriram Mosali,
University of South Carolina, United States

*CORRESPONDENCE
Raimundo Ribeiro Passos,
✉ rrpastos@ufam.edu.br

RECEIVED 22 October 2024
ACCEPTED 29 November 2024
PUBLISHED 12 December 2024

CITATION
Souza EAD, Silva RN, Gonçalves DA, Pocrifka LA
and Passos RR (2024) Comparative
performance of PtRu/C catalysts synthesized by
different methods for direct methanol fuel cells

Comparative performance of PtRu/C catalysts synthesized by different methods for direct methanol fuel cells under various operating conditions

Elson Almeida De Souza¹, Rudyere Nascimento Silva²,
Daniel A. Gonçalves³, Leandro Aparecido Pocrifka³ and
Raimundo Ribeiro Passos^{3*}

¹Institute of Technology and Exact Sciences, Federal University of Amazonas – UFAM, Itacoatiara, Brazil,
²Department of Chemistry, Environment, and Food – DQA, Manaus Center Campus, Federal Institute of
Education, Science, and Technology of Amazonas – IFAM, Manaus, Brazil, ³Electrochemistry and Energy
Laboratory – LEEN, Department of Chemistry, Federal University of Amazonas – UFAM, Manaus, Brazil