

A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: ESTUDO DOS CAMINHOS REACIONAIS EM SUPERFÍCIES DE PtRu EM MEIO ALCALINO

Data de aceite: 02/06/2024

Diego Rogério Pinto do Nascimento

Instituto Federal de Educação Ciência e
Tecnologia do Maranhão (IFMA)
Departamento Acadêmico de Química
(DAQ)
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0002-5009-4370>

Roberto Batista de Lima

Universidade Federal do Maranhão
(UFMA)
Programa de Pós-Graduação em Química
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0003-4447-3101>

José Hilton Gomes Rangel

Instituto Federal de Educação Ciência e
Tecnologia do Maranhão (IFMA)
Departamento Acadêmico de Química
(DAQ)
São Luís – Maranhão
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

fósseis, bem como o alto custo para a utilização dos mesmos, são fatores que comprometem o uso dessas fontes. É neste aspecto, que as células a combustível se tornam uma opção viável. A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica. Atualmente os álcoois de pequena cadeia como o metanol, etanol, etileno glicol e o glicerol são considerados promissores combustíveis para alimentar este tipo de dispositivo. Esses álcoois são oxidados no ânodo, enquanto o oxigênio puro é reduzido no cátodo gerando corrente limpa e eficiente (CHOJAK, Halseid; Z., Jusys; R. J., Behm, 2010; SITTA, Ellton; NASCIMENTO, M.; VARELLA, Hamilton, 2011; DE LIMA, Roberto; CAMARA, Giuseppe; IWASITA, Teresa, 2005). Dentre eles, o etileno glicol vem tomando certo destaque e suas vias de reação vêm sendo estudadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (DOS SANTOS, Walber; SILVA, Uriel; DE SOUZA, José, 2013; FREITAS, Fernanda, 2014; OCHAL,

INTRODUÇÃO

Atualmente é possível perceber a grande dificuldade que a sociedade enfrenta no que se refere à disponibilidade de energia. Os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis

Piotr *et. al.*, 2011). A eletrocatalise do etileno glicol (EG) em meio alcalino apresenta mais eficiência do que em meio ácido, uma vez que a disponibilidade de espécies oxigenadas como OH é maior em meio alcalino, favorecendo a oxidação de intermediários carbonáceos (VILLULAS, Hebe *et.al.*, 2004; CHEN, Wei-chung *et.al.*, 2015). A eletrooxidação de EG em 1,0 M de KOH libera em média oito elétrons por molécula, o que nos leva a concluir que o oxalato é produto majoritário (WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M., 2005).

A seguir, conforme figura 1, têm-se os produtos da eletrooxidação do etileno glicol em meio alcalino.

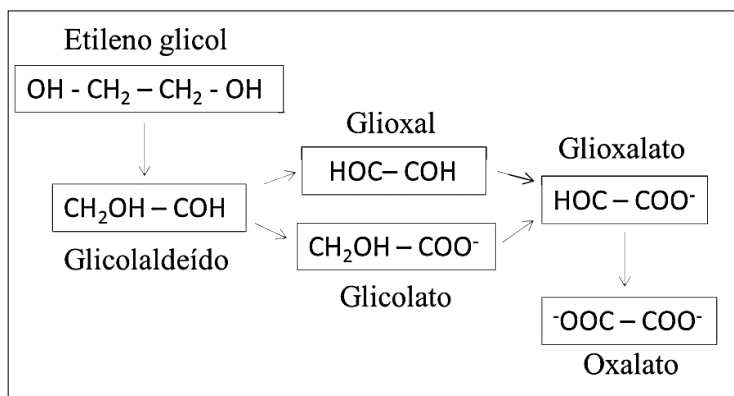


Figura 1. Produtos de oxidação parcial do etileno glicol em meio alcalino

O uso de uma célula combustível direta a álcool baseado na oxidação do etileno glicol em catalisadores à base de platina é dificultada pela cinética lenta da reação de oxidação devido aos múltiplos estágios de dissociação do álcool e pela sua tendência para gerar produtos de oxidação incompletos. Entre os processos pelos quais os compostos contendo dois carbonos são oxidados a CO₂, o principal é a complexa clivagem da ligação C-C. De modo geral, em um sistema eletroquímico, um grande potencial é necessário para realizar a clivagem da ligação C-C. Para melhorar o efeito catalítico, busca-se usar eletrodos combinados, como por exemplo, eletrodos bimetálicos (KUNITOMO, Hikari; ISHITOBI, Hirokazu; NAKAGAWA, Nobuyoshi, 2015; ZHAO, Lianming, 2015; SITTA, Elton, 2007)

2. OS ELETRODOS BIMETÁLICOS

O maior desafio para utilização do etileno glicol em sistemas reais de células a combustível é a busca por catalisadores que apresentam elevada eletroatividade frente à reação de oxidação dos mesmos. Ligas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores estudados (FIGUEIREDO, Marta *et. al.*, 2015; VIDAKOVIĆ, Tanja; CHRISTOV, Mihai; SUNDMACHER, kai, 2007; EL SAWY, Ehab; KHAN, Akhtar; PICKUP, Peter, 2016). Com a utilização destas ligas a adsorção de CO sobre os sítios de platina é diminuída, pois,

o segundo metal, ligado à platina, pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, que oxidam o CO adsorvido a CO₂ através de diferentes mecanismos. O uso de eletrocatalisadores mais ativos para promover a quebra da ligação C-C tem sido a causa de constante pesquisa (SILVA, Marcelo; ÂNGELO, Antônio; ANTONIA, Luiz, 2010).

Eletrodos bimetálicos contendo platina têm sido estudados e analisados quanto à sua eficiência catalítica (VIDAKOVIĆ, Tanja; CHRISTOV, Mihai; SUNDMACHER, Kai, 2007). Dentre esses metais, o Ru tem mostrado ser promissor para uso em reações de eletrocatalise. A composição química, no entanto, para o Ru pode minimizar ou promover melhores efeitos catalíticos dependendo do percentual predominante na liga metálica, o que viabiliza a oxidação a potenciais mais baixos. Assim, em um eletrodo binário de PtRu a presença de até 40% de Ru promove o andamento da reação, valores acima deste provocam uma diminuição no efeito catalítico até atingir um mínimo de corrente para uma composição de 100% de Ru no eletrodo. Conforme estudos feitos por Gomes *et al.* (2007), Mukerjee e Urian (2002) a adição de rutênio à platina permite a formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores a 0,25 V, facilitando a oxidação de CO a CO₂. Quando se utiliza somente platina, as espécies oxigenadas são formadas em potenciais acima de 0,8 V.

A liga PtRu é considerada o catalisador com mais alta tolerância ao CO. O aumento na atividade catalítica é atribuído ao “mecanismo bifuncional” e ao efeito eletrônico (GERASIMOVA, Ekaterina, 2023). Vários autores obtiveram um aumento da atividade de catalisadores contendo PtRu, sendo também publicados resultados que mostram uma melhora na atividade para a oxidação de álcoois (FIGUEIREDO, Marta *et al.*, 2015; CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, André, 1986).

Eletrodos bimetálicos como PtRu têm sido usados, também, nas pesquisas eletroquímicas em trabalhos com nanopartículas. Wei-chung *et al.*, (2015) e colaboradores propuseram um método eletroquímico não enzimático com base em um ultramicroeletrodo de PtRu depositados para conseguir uma boa seletividade para a detecção de glicerol. Eles desenvolveram com sucesso um sensor eletroquímico de PtRu revestida com nafion. O sensor PtRu foi aplicado para oxidar o formaldeído em ácido fórmico através da aplicação de um potencial de oxidação elevado para a detecção indireta de glicerol.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos para a oxidação de etileno glicol sobre eletrodos eletrodepositados de Pt e PtRu em meio alcalino em diferentes temperaturas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material e equipamentos

Para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizou-se um potenciostato/galvonostato modelo PAR 263. As medidas foram feitas utilizando como referência um eletrodo de hidrogênio. Para os testes iniciais utilizou-se uma placa de Pt com área geométrica de 1 cm² como eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo de Pt de área maior. Posteriormente, as medidas foram realizadas usando-se como eletrodos de trabalho Ru e PtRu eletrodepositados em uma placa de Au com aproximadamente 1cm² de área geométrica. As medidas voltamétricas e cronoamperométricas foram feitas usando-se um Banho Ultratermostático SOLAB SL 152/10 com o objetivo de verificar a influência da temperatura sobre os voltamogramas e cronoamperogramas. Todas as medidas foram feitas de 25 a 55 ±1°C.

3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água deionizada obtida por um sistema Milli-Q Millipore. Utilizou-se hidróxido de sódio P.A ISO FAR (99%) para soluções de eletrólito suporte. Preparou-se 1L de solução estoque de NaOH 0,5 mol/L. Para as soluções de eletrodepósitos foram usados RuCl₆.6H₂O e PtCl₆.6H₂O (Aldrich). O analito empregado foi Etileno glicol P.A ISO FAR (99,5%).

3.3 Métodos de normalização

O método eletroquímico empregado para determinar a área do eletrodo liso de Pt é baseia-se na determinação da carga necessária para remover uma monocamada de hidrogênio adsorvido, isto é feito quando se integra a corrente na verificação catódica ou anódica da região de adsorção de hidrogênio/dessorção (SPINACÉ, Estevam; LINARDI, Marcelo; NETO, Almir, 2005). Neste caso o valor de carga proposto para o hidrogênio é 210 µC.cm⁻². Para os eletrodepósitos, o cálculo da área ativa baseou-se no método de normalização por adsorção de CO (Silva, L. S. R. *et al*, 2015). Neste método, os sítios de Pt são saturados com CO e uma voltametria cíclica de 0,05 a 0,8 V é feita com aplicação de um potencial de 5mVs⁻¹ para remoção total da monocamada de CO.

A corrente de oxidação de CO obtida foi integrada e o cálculo da área real foi feito considerando que para oxidar uma monocamada de CO em 1,0 cm² precisa-se de uma carga de 0,420 mC. Esta carga está baseada na suposição de que cada molécula de CO está adsorvida em forma linear e ocupa um sítio ativo no catalisador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltamograma da Pt em meio alcalino

Na Figura 2 é apresentado o voltamograma da Pt a $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ M}$ de NaOH. A voltametria cíclica foi realizada no intervalo de potencial entre $0,05 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$. Na região entre $0,05$ e $0,4 \text{ V}$ os picos caracterizam a adsorção e dessorção do hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina que ocorrem na proporção de 1:1, isto é, um átomo de hidrogênio adsorve sobre um átomo de platina. Dessa forma, foi possível calcular a área do eletrodo a partir da estimativa destes picos.

Entre $0,4$ e $0,7 \text{ V}$, na varredura anódica, o eletrodo indica características de idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica de corrente é constante em função do potencial aplicado.

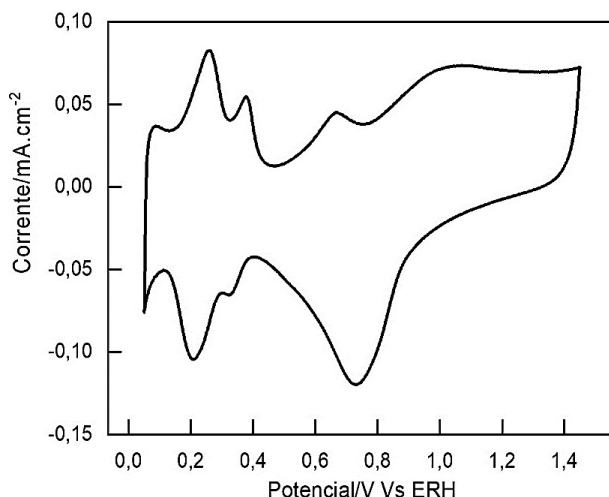


Figura 2. Voltamograma Cíclico obtido para um eletrodo de Platina Policristalina em meio de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Temperatura ambiente.

Entre $0,8$ e $1,5 \text{ V vs ERH}$ ocorre oxidação da platina, seguido da dissociação de água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo, o que pode ser observado com o primeiro pico que aparece em $0,8 \text{ V}$. No sentido reverso tem-se a redução total da platina em torno de $0,7 \text{ V}$.

4.2 Influência da temperatura na eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Pt

Na figura 3 são apresentados os resultados obtidos para as varreduras lineares (fig.3 (a)) e para medidas de estabilidade de corrente (fig. 3(b)) para oxidação de EG ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. Neste último caso, o experimento foi realizado realizando um salto de potencial de $0,05 \text{ V}$ para $0,6 \text{ V}$ durante o tempo de 900 s .

Na fig. 3 (a) podemos observar um efeito positivo com o aumento da temperatura, o início da oxidação do EG é deslocado para potenciais menos anódicos quando comparado com o resultado obtido a temperatura ambiente atingindo um máximo ao redor de $0,80 \text{ V}$. Basicamente a oxidação de espécies orgânicas na superfície de eletrodos de Pt está associada a formação de espécies oxigenadas nos sítios catalíticos a potenciais anódicos. Essas espécies são oriundas da dissociação de moléculas de água e proporcionam a oxidação de adsorbatos. No entanto, em meio alcalino já existe uma grande quantidade de OH^- em solução que podem se adsorver nos sítios catalíticos.

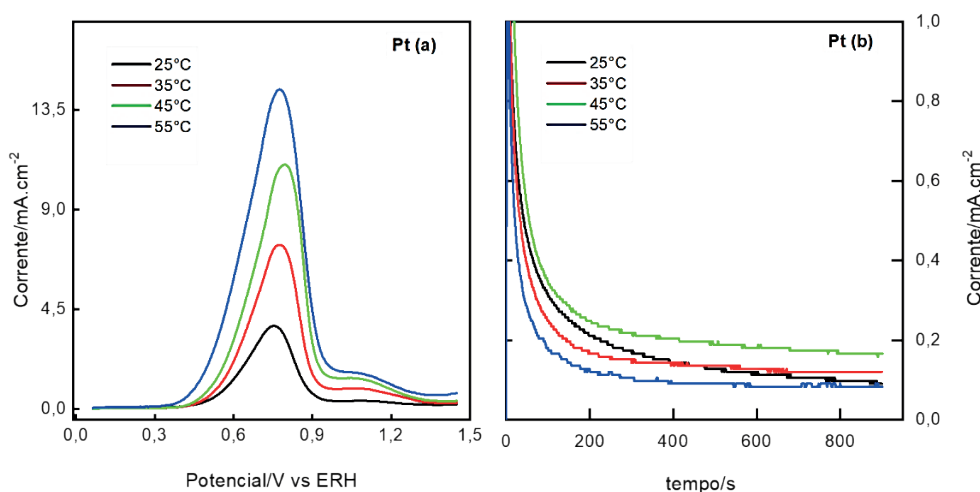


Figura 3. (a) Voltamogramas Cíclicos obtidos para um eletrodo liso de Platina Policristalina em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. $E = 0,60 \text{ V}$. $t = 900 \text{ s}$.

Por outro lado, na fig. 3 (b) é observado um efeito positivo até uma temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, acima desta ocorre uma brusca queda na corrente. Conforme a literatura (ALMEIDA, Gro *et al.*, 2015) a oxidação de álcoois de pequena cadeia é difícil de ocorrer a baixas temperaturas, o que sinaliza um forte indicativo para que o aumento da corrente seja diretamente proporcional ao aumento da temperatura no sistema. Em todas as temperaturas o decaimento de corrente ocorre até em torno de 300 s , ficando estável a partir dos 500 s até o tempo máximo de 900 s . Os decaimentos dos valores de corrente estão associados à

cinética da reação de oxidação do EG bem como a adsorção de intermediários de reação que por ventura bloqueiam os sítios catalíticos de Pt.

A partir dos valores de corrente fornecidos pelas medidas cronoamperométricas, foi possível calcular por meio da equação de Arrhenius a energia de ativação (E_a), obtendo-se um valor de 24,29 KJ mol⁻¹ muito baixa se comparada aos valores obtidos para metanol (Zignani, S. C *et al.*, 2016; ZHOU Wenchang; YAN, Ruiwen, ZHOU, Sijie, 2023). Podemos inferir, portanto, que os resultados mostram que a elevação da temperatura contribui significativamente para o aumento da carga de formação de espécies oxigenadas que favorecem até certo ponto a cinética reacional da oxidação do etileno glicol.

4.3 A eletrooxidação do etileno glicol em eletrodeposição de PtRu

Na figura 4 são apresentadas as varreduras lineares de potencial (Fig. 4 (a)) bem como curvas de corrente versus tempo (Fig.4 (b)) para a oxidação de EG sobre um eletrodo de PtRu (77:23) a diferentes temperaturas em meio alcalino. Assim como na Pt observamos na Fig. 4 (a) um deslocamento do início da oxidação para potenciais menos anódicos com a temperatura. Além disso, na região de baixos potenciais (0,05V-0,30 V) ocorre uma diminuição da área da região de hidrogênio.

Na fig. 4 (b) as curvas cronoamperométricas mostram uma boa estabilidade na corrente bem como um aumento significativo em seus valores. Comparando os resultados obtidos com a Pt (Fig. 2 (b)) a temperatura ambiente a altas temperaturas, veremos que valores são seis vezes maiores para o eletrodo de PtRu a temperatura ambiente e cerca de 20 vezes maior para altas temperaturas. Nesta situação a energia de ativação encontrada foi da ordem de 32 kJ mol⁻¹.

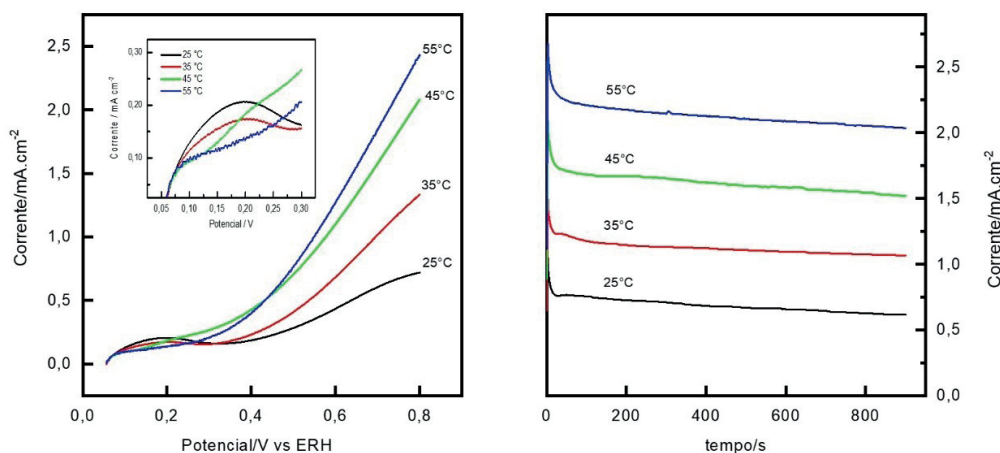


Figura 4. (a) Varreduras Lineares obtidas para um eletrodo de PtRu (77:23) em NaOH (0,5 mol L⁻¹) + EG (0,5mol L⁻¹) a 0,05 V s⁻¹ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,5 mol L⁻¹) + NaOH (0,5 mol L⁻¹) a diferentes temperaturas. E = 0,60 V. t = 900 s.

Já é sabido em estudos de eletrocatalise que o efeito promotor do rutênio pode ser explicado pelo chamado mecanismo bifuncional (WATANABE, M.; MOTOO, S., 1975; LI, Weicong *et. al.*, 2023) neste caso os resíduos orgânicos oriundos da dissociação do álcool se adsorveriam sobre os sítios de Pt e os sítios de Ru seriam responsáveis pela dissociação de moléculas de água formando Ru(OH) para produzir a oxidação dos resíduos. No caso do CO adsorvido teríamos a equação 1.



No entanto outros fatores podem também estar associados a melhora no efeito catalítico além do efeito bifuncional (KOPER, M. T. M 1999; VILLULAS, Hebe *et.al.*, 2004). Estudando a oxidação de metanol sobre eletrodos de PtRu, Krausa e Vielstich (1994) observaram que a adsorção do metanol sobre este tipo de liga era deslocada para potenciais abaixo dos observados para um eletrodo de Pt pura. Além disso, os autores tentaram oxidar metanol sobre um eletrodo de Ru puro, mas não observaram nenhum efeito catalítico. Os autores propuseram então que a combinação de sítios vizinhos de Pt e Ru favoreceria a formação de adsorbatos.

Outro efeito que o Ru pode causar junto com a Pt foi proposto por Mc Breen e Mukerjee (1995). Os autores do estudo se basearam em resultados obtidos por absorção de raio-x *in situ*. Segundo eles o hidrogênio funcionaria como um “escudo” bloqueando a superfície dos sítios de Pt onde ocorre a oxidação do álcool. A presença de átomos de Ru diminuiria a energia de ligação do hidrogênio sobre os sítios de platina. Esse enfraquecimento favoreceria seu deslocamento pelas moléculas do álcool facilitando assim a formação de adsorbatos a potenciais abaixo dos observados para a Pt pura (ABDULLAH, Norulsamani *et. al.*, 2023).

5. CONCLUSÃO

O rutênio quando combinado com Pt aumenta a atividade catalítica da mesma. O aumento na atividade catalítica é atribuído ao “mecanismo bifuncional” e ao efeito eletrônico. Para o eletrodo bimetalico de PtRu o aumento da temperatura contribui significativamente para que a corrente também aumente e a proporção de Ru no eletrodo afeta diretamente a atividade catalítica do eletrodo. Obteve-se para o eletrodo PtRu (77:23) energia de ativação com valor de 24,29 KJ mol⁻¹. As correntes obtidas para a oxidação do EG em meio alcalino no eletrodo bimetalico de PtRu mostraram-se estáveis e promissoras até 55°C, quando comparadas as respostas obtidas para Pt pura, que apresentou, à temperatura de 55°C, queda no valor de corrente, sinalizando a adsorção de intermediários de reação que por ventura bloqueiam os sítios catalíticos.

REFERÊNCIAS

CHOJAK, Halseid M.; Z. JUSYS; R.J. Behm. **Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study.** Journal Electroanalytical Chemistry, v. 644, p.103-109, jun. 2010.

SITTA, Elton; BATISTA, Bruno C.; VARELA, Hamilton. **O impacto do cátion alcalino no mecanismo de eletro-oxidação do etilenoglicol em Pt.** Chemical Communications. v. 47, n. 13, pág. 3775-3777, 2011.

DE LIMA, R. B.; Camara, G. A.; Iwasita, T. **The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry (Cessou em 1992. Cont. ISSN 1572-6657 Journal of Electroanalytical Chemistry), Holanda, v. 585, p. 128-131, 2005

GOMES, Walber dos Santos; SILVA, Uriel Lean Valente; DE SOUZA, José Pio lúdice. **Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido.** Quím. Nova, v. 36, n. 4, p. 507-512, 2013.

FREITAS, Fernanda Gabriel de. **Catalisadores nanoestruturados contendo ligas de ‘Pt’e’Ti” O IND. 2º para a oxidação eletroquímica de etanol.** 2014.

OCHAL, Piotr et al. **CO stripping as an electrochemical tool for characterization of RuPt core-shell catalysts.** Journal of electroanalytical chemistry, v. 655, n. 2, p. 140-146, 2011.

VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; Bulhões,

L. O.S. **Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method.** v. 49, p.3909 -3916, 2004.

CHEN, Wei-Chung; LI, Pei-Yun; CHOU, Chih-Hong; CHANG, Jen-Lin; ZEN, Jyh-Myng. **A nonenzymatic approach for selective and sensitive determination of glycerol in biodiesel based on a PtRu-modified screen-printed edge band ultramicroelectrode.** Electrochimica Acta, v. 153, p. 295–299, jan. 2015.

WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; Quím. Nova, vol. 28, nº 6, 1066-1075, 2005.

DE LIMA, R. B.; IWASITA, T.; VIELSTCH, W. **On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation.** Electrochimica Acta, Holanda, v. 49, p. 85-91, 2003.

FIGUEIREDO, Marta C.; SORSA, Olli; Aran-Ais, Rosa M.; et al. **Trimetallic catalyst based on modified by PtRu irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells.** Journal of Catalysis, v. 329, p. 69-77, 2015.

VIDAKOVIĆ, Tanja; CHRISTOV, Mihai; SUNDMACHER, Kai. **The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization.** Electrochimica Acta, v. 52, n. 18, p. 5606-5613, 2007.

EI SAWY, Ehab N.; KHAN, M. Akhtar; Pickup, Peter G. **Factors affecting the spontaneous adsorption of Bi(III) onto Pt and PtRu nanoparticles.** Applied Surface Science, v. 364, p. 308-314, 2016.

SILVA, Marcelo Rodrigues da; ÂNGELO, Antonio Carlos Dias; ANTONIA, Luiz Henrique Dall. **Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletrooxidação de álcoois em meio alcalino.** Quím. Nova, vol.33, no.10, 2010

CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A. **The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base – an in situ FTIR study.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v.260, p.347-359, 1989.

- ALMEIDA, Gro et al. **Efeito da variação da composição dos nanofios Pt- Ru/C na oxidação eletroquímica de metanol**. Blucher Chemical Engineering proceedings, v. 1, n. 2, p. 13636-13643, 2015.
- ZIGNANI, S. C.; Baglio, V.; SEBASTIAN, D.; et al. **Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electrocatalysts using metal-oxide additives**. Electrochimica Acta, v.91, p. 183-191, 2016.
- WENCHANG Zhou, RUIWEN Yan, Sijie Zhou. **Synthesis of highly efficient Cu-PtRu ternary metal catalyst for methanol oxidation**. Surfaces and Interfaces, Volume 40, 2023.
- WATANABE, M.; MOTOO, S. **Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 60, p. 267-273, 1975.
- KOPER, M. T. M.; LUKKIEN, J. J.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A. **lattice gas model for CO electronoxidation on Pt-Ru bimetallic surfaces**. J. Phys. Chem, v. 103, p. 5522 – 5529, 1999.
- KRAUSA, M.; Viesltich, W. **Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 379, p. 307-314, 1994.
- MC BREEN, J.; Mukerjee, S. **In-situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst**. Journal of the Electrochemical Society, v. 142, p. 3399- 3404, 1995.
- GERASIMOVA, Ekaterina V.; KLEINIKOVA, Sofia A.; TALAGAEVA, Nataliia V.; GOR'KOV, Konstantin V.; LEVCHENKO, Maria G.; ZOLOTUKHINA, Ekaterina V. **New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects**. International Journal of Hydrogen Energy, 2023.
- LI, Weicong *et. al.* **Ternary PtPdCo mesoporous nanospheres with superior electrocatalytic performance towards methanol oxidation reaction**. Journal of Alloys and Compounds, Volume 933, 2023.
- ABDULLAH, Norulsamani *et.al.* **Enhancing methanol oxidation reaction with platinum–ruthenium embedded MXene: Synthesis, characterization, and electrochemical properties**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 180, 2023.
- KUNITOMO, Hikari; ISHITOBI, Hirokazu; NAKAGAWA, Nobuyoshi. **Optimized CeO₂ content of the carbon nanofiber support of PtRu catalyst for direct methanol fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 297, p. 400-407, 2015.
- ZHAO, Lianming; WANG, Shengping; DING, Qiuyue; et al. **The Oxidation of Methanol on PtRu (111). A Periodic Density Functional Theory Investigation**. Journal of Physical Chemistry C, v.119, p. 20389-20400, 2015.
- SITTA, Elton Fabiano. **Dinâmica oscilatória na eletrooxidação de etileno glicol**. 2007. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos.
- SPINACÉ, Estevam V.; LINARDI, Marcelo; NETO, Almir Oliveira. **Co- catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts**. Electrochemistry Communications, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
- SILVA, L. S. R. et al. **Nanopartículas casca-núcleo e liga de PtPb/C: estudo comparativo da atividade eletrocatalítica para reação de oxidação de etanol**. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2, p. 13848-13855, 2015.