

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da eletro-oxidação de álcoois em catalisadores do
tipo PtSnNiTi para aplicação em células a combustível**

Cristiano Carrareto Caliman

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2013**

Cristiano Carrareto Caliman

Estudo da eletro-oxidação de álcoois em catalisadores do tipo PtSnNiTi para aplicação em células a combustível

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

**VITÓRIA
2013**

Estudo da eletro-oxidação de álcoois em catalisadores do tipo PtSnNiTi para aplicação em células a combustível

Cristiano Carrareto Caliman

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 06/03/2013 por:

Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Flavio Colmati Junior
Universidade Federal de Goiás

Prof.^a Dr.^a Priscilla Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2013

Aos meus pais Hildo e Luzia Caliman e a toda minha família, pelo imensurável apoio, incentivo e por serem minha fortaleza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser a constante de minha vida.

Aos meus pais e toda minha família, pelo carinho e todo apoio em minha formação, dando-me o suporte físico e emocional necessário.

Ao Professor Dr. Josimar Ribeiro pela orientação e amizade, contribuindo para minha formação científica e pessoal.

Aos meus amigos e companheiros de república Clebson e Flávio pela parceria e por terem acompanhado de perto este e muitos outros projetos de minha vida.

A todos os meus amigos que, estando próximos ou distantes, sempre se fazem presentes em minha vida, contribuindo para meu constante desenvolvimento.

Ao Labpetro – UFES, Laboratório de Ultraestrutura Celular – UFES, Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise – USP Ribeirão Preto e Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos – UFES pelas análises realizadas.

A todos os professores do Departamento de Química – UFES que me acompanharam de perto, em especial Prof.^a Dr.^a Geiza Esperandio de Oliveira e Prof. Agostinho Lelis Teixeira, pelos conselhos e amizade.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

“Ninguém é suficientemente perfeito que não possa aprender com o outro; e ninguém é totalmente destituído de valores que não possa ensinar algo ao seu próximo.”

(São Francisco de Assis)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta da energia primária no Brasil em 2011.	18
Figura 2. Projeção da demanda energética mundial e suprimento de combustíveis fósseis.	19
Figura 3. Rotas tecnológicas para produção do bioetanol.....	21
Figura 4. Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	22
Figura 5. Esquema de Célula a Combustível individual.	24
Figura 6. Estrutura plana de um monômero do Nafion.....	28
Figura 7. Diferentes tipos de adsorção molecular M-CO. (I) – linear, (II) – ponte dupla, (III) – ponte tripla e (IV) – ponte quádrupla.....	30
Figura 8. Caminhos reacionais propostos para a eletro-oxidação do etanol em superfície de Platina em eletrólitos ácidos.	30
Figura 9. Mecanismo bifuncional para eletro-oxidação do etanol.....	32
Figura 10. Estrutura plana do glicerol.....	34
Figura 11. Mecanismo de eletro-oxidação do glicerol.....	35
Figura 12. Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximo, E_{max} , e mínimo, E_{min}	42
Figura 13. Voltamograma cíclico para um sistema reversível.....	44
Figura 14. Voltamograma Cíclico para um sistema irreversível.....	45
Figura 15. Voltamograma Cíclico para Platina metálica em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido sulfúrico, velocidade de varredura de 100 mV/s e temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$	46
Figura 16. Voltamograma Cíclico para Platina depositada em Carbono Vulcan XC-72 em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido sulfúrico, velocidade de varredura de 50 mV/s e temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$	47
Figura 17. Representação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão.....	49
Figura 18. A produção de raios X a nível atômico.	50
Figura 19. Níveis atômicos de energia e emissões de radiação referentes a cada transição.....	50
Figura 20. Reflexão de raios X em fase para diferentes planos cristalinos.	51

Figura 21. Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas.....	52
Figura 22. Representação esquemática da formação do complexo metal-ácido cítrico e do precursor polimérico.	56
Figura 23. Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores preparados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos. a) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ /C, b) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ /C, c) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ /C d) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅ /C and e) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ /C.	65
Figura 24. Imagens de MET dos diferentes eletrocatalisadores: A) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ , B) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ , C) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ , D) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ e E) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅	68
Figura 25. Histogramas com a distribuição dos tamanhos de partícula dos diferentes eletrocatalisadores: A) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ , B) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ , C) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ , D) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ e E) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅	69
Figura 26. Voltamogramas cíclicos em H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ para os diferentes eletrocatalisadores: a) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ /C, b) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ /C, c) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ /C d) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ /C, e) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅ /C e f) Pt/C. Velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹	71
Figura 27. Voltamogramas cíclicos em H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ para os diferentes eletrocatalisadores: a) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ /C, b) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ /C, c) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ /C d) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ /C, e) Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅ /C e f) Pt ₉₀ Sn ₁₀ /C. Velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹	71
Figura 28. Voltamogramas cíclicos em Etanol 1,0 molL ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ para os diferentes eletrocatalisadores: a) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ , b) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ , c) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅ d) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ e e) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅	73
Figura 29. Cronoamperogramas em etanol 1,0 molL ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ com potencial fixo de 0,4 V vs. Ag/AgCl, para os diferentes eletrocatalisadores: a) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅ , b) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ , c) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ d) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ , e) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ e f) C/Pt.	75
Figura 30. Cronoamperogramas em etanol 1,0 molL ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ com potencial fixo de 0,4 V vs. Ag/AgCl, para os diferentes eletrocatalisadores: a) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅ , b) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀ , c) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅ d) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀ , e) C/Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅ e f) C/Pt ₉₀ Sn ₁₀	76

Figura 31. Testes de célula a combustível de etanol, operando a 85°C, concentração de etanol de 1,0 molL⁻¹, fluxo de combustível de 4 mL/min e carga de Platina no ânodo de 1,0 mg/cm², para os diferentes catalisadores: A) Pt50Sn20Ni5Ti25, B) Pt50Sn20Ni10Ti20, C)Pt50Sn20Ni15Ti15, D) Pt50Sn20Ni20Ti10, e E) Pt50Sn20Ni25Ti5.78

Figura 32. Curvas de Potência versus densidade de corrente para os catalisadores sintetizados pelo método DPP.....79

Figura 33. Voltamogramas cíclicos em glicerol 1,0 molL⁻¹ + H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ para: a) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, b) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, c) C/Pt50Sn20Ni10Ti20 d) C/Pt50Sn20Ni15Ti15 e e) C/Pt50Sn20Ni5Ti25.80

Figura 34. Cronoamperometria dos diferentes catalisadores em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) na presença de glicerol 1,0 mol L⁻¹ a 400 mV vs. Ag/AgCl (KCl sat.). a) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, b) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, c) C/Pt50Sn20Ni10Ti20 d) C/Pt50Sn20Ni15Ti15, e) C/Pt50Sn20Ni25Ti5 e f) C/Pt.82

Figura 35. Cronoamperometria dos diferentes catalisadores em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) na presença de glicerol 1,0 mol L⁻¹ a 400 mV vs. Ag/AgCl (KCl sat.). a) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, b) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, c) C/Pt50Sn20Ni10Ti20 d) C/Pt50Sn20Ni15Ti15, e) C/Pt50Sn20Ni25Ti5 e f) C/Pt90Sn10.....83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferenças básicas entre os tipos de células.	27
Tabela 2. Resultados de EDX e DRX para os diferentes catalisadores de PtSnNiTi/C sintetizados pelo método DPP.	64
Tabela 3. Densidades de Carga obtidas por integração da região de dessorção de Hidrogênio.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GC – Cromatografia Gasosa;
AFC – Célula a Combustível Alcalina;
MCFC – Célula a Combustível de Carbonato Fundido;
DAFC – Célula a Combustível Direta de Álcool;
DEFC – Célula a Combustível Direta de Etanol;
DGFC – Célula a Combustível Direta de Glicerol;
DMFC – Célula a Combustível Direta de Metanol;
PEFC – Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico;
SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido;
HPLC – High Performance Liquid Chromatography;
CA – Cronoamperometria;
DRX – Difração de Raios X;
ERH – Eletrodo de Referência de Hidrogênio;
EDX – Energia Dispersiva de Raios X;
XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy;
DEMS – Differential Electrochemical Mass Spectroscopy;
EG – Etilenoglicol;
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;
HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
ICP-AES – Inductively Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectroscopy;
PAni – Polianilina;
PVP – Polivinilpirrolidona;
VC – Voltametria Cíclica;

LISTA DE SÍMBOLOS

- S – Alargamento de linha do aparelho;
- Θ_{β} – Ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico;
- Θ – Ângulo de incidência da radiação;
- C_d – Capacitância da dupla camada elétrica;
- λ – Comprimento de onda;
- R – Constante da lei dos gases ideais;
- F – Constante de Faraday;
- k – Constante de velocidade;
- I_f – Corrente faradaica;
- I_c – Corrente capacitiva;
- d – Distância entre os planos atômicos;
- ε – Eficiência;
- $\varepsilon_{C_2H_5OH/O_2}^{cél}$ – Eficiência da célula a combustível de etanol;
- $\varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél}$ – Eficiência da célula a combustível de glicerol;
- ε_F – Eficiência faradaica;
- ε_E – Eficiência potencial;
- ε_{eq}^{rev} – Eficiência teórica;
- E_a – Energia de ativação;
- K – Fator forma;
- A – Fator pré-exponencial;
- x, y, z e w – Frações molares;
- β – Largura de pico à meia altura;
- m_{cat} – Massa de catalisador;
- m_{Pt} – Massa de platina;
- MM – Massa molecular;
- n – Número de elétrons;
- n_{exp} – Número de elétrons experimental;
- E_i – Potencial inicial;
- E_f – Potencial final;
- E_{max} – Potencial máximo;
- E_{min} – Potencial mínimo;

E° – Potencial padrão;

E°_{eq} – Potencial padrão de equilíbrio;

R_e – Resistência por queda ôhmica;

$\eta_{a,ativ}$ – Sobrepotencial de ativação anódico;

$\eta_{c,ativ}$ – Sobrepotencial de ativação catódico;

D – Tamanho aparente de cristalito;

T – Temperatura;

ΔH – Variação de entalpia;

ΔG – Variação de energia livre de Gibbs;

ΔE° - Variação de potencial padrão;

v – Velocidade de varredura;

RESUMO

Eletrocatalisadores do tipo C/PtSnNiTi foram preparados por decomposição térmica dos precursores poliméricos. As caracterizações físico-química e eletroquímica foram feitas por diferentes técnicas: Difração de raios X, Microscopia eletrônica de transmissão, Voltametria cíclica, Cronoamperometria, Teste de célula e Teste de energia de ativação. Os resultados de difração de raios X mostraram que os catalisadores são principalmente compostos por Platina cúbica de face centrada e com tamanhos de partícula variando de 1,8 a 8,3 nm. Nas análises de microscopia eletrônica de transmissão foram observados tamanhos médios de partícula entre 4 e 6 nm. Os eletrocatalisadores foram avaliados na presença e ausência de etanol e glicerol em ácido sulfúrico. Todos mostraram atividade na oxidação dos álcoois. Além disso, a composição $Pt_{50}Sn_{20}Ni_{25}Ti_5$ apresentou os melhores resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria na presença de glicerol e etanol. A maior densidade de potência obtida nos testes de célula foi de 20 mW/cm² para a composição $Pt_{50}Sn_{20}Ni_{25}Ti_5$. De modo geral, os dados de voltametria cíclica obtidos nesse estudo indicam que a adição de Ni e Ti em catalisadores PtSn aumenta a atividade catalítica destes frente a oxidação de álcoois.

Palavras-chave: Eletro-oxidação, Etanol, Glicerol, Catalisadores de Platina, Estanho, Níquel e Titânio.

ABSTRACT

Electrocatalysts of type C/PtSnNiTi were prepared by thermal decomposition of polymeric precursors. The physico-chemical and electrochemical characterization of the electrocatalysts was performed by different techniques: X-ray diffraction, transmission electron microscopy, cyclic voltammetry and chronoamperometry. The X-ray diffraction results showed that the electrocatalysts comprise mainly Pt metal with face-centered cubic crystal structure and particle sizes ranging from 1.8 to 8.3 nm. In transmission electron microscopy analysis the average particle sizes observed were between 4 and 6 nm. The electrocatalysts were evaluated in the absence and presence of ethanol and glycerol in sulfuric acid medium. All showed activity towards alcohols oxidation. Furthermore, the Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ electrocatalyst showed the best results of cyclic voltammetry and chronoamperometry in presence of glycerol and ethanol respectively. The greater potency density obtained in cell tests was 20 mW/cm² for the composition Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅. Cyclic voltammetry data obtained in this study indicate that the addition of Ni and Ti in PtSn electrocatalysts increases its electrocatalytic activity toward alcohols oxidation.

Keywords: Electro-oxidation, Ethanol, Glycerol, Pt, Sn, Ni and Ti based catalyst.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. O cenário energético mundial	18
1.1.2 Biocombustíveis	20
1.1.2.1 Bioetanol	20
1.1.2.2 Biodiesel	22
1.2 Células a Combustível	23
1.2.1 Eficiência	25
1.2.2 Tipos de Células	26
1.2.3 Aplicações	28
1.3 Eletro-oxidação de Álcoois	29
1.3.1 Eletro-oxidação do Etanol	29
1.3.2 Eletro-oxidação do Glicerol	34
1.4 Fundamentação Teórica	38
1.4.1 Termodinâmica	38
1.4.1.1 Eletro-oxidação do Etanol	38
1.4.1.2 Eletro-oxidação do Glicerol	40
1.4.2 Voltametria Cíclica	42
1.4.2.1 Voltametria cíclica em eletrodos planos	43
1.4.2.1.1 Sistemas Reversíveis	43
1.4.2.1.1 Sistemas Irreversíveis	44
1.4.2.2 Voltametria Cíclica de Platina em Ácido Sulfúrico	45
1.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
1.4.4 Difração de raios X	49
2. OBJETIVOS	53
2.1. Objetivos Gerais	53
2.2. Objetivos Específicos	53
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1 Reagentes	54
3.2 Procedimentos	54
3.2.1 Limpeza das Vidrarias	54
3.2.2 Limpeza do Carbono	55
3.2.3 Síntese das Resinas	55
3.2.3.1 Síntese das Resinas de Pt, Ni e Ti	55
3.2.4 Preparação dos Eletrocatalisadores	57
3.2.5 Testes de Voltametria Cíclica	57
3.2.6 Testes de Cronoamperometria	58
3.2.7 Testes de Célula	58
3.2.7.1 Preparação da Membrana de Nafion	58
3.2.7.2 Preparação do Cátodo e do Ânodo	59
3.2.7.3 Testes de Célula a Combustível a Etanol	60
3.2.8 Análises de Difração de Raios X	61

3.2.9 Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão	61
3.2.10 Análises de Energia Dispersiva de Raios X	62
3.3 Técnicas de caracterização e equipamentos	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Energia Dispersiva de Raios X e Difração de Raios X	64
4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	67
4.3 Voltametria Cíclica em meio ácido	70
4.4 Eletro-oxidação do Etanol	73
4.4.1 Voltametria Cíclica	73
4.4.2 Cronoamperometria	75
4.4.3 Testes de Célula	77
4.5 Eletro-oxidação do Glicerol	80
4.5.1 Voltametria Cíclica	80
4.5.1 Cronoamperometria	82
5. CONCLUSÃO	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

1.1. O cenário energético mundial

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo.¹ No Brasil, embora ainda não utilizadas de forma majoritária, as fontes renováveis de energia possuem representatividade significativa no quadro energético, como exposto na figura 1.²

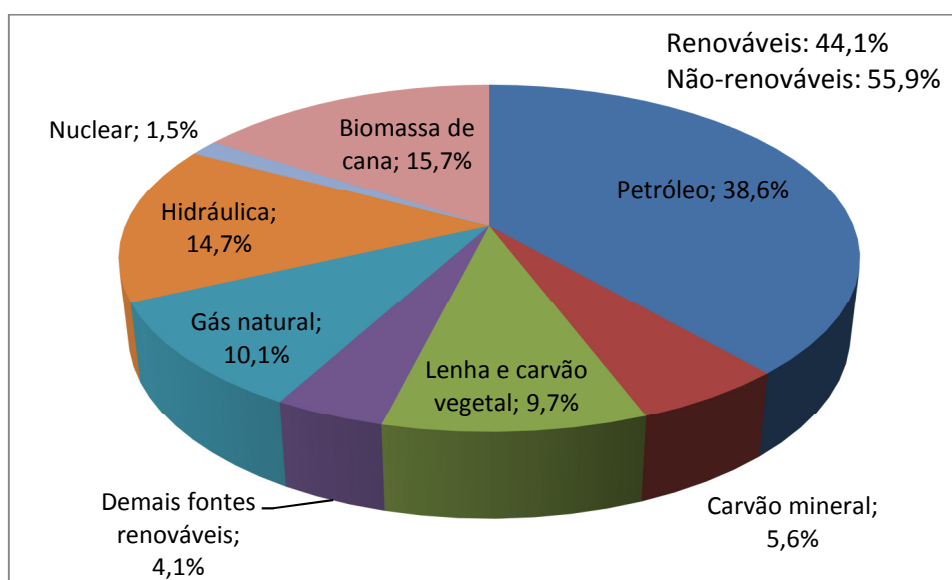


Figura 1. Oferta da energia primária no Brasil em 2011.²

Aliando os prejuízos ao meio ambiente, como poluição atmosférica e intensificação do aquecimento global, com a crescente demanda energética mundial, que acompanha o crescimento populacional, fica evidente a não sustentabilidade dos combustíveis fósseis em longo prazo, uma vez que a produção não acompanhará o aumento da demanda, como ilustrado na figura 2.

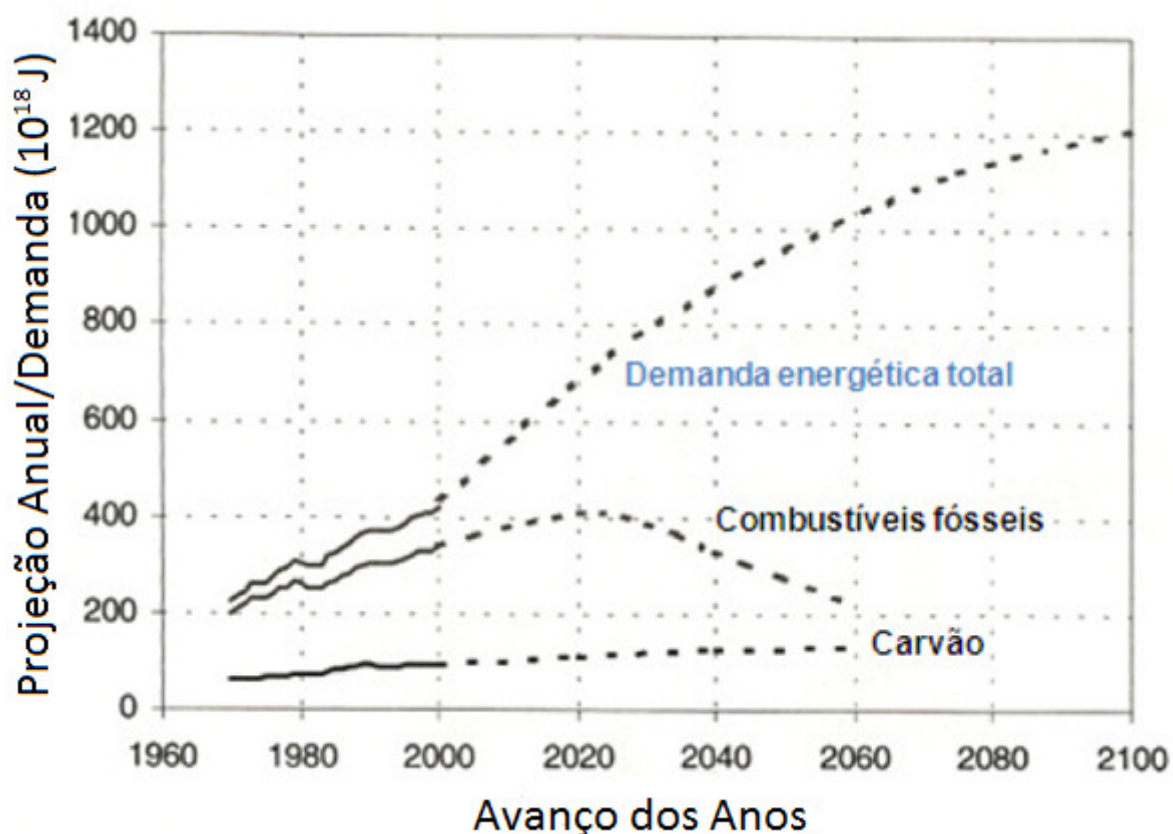


Figura 2. Projeção da demanda energética mundial e suprimento de combustíveis fósseis.³

Assim, visando garantir a sustentabilidade do desenvolvimento global, há uma preocupação cada vez maior na produção de vias energéticas alternativas e eficazes na manutenção da integridade ambiental. Nesse contexto, destacam-se as energias eólica, geotérmica, solar, de pequenas hidrelétricas e de biomassa.¹

A biomassa, fonte energética à qual pertencem os biocombustíveis, é uma das grandes promessas para médio e longo prazo. Estima-se que no fim do século 21 ela representará de 10 a 20% de toda a energia utilizada no mundo.¹

Os biocombustíveis, por sua vez, podem ser utilizados de diversas maneiras, como na conversão de energia química em energia elétrica em células a combustível.³

1.1.2 Biocombustíveis

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia.⁴

Relativamente ao impacto ambiental os combustíveis obtidos a partir de plantas reduzem a quantidade de dióxido de carbono emitido para atmosfera, pois as plantas absorvem carbono à medida que crescem, contrabalançando assim o carbono libertado quando o combustível é queimado. Pode-se afirmar que este carbono é neutro, ou seja, ao contrário do fóssil, é de origem renovável e sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera.⁵

A grande variedade de plantas como fonte de matéria-prima para os biocombustíveis é um ponto favorável para a sua produção. As plantas oleaginosas podem ser cultivadas em climas semi-áridos e não requerem nenhum investimento especial.⁵

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.⁴

1.1.2.1 Bioetanol

O etanol apresenta algumas diferenças importantes em relação aos combustíveis convencionais, derivados de petróleo. A principal delas é o elevado teor de oxigênio, que constitui cerca de 35% em massa do etanol. De modo geral, as características do etanol possibilitam uma combustão mais limpa e o melhor desempenho dos motores (ciclo Otto), o que contribui para reduzir as emissões poluidoras. Para o uso de etanol hidratado puro (com cerca de 5% de água), os motores devem ser adaptados, mas, para o emprego de misturas com teores até 10% de etanol, podem ser utilizados os motores convencionais a gasolina sem qualquer ajuste. Nos motores flexíveis, com grande penetração no mercado brasileiro, podem ser utilizadas misturas com qualquer teor de etanol.⁶

INTRODUÇÃO

O bioetanol é obtido por fermentação de biomassa, ou seja, por um processo biológico anaeróbico que converte os açúcares em álcool, utilizando majoritariamente leveduras, em que a maior parte delas pertencem à espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Os substratos são plantas com elevado teor de açúcar (cana de açúcar, etc.), ou com elevado teor de amido (milho, batatas, cereal) ou plantas celulósicas (madeira, palha). As plantas com elevado teor em açúcar são as mais interessantes porque a solução inicial pode ser gerada diretamente através de esmagamento mecânico, sendo depois fermentada e a água e o álcool produzidos separados por destilação.⁴

As principais rotas tecnológicas utilizadas na produção do bioetanol são apresentadas na figura 3.

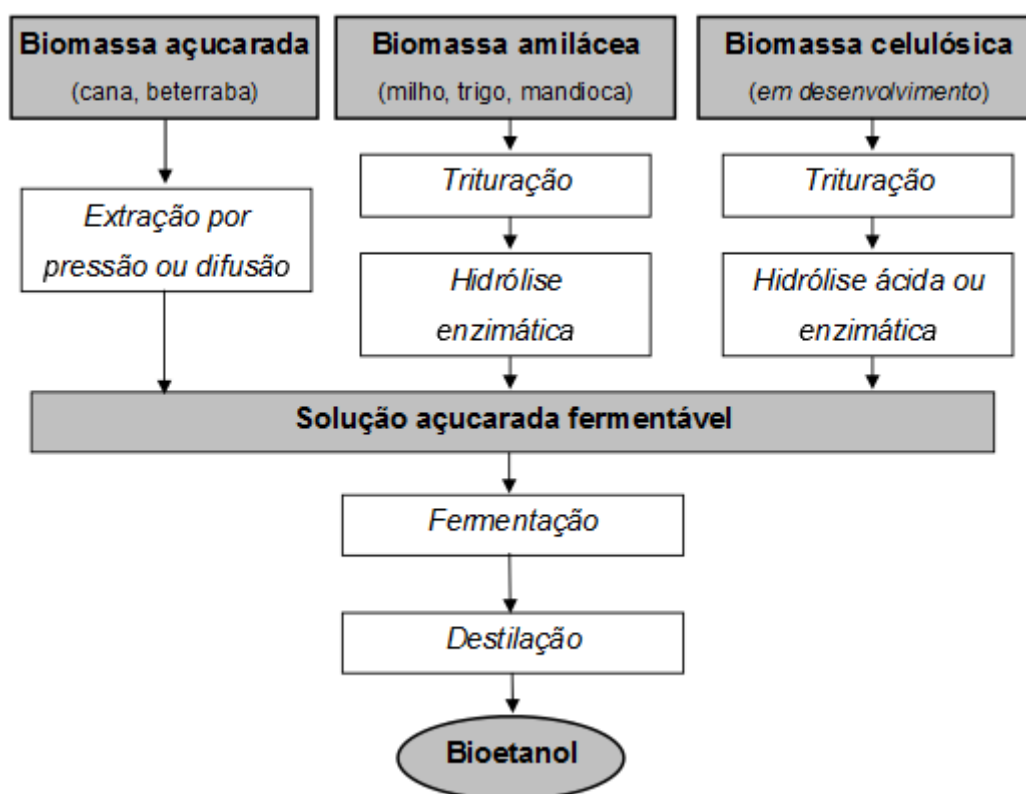


Figura 3. Rotas tecnológicas para produção do bioetanol.⁶

A utilização massiva de bioetanol como biocombustível começou no Brasil, o álcool etílico anidro foi adicionado à gasolina como oxigenante, tornando-se a mistura compulsória a partir de 1938. Em 1975, com o lançamento do Programa

INTRODUÇÃO

Nacional do Álcool (Proálcool), a percentagem de álcool anidro misturado à gasolina aumentou significativamente e o álcool etílico hidratado passou a ser utilizado em veículos cujos motores foram especialmente desenvolvidos para esse combustível. Desde o lançamento deste programa a produção de álcool no país aumentou de 700 milhões de litros, em 1975, para 15 bilhões de litros na colheita de 2004 / 2005.⁴

O Brasil, além de maior produtor e consumidor de etanol, é também o maior exportador mundial; este país lidera a produção mundial de cana-de-açúcar (principal matéria-prima do etanol).⁶

1.1.2.2 Biodiesel

Quimicamente, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivados de fontes lipídicas renováveis.⁷

O processo mais comum da produção de biodiesel, designado por transesterificação, faz-se através da reação de um óleo vegetal (óleo de soja, milho, girassol, etc.) ou gordura animal, com um álcool (etanol ou metanol), reação essa fomentada pela presença de um catalisador (que pode ser um ácido, uma base ou um enzima); como produtos dessa reação obtém-se o biodiesel e o glicerol (glicerina), de grande aproveitamento na indústria química, que são separados por gravidade, ou utilizando-se centrífugas para encurtar o tempo do processo.³ A reação de transesterificação pela qual se dá a formação do biodiesel e da glicerina está representada na figura 4.

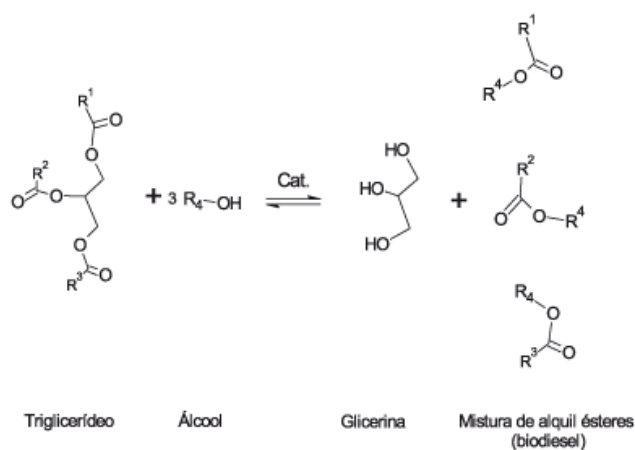


Figura 4. Reação de transesterificação de triglicerídeos.⁴

Em relação à quantidade de glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel ela está compreendida entre 5 e 10% do produto bruto.⁴

O Biodiesel pode ser usado em motores cíclicos de diesel automotivo (caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.), na sua forma pura ou misturada com diesel de petróleo, em diversas proporções, não sendo necessária nenhuma modificação nos motores.⁷

Sendo um produto extremamente miscível, mesmo não contendo petróleo, o biodiesel pode ser misturado ao diesel convencional em qualquer proporção, sem que isso gere qualquer tipo de prejuízo ou perda de desempenho do motor.⁷

Para identificar a proporção da mistura de biodiesel ao diesel de petróleo definiu-se uma nomenclatura que se baseia nas proporções do biodiesel e diesel, ou seja, por exemplo, quando se tem uma mistura de 2% de biodiesel e 98% de diesel, esta recebe o nome de B2; uma mistura com 5% de biodiesel e o resto de diesel de petróleo é chamada de B5 e quando o combustível é apenas biodiesel designa-se por B100.⁴

Por regulamentação da ANP (Agência Nacional de Petróleo), pela lei 11.097 de 2005, o diesel foi inicialmente comercializado como B2, passando para B3 em 2009 e B5 em 2010, a forma na qual o mesmo é comercializado atualmente⁴. Segundo a Associação dos produtores de biodiesel (Aprobio), a expectativa é de que o teor de biodiesel no diesel passe para 7% em 2013, 10% até 2016 e 20% até 2020, uma vez que há uma produção crescente do insumo no Brasil, que chegou a 2,7 bilhões de litros em 2011, com capacidade instalada no país de 6,9 bilhões de litros.⁸

1.2 Células a Combustível

As células a combustível são células galvânicas nas quais a energia de Gibbs de uma reação química é transformada em energia elétrica (por meio de um aproveitamento da corrente gerada).⁹ A reação na célula é uma verdadeira reação de combustão, na qual um combustível é oxidado e o oxigênio é reduzido.¹⁰

A estrutura básica de todas as células a combustível é semelhante: a célula unitária consiste em dois eletrodos porosos, cuja composição depende do tipo de

INTRODUÇÃO

célula, separados por um eletrólito e conectados por meio de um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxidante).⁹ A Figura 5 apresenta um esquema básico de célula comum que usa hidrogênio/oxigênio.

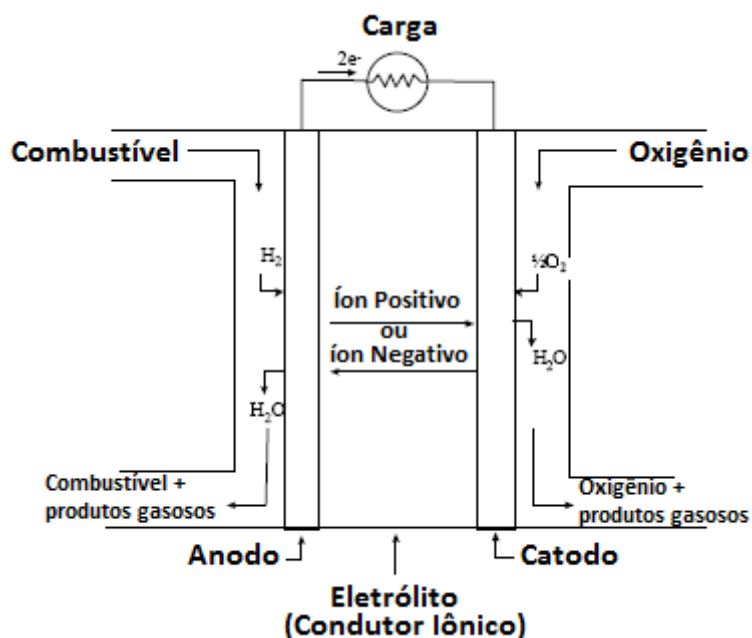


Figura 5. Esquema de Célula a Combustível individual¹¹.

O hidrogênio gasoso (o combustível) penetra através da estrutura porosa do anodo, dissolve-se no eletrólito e reage nos sítios ativos da superfície do eletrodo, liberando elétrons e formando prótons (H^+). Os elétrons liberados na oxidação do hidrogênio chegam ao catodo por meio do circuito externo e ali participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons formados no anodo são transportados ao catodo, onde reagem formando o produto da reação global desse tipo de célula a combustível, a água.⁹

As equações químicas que representam as reações desse processo em meio ácido podem ser visualizadas a seguir:



1.2.1 Eficiência

Na geração termoelétrica, um combustível é simplesmente queimado para produzir calor, que é usado para gerar o vapor que movimenta as turbinas e por sua vez aciona os geradores elétricos. A eficiência global da conversão de energia química em trabalho foi melhorada até alcançar valores próximos a 35%, mas não se esperam melhoras significativas nesse processo.⁹

A percentagem de eficiência teórica das turbinas a vapor e de dispositivos similares pode ser calculada pela expressão:

$$\varepsilon(\%) \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} 100\% \quad 1.4$$

em que T_1 e T_2 são, respectivamente, a temperatura da fonte quente e da fonte fria para uma máquina térmica e ε representa a eficiência de Carnot, ou seja, a eficiência máxima possível para tal sistema.

A energia total liberada numa reação química é igual à sua variação de entalpia (ΔH). No entanto, o trabalho útil máximo que pode ser obtido está determinado pela variação de energia livre de Gibbs (ΔG) da reação.¹⁰ Com isso, pode-se determinar a eficiência termodinâmica de conversão eletroquímica:

$$\varepsilon = \frac{\text{energia disponível para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad 1.5$$

Para a célula a combustível H_2/O_2 tomada como exemplo a 25 °C, e considerando a formação de água líquida, $\Delta H^0 = -286$ kJ/mol, tem-se:

$$\varepsilon(\%) = \frac{237 \text{ kJ/mol}}{286 \text{ kJ/mol}} 100\% = 83\% \quad 1.6$$

Nas situações práticas, quando circula corrente, a voltagem da célula a combustível é menor que o potencial de equilíbrio termodinâmico (1,23 V), resultando, portanto, em eficiências menores que as teóricas. Em condições práticas de operação, a voltagem da célula a combustível se aproxima de 0,7 V, o que se traduz em uma eficiência prática ao redor de 50%.⁹

1.2.2 Tipos de Células

As células são atualmente classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado. Os principais tipos são: Célula a combustível de eletrólito polimérico (PEFC), alcalina (AFC), de ácido fosfórico (FAFC), de carbonato fundido (MCFC) e de óxido sólido (SOFC).¹¹

De modo geral, a escolha do eletrólito dita o intervalo de temperatura de funcionamento da célula a combustível. A temperatura de funcionamento e a vida útil de uma célula a combustível ditam as propriedades físico-químicas e termomecânicas dos materiais utilizados nos componentes da célula (ou seja, eletrodos, eletrólitos, interconexão, coletor de corrente, etc.). Eletrólitos aquosos estão limitados a temperaturas de cerca de 200° C ou menos, devido à sua elevada pressão de vapor e rápida degradação a temperaturas mais elevadas.¹¹

A Tabela 1 apresenta de forma geral as principais características dos principais tipos de células.

INTRODUÇÃO

Tabela 1. Diferenças básicas entre os tipos de células.¹¹

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membranas poliméricas hidratadas de troca iônica	Hidróxido de potássio mobilizado ou imobilizado em matriz de amianto	Ácido fosfórico líquido imobilizado em SiC	Carbonato fundido líquido em LiAlO_2	Cerâmicas
Eletrodos	Carbono	Metais de transição	Carbono	Níquel e óxido de Níquel	Metal cerâmica
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material eletrodico	Material eletrodico
Conector	Carbono ou metal	Metal	Grafite	Aço inox ou Níquel	Níquel, cerâmica ou aço
Temperatura de operação	40 – 80 °C	65 – 220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Transportador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}

Paralelamente, algumas células são classificadas de acordo com o tipo de combustível utilizado, como as células diretas a metanol e etanol (DAFC). Na maioria das vezes, tais células são do tipo PEFC nas quais metanol (DMFC) ou outros álcoois como etanol (DEFC) e glicerol (DGFC) são usados diretamente, principalmente para aplicações portáteis.¹¹ Para tais células, o eletrólito comumente utilizado é uma membrana hidratada de Nafion®. Este, por sua vez, consiste em um fluoro-copolímero baseado em tetrafluoretileno sulfonado, com estrutura similar ao teflon, descoberto no fim dos anos 1960 por W. G. DuPont.¹² A figura 6 apresenta a estrutura monomérica do polímero de Nafion®.

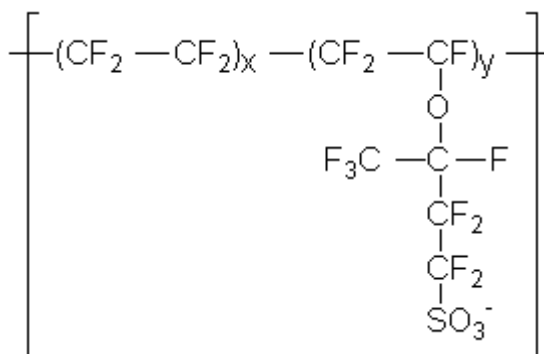


Figura 6. Estrutura plana de um monômero do Nafion.¹²

1.2.3 Aplicações

As células a combustível são aptas para aplicações estacionárias devido à elevada eficiência e à possibilidade de geração de energia em locais remotos, onde podem ser utilizados combustíveis renováveis gerados localmente, como, por exemplo, o etanol. Tanto as células que operam a baixas temperaturas quanto as que operam a temperaturas altas podem ser utilizadas em aplicações estacionárias.⁹

As células são atualmente usadas em centrais de produção de energia com potências reduzidas (menos de uma dezena de MW). Ficam colocadas perto dos equipamentos consumidores, podendo assim ser consideradas uma tecnologia de geração dita distribuída.¹³

As células a combustível possuem alta aplicabilidade, principalmente devido à sua alta eficiência e pela possibilidade de converter os combustíveis em produtos inertes ou que não afetem diretamente o meio ambiente. Elas foram, por exemplo, utilizadas no programa espacial norte-americano nos projetos do ônibus espacial, Apollo e Gemini, utilizando um gerador com potência de 1kW nesse último.⁹

Protótipos de automóveis que funcionam com células a combustível de eletrólito polimérico e hidrogênio têm sido demonstrados recentemente por várias empresas fabricantes na Europa, no Japão e nos Estados Unidos.⁹

1.3 Eletro-oxidação de Álcoois

1.3.1 Eletro-oxidação do Etanol

O etanol é um combustível alternativo atraente cuja produção mundial se aproxima de 40 bilhões de galões, 25 bilhões dos quais são utilizados para fins energéticos.¹⁴ Comparado com outros combustíveis, o etanol é um composto ecológico com alta densidade energética, de 8,3 kWh/kg sendo que para o metanol é de 6,4 kWh/kg.¹⁵

Quando o etanol é usado em células a combustível (DEFC), a reação desejada é a oxidação completa a CO_2 e água, promovendo uma transferência de 12 elétrons por molécula de etanol. No entanto, esse processo não acontece ou ocorre em fração muito pequena, fazendo com que muitos intermediários e produtos secundários fiquem adsorvidos durante o processo de oxidação do etanol.¹⁶

Os catalisadores baseados em Platina são conhecidos como os melhores para a adsorção dissociativa de pequenas moléculas orgânicas, incluindo o etanol.¹⁷ Embora a eletro-oxidação do etanol com catalisadores de Platina pura tenha sido amplamente investigada¹⁸⁻²², há a ocorrência de problemas, como a dificuldade na quebra da ligação C-C além da inibição dos sítios catalíticos pelo CO adsorvido.²²

A inibição catalítica do carbonil (CO) pode ser explicada pela natureza da ligação estabelecida entre a molécula de CO e a platina metálica. O carbonil adsorve quimicamente nos sítios catalíticos do metal, formando uma ligação relativamente estável, pouco vulnerável a grandes variações de temperatura superficial. Tal estabilidade é devida, principalmente, à sobreposição de um orbital σ preenchido do carbono com orbitais vazios de simetria apropriada da platina. Além disso, pode ocorrer também uma doação eletrônica por parte do metal, numa ligação entre orbitais p ou d preenchidos da platina com um orbital π^* (anti-ligante) do carbonil.²³

A ligação unidirecional M-CO, que se dá a partir do átomo de carbono, pode ocorrer de 4 formas diferentes para o sistema Cúbico de Face Centrada: linear, em ponte dupla, tripla ou quádrupla (raro). Tais tipos de ligação estão ilustrados na figura 7.

INTRODUÇÃO

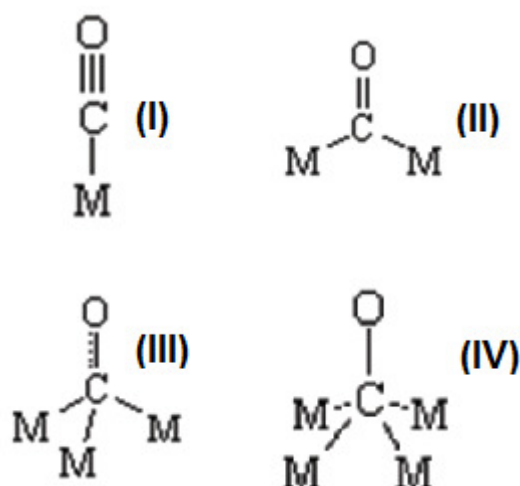


Figura 7. Diferentes tipos de adsorção molecular M-CO. (I) – linear, (II) – ponte dupla, (III) – ponte tripla e (IV) – ponte quádrupla.²³

Os tipos I e II ocorrem em todos os planos cristalográficos do sistema FCC, enquanto o tipo III ocorre somente no plano (111) e o tipo IV, quando ocorre, no plano (100). Tal adsorção química pode ocorrer tanto de forma molecular quanto dissociativa, porém esta última não ocorre quando o metal é a Platina.²³

A reação de oxidação do etanol (ROE) acontece, via de regra, por meio de mecanismos complexos e depende da natureza dos eletrocatalisadores^{24,25}. Kutz *et al.* (2011)²⁴ estudaram os caminhos da eletro-oxidação do etanol em Platina policristalina, em ácido sulfúrico e em ácido perclórico, por meio de espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências, testes eletroquímicos e marcação isotópica do etanol. O mecanismo proposto foi:

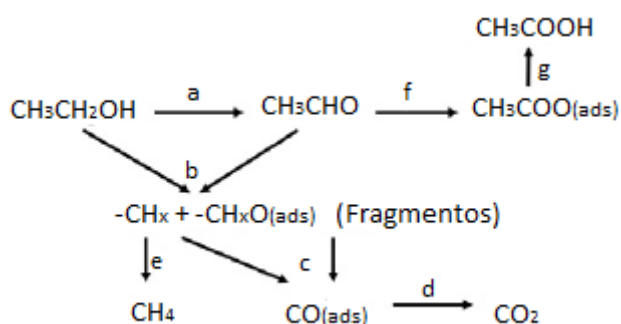


Figura 8. Caminhos reacionais propostos para a eletro-oxidação do etanol em superfície de Platina em eletrólitos ácidos.²⁴

INTRODUÇÃO

Na etapa a) ocorre desidrogenação do etanol e formação de acetaldeído. Na b), o etanol e o acetaldeído (paralelo a a) adsorvidos são rapidamente decompostos em fragmentos CH_x e CH_xO . Ambos fragmentos podem oxidar e gerar CO (etapa c) em baixos potenciais. Em potenciais acima de 0,4V vs. Ag/AgCl ocorre a etapa d). Porém nem todos os fragmentos com um carbono oxidam para CO e por conseguinte para CO_2 , podendo ocorrer a formação de metano (etapa e) em baixos potenciais. No caso comum de não haver a quebra da ligação C-C ocorre a oxidação do acetaldeído a acetato (etapa f) e posteriormente a difusão do mesmo na solução na forma de ácido acético (g).

A ROE, quando em alta concentração de álcool, conduz a uma alta formação de aldeído (promove transferência de 2 elétrons) e de ácido acético (4 elétrons) e rara formação de CO_2 (12 elétrons). Com isso, para promover uma maior eficiência da ROE, ou seja, aumentar a formação de CO_2 , é necessário aumentar a disponibilidade de oxigênio nos sítios ativos da Pt introduzindo outros metais em sua estrutura.²⁶

Zhou *et al.* (2004)²⁷ sintetizaram catalisadores baseados em Pt suportados em carbono ativado XC-72R por um método próprio: dispersão do carbono em água e etilenoglicol sob aquecimento e adição, gota a gota, das soluções dos sais de Pt e dos demais metais, a 130°C em pH 13 e, por fim, filtração, lavagem e secagem. As análises de difração de raios X (DRX) e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicaram que todos os catalisadores consistiam de partículas uniformes nanométricas e que o parâmetro de rede da Pt se torna mais curto com a adição de Ru e Pd e maior com a adição de Sn e W. De um ponto de vista prático, as análises de voltametria cíclica (VC) e os testes de célula (DEFC) mostraram que Sn, Ru, Pd e W melhoram a atividade de eletro-oxidação do etanol em catalisadores de Pt na seguinte ordem: $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C} > \text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C} > \text{Pt}_1\text{W}_1/\text{C} > \text{Pt}_1\text{Pd}_1/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$.

Song *et al.* (2005)¹⁶ prepararam catalisadores de Pt/C com Sn por meio de um processo modificado, no qual o Sn na forma de cloreto é reduzido em solução de pH igual a 13 já contendo partículas de Pt/C dispersas. Eles compararam o catalisador Pt/Sn sintetizado pelo processo modificado com o Pt/Sn oriundo do método de coprecipitação, no qual tanto Pt quanto Sn são reduzidos simultaneamente. Da mesma forma confrontaram os resultados dos catalisadores Pt/Sn com os do Pt/Ru comercial. A partir dos resultados de VC, testes de célula (DEFC) e pela curva de

INTRODUÇÃO

polarização do ânodo, verificaram que PtSn/C pode oxidar moléculas de etanol em extensão mais profunda que PtRu/C. Além disso, o PtSn/C sintetizado pelo método modificado apresentou menores densidades de corrente em VC e menor potência de célula em DEFC frente ao PtSn/C do método de coprecipitação provavelmente devido à baixa condutividade eletrônica desse e cobertura de parte dos sítios da Pt por SnO₂.

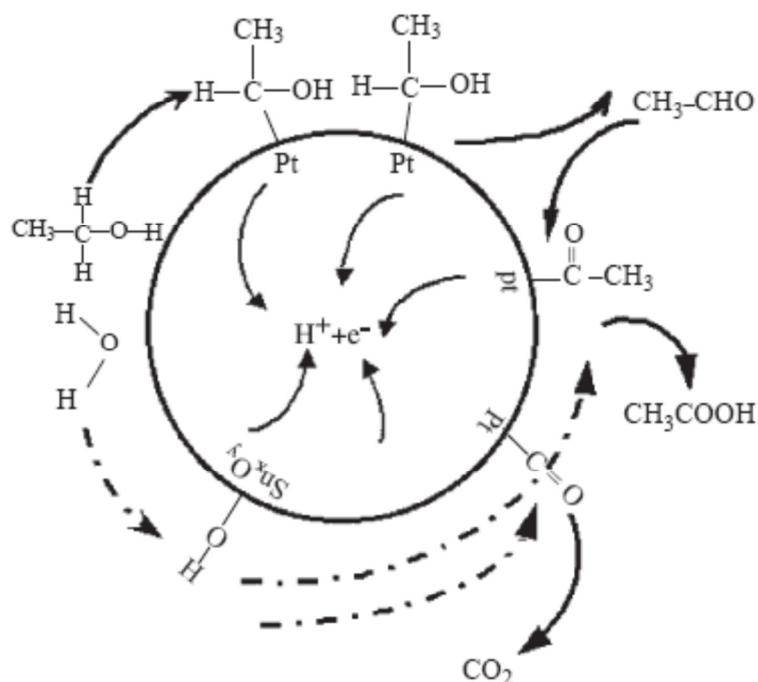


Figura 9. Mecanismo bifuncional para eletro-oxidação do etanol.¹⁶

Também no estudo de Song *et al.* (2005)¹⁶ foi proposto um mecanismo para eletro-oxidação do etanol que explica o papel desempenhado pelo Sn, mostrado na figura 9. Nele está ilustrado que a adsorção e decomposição do etanol e seus intermediários acontecem nos sítios da Pt, enquanto a adsorção dissociativa da água ocorre nos sítios do Sn para formar espécies OH adsorvidas na superfície. Estas auxiliam na oxidação dos intermediários da reação como Pt-CO-CH₃ para CH₃COOH e Pt-CO para CO₂.¹⁶

Purgato *et al.* (2009)²⁵ prepararam catalisadores Pt/Sn suportados em carbono Vulcan XC-72 pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos. Eles foram caracterizados por energia dispersiva de raios X (EDX) e DRX e as propriedades eletroquímicas foram examinadas por VC e cronoamperometria em meio ácido. Os resultados mostraram que a presença de Sn

INTRODUÇÃO

umenta significativamente a atividade da Pt para eletro-oxidação do etanol. A eletrólise do etanol a 0,55V vs. eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) permitiu identificar o acetaldeído e o ácido acético como produtos da reação principal por cromatografia líquida. CO₂ também foi identificado após seu aprisionamento em solução de NaOH indicando que ocorreu a clivagem da ligação C-C durante a reação. Além disso, a espectroscopia de reflectância de infra-vermelho in situ ajudou a investigar o mecanismo de eletro-oxidação do etanol através da identificação dos produtos da reação, bem como de espécies adsorvidas, como o CO.

Tem-se observado muitos trabalhos com o objetivo de promover a atividade catalítica da Platina pela introdução de um segundo metal em sua estrutura por diferentes metodologias de síntese, como por exemplo a síntese de catalisadores PtCo²⁸, PtMn²⁹, PtIr³⁰, PtTi³¹, PtRh³², PtRe³³, dentre muitos outros. Contudo, a composição mais estudada é a PtSn^{25,34}, uma vez que os sítios de Sn são preferenciais para adsorção de espécies oxigenadas, deixando os sítios da Pt livres para adsorção do álcool, além de o Sn ser um fornecedor de oxigênio durante a reação de eletro-oxidação, devido à formação de SnO₂.²⁷ Com isso, a fim de melhorar a atividade de tais catalisadores, tem-se estudado a introdução de outros metais na composição PtSn.^{14,26,34-37}

Spinacé *et al.* (2005)³⁵ prepararam catalisadores PtSn e PtSnNi com diferentes frações molares de cada metal pelo método de redução com álcool, usando etilenoglicol como solvente e agente redutor. Os catalisadores foram caracterizados por EDX, DRX, VC e cronoamperometria. Os resultados mostraram que os catalisadores PtSnNi obtiveram performance superior comparados aos de PtSn na faixa de potenciais de interesse para DEFC: 0,2-0,6V vs. ERH.

Bonesi *et al.* (2009)³⁴ também sintetizaram catalisadores PtSn e PtSnNi suportados por carbono porém empregando o método polioliol modificado, no qual polivinilpirrolidona (PVP) e etilenoglicol (EG) são utilizados. A caracterização físico-química foi feita por DRX, EDX e MET. A oxidação do etanol foi investigada depositando-se uma fina camada de catalisador sobre um filme de Nafion® na superfície do eletrodo. Os resultados mostraram que houve uma diminuição no potencial de início da onda de oxidação do etanol para os catalisadores PtSnNi em relação aos de PtSn. Além disso, foram traçadas curvas de Arrhenius para determinar as energias de ativação de cada catalisador frente a oxidação do etanol e

obteve-se menores energias para os catalisadores PtSnNi.

Almeida *et al.* (2011)¹⁴ avaliaram o efeito do Ni em catalisadores de Pt e PtSn suportados em carbono Vulcan XC-72. Eles sintetizaram diferentes composições de catalisadores PtNi, PtSn e PtSnNi pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos. As nanopartículas foram caracterizadas por DRX, MET e EDX. Pelas análises de DRX havia evidências que o Ni e o Sn estavam incorporados na estrutura da Platina. As investigações eletroquímicas foram feitas em meio ácido, na presença e ausência de etanol. Os resultados indicaram que a adição de Ni aos catalisadores de Pt e PtSn diminuiu o potencial de início de oxidação do etanol, aumentando a atividade catalítica, especialmente para a composição PtSnNi/C. A eletrólise do etanol a 0,4V vs. ERH permitiu a determinação de acetaldeído e ácido acético como produtos da reação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*). Devido à alta concentração de etanol empregada (1,0 molL⁻¹), não foi observada formação de CO₂.

1.3.2 Eletro-oxidação do glicerol

Devido à dificuldade na quebra da ligação carbono-carbono do etanol a baixas temperaturas, os principais produtos de sua reação de eletro-oxidação são acetaldeído e ácido acético, que por sua vez são de baixo valor agregado, levando a uma baixa eficiência faradaica (17 – 33% da energia teórica).³⁸ O uso de polióis como combustíveis pode ser uma boa alternativa pois possuem maiores pontos de ebulição e conseqüentemente menor volatilidade.³⁹

O glicerol é um triálcool que possui três grupos hidroxila ligados a três carbonos adjacentes, como pode ser observado na figura 10 que representa a estrutura planar da molécula de glicerol.

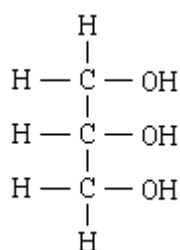


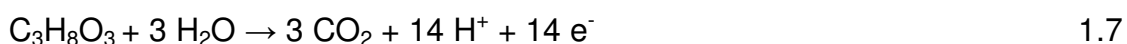
Figura 10. Estrutura plana do glicerol.

INTRODUÇÃO

Esse álcool pode ser cataliticamente oxidado, liberando energia, através da oxidação de suas três funções hidroxila. Teoricamente esta conversão é extremamente viável, pois o glicerol apresenta uma maior densidade de energia (6,68 kWh/L)⁴⁰ comparado a outros combustíveis comumente utilizados como o etanol (6,55 kWh/L) e o metanol (5,05 kWh/L).¹⁵

Aliando o fato de o glicerol poder ser obtido como subproduto da produção do biodiesel ao seu baixo custo (0,3 US\$/kg)³⁹, baixa toxicidade, alto ponto de ebulição e alta densidade energética teórica, tem-se que o glicerol é um álcool com grande potencial de aplicação em células a combustível.

A reação química de oxidação completa do glicerol libera 14 elétrons, como pode ser visualizado na equação 1.7 que representa tal reação.



Porém, ela se dá principalmente por vias paralelas, formando produtos oxigenados com 3 carbonos de alto valor agregado como ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico e ácido glicólico³⁸. Além das características citadas anteriormente, esta é outra razão para o grande interesse no uso do glicerol em DAFC.

Simões *et al.* (2010)³⁸ realizaram um estudo para avaliar os mecanismos de oxidação do glicerol por eletrólise. Verificaram que os produtos formados e suas respectivas concentrações dependiam dos catalisadores utilizados, como mostrado na figura 11.

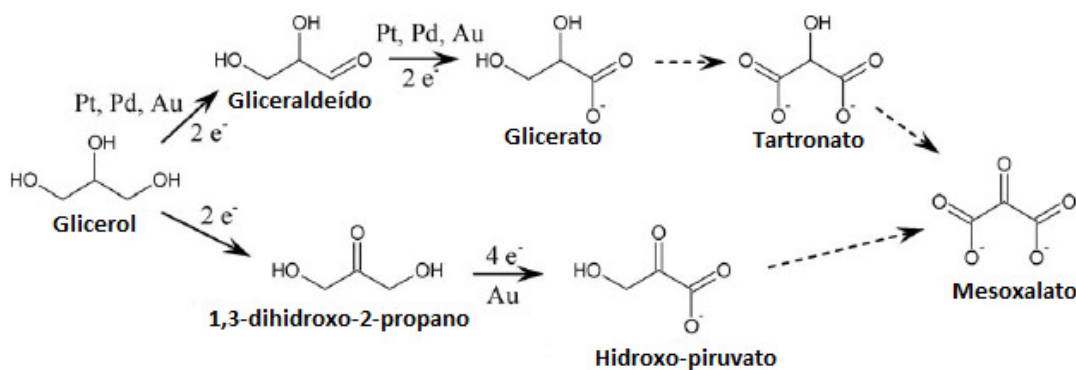


Figura 11. Mecanismo de eletro-oxidação do glicerol.³⁸

INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados a fim de se obter um catalisador metálico com alta eficiência na eletro-oxidação do glicerol:

Venancio *et al.* (2002)¹⁷ sintetizaram eletrocatalisadores de Platina em filmes de polianilina (PAni) tendo ouro (Au/PAni-Pt) e carbono vítreo (GC/PAni-Pt) como substrato por eletrodeposição. A morfologia dos catalisadores foi avaliada por MEV. As atividades catalíticas foram estudadas para eletro-oxidação do glicerol em meio ácido. As áreas ativas foram determinadas por CO-stripping e o catalisador suportado em ouro apresentou a maior área e a maior densidade de corrente de pico na oxidação do glicerol, possivelmente, pois as partículas de Pt no mesmo apresentavam menor tamanho.

Grace e Pandian (2006)⁴¹ fizeram um estudo comparativo da atividade eletro-oxidativa frente ao glicerol de nanopartículas de Pt, Pt-Pd e Pt-Pd-Ru suportadas em polianilina, depositadas em eletrodos cobertos com óxido de índio. Os resultados mostraram um aumento da atividade catalítica da Platina modificada com outros metais frente a Platina pura, devido à diminuição do envenenamento dessa por CO.

Xie *et al.* (2011)³⁹ estudaram comparativamente a eletro-oxidação de diferentes alcoóis, notadamente n-propanol, isopropanol, metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol frente a catalisadores de Pt e Pd por VC e concluíram que os poliálcoois (etilenoglicol e glicerol) apresentaram as maiores densidades de corrente para ambos catalisadores, mas principalmente para os de Pt.

Apesar da menor abundância e do alto custo da Platina quando comparada ao Paládio³⁴, muitos estudos^{38,39,42} têm mostrado a maior eficiência dessa frente ao Pd na eletro-oxidação de alcoóis, principalmente em meio ácido. Investigações³⁸ de eletrocatalisadores baseados em Pt, Pd e Au sobre carbono para a oxidação do glicerol em meio básico mostraram que o potencial de eletro-oxidação do glicerol é 150 mV menor em Pt/C do que em Pd/C e Au/C. Além disso, também em tais investigações, foi detectada adsorção de CO nos catalisadores de Platina e em alguns catalisadores binários de Pd/Au, indicando a quebra da ligação C-C do glicerol.

Os catalisadores baseados em Platina são conhecidos como os melhores para a adsorção dissociativa de pequenas moléculas orgânicas. Porém sua atividade catalítica é limitada para a quebra da ligação C-C, como na eletro-oxidação do

INTRODUÇÃO

glicerol em que grande parte dos intermediários identificados possuem três carbonos além de ser detectada uma pequena quantidade de CO adsorvido⁴². De forma semelhante a outros combustíveis, catalisadores multimetálicos têm sido investigados a fim de aumentar a eficiência na oxidação do glicerol⁴³⁻⁴⁵.

Dentre os catalisadores binários de Pt, os de PtSn e PtRu são os mais ativos para oxidação de álcoois, segundo dados de alguns estudos^{16,46-48}.

Zheng *et al.* (2011)⁴⁸ prepararam partículas de PtSn com diferentes proporções molares pelo método de redução química e compararam a atividade catalítica destas frente à eletro-oxidação de álcoois, incluindo o glicerol, usando as técnicas de voltametria cíclica, espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS), e eletrodo de disco rotatório. Concluíram que a composição Pt₉Sn₁ apresentou os melhores resultados e atribuíram a melhor atividade dos catalisadores PtSn ao mecanismo bifuncional, e não à dilatação da estrutura cristalina da Platina, promovida pela introdução do Sn.

Falase *et al.* (2012)⁴³ sintetizaram catalisadores binários e ternários de Pt, Sn e Ru usando pirólise em spray dos precursores metálicos. A caracterização morfológica foi feita usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), MET e espectroscopia de energia dispersiva (EDX) e a eletroquímica foi feita por VC e curvas de polarização anódica. Os catalisadores foram testados frente a oxidação de etilenoglicol e glicerol e as composições Pt₈₄Ru₁₆ e Pt₉₆Sn₄ apresentaram os maiores valores de corrente e melhor estabilidade que os demais. Pelas análises de infravermelho todos os catalisadores geraram CO₂.

Lee *et al.* (2012)⁴⁴ estudaram a oxidação do glicerol usando catalisadores PtNi/C preparados por um método coloidal combinado com um procedimento de secagem a frio. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, MET, EDX, Plasma indutivo acoplado/ espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). As medidas de VC mostraram que a adição de Ni à Pt aumentaram significativamente sua atividade catalítica frente a oxidação do glicerol, tendo a composição Pt₂Ni₁/C apresentado os melhores resultados. A melhora na catálise foi associada à modificação estrutural provocada pela mudança nos parâmetros de rede da Platina e pela modificação eletrônica dos orbitais d não preenchidos da Platina.

Artem *et al.* (2012)⁴⁹ prepararam catalisadores ternários e quaternários de Pt

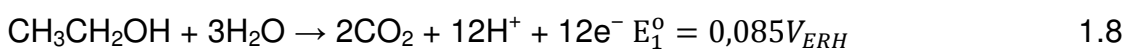
suportados em carbono Vulcan XC-72 do tipo C/PtNiSnMe (Me = Ru ou Ir) a fim de investigar sua atividade frente a oxidação do glicerol. Os materiais catalíticos foram sintetizados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos a 350°C. As caracterizações físico-química e eletroquímica foram feitas por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), DRX, VC e cronoamperometria (CA). Os tamanhos de partícula obtidos variaram de 3 a 8,5nm e os resultados de VC e CA indicaram que os catalisadores quaternários apresentaram as maiores densidades de corrente para a eletro-oxidação do glicerol.

1.4 Fundamentação Teórica

1.4.1 Termodinâmica

1.4.1.1 Eletro-oxidação do Etanol

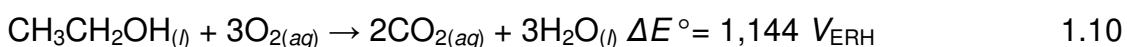
Em células a combustível diretas a etanol, a eletro-oxidação desse acontece no anodo, segundo a reação química representada pela equação 1.8.



No catodo acontece a reação de eletrorredução do oxigênio, segundo a reação química presente na equação 1.9.⁵⁰



Com isso, tem-se a reação global da célula, conforme mostrada na equação 1.10.



As propriedades termodinâmicas da reação química dada na equação 1.10, em condições normais, são apresentadas na equação 1.11⁵¹:

INTRODUÇÃO

$$\Delta G^\circ = -1325 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ = -1366 \text{ kJ/mol} \quad 1.11$$

A partir de tais informações, tem-se no equilíbrio:

$$E_{\text{eq}}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{1325 \times 10^3}{12 \times 96485} = E_2^\circ - E_1^\circ = 1,144 V_{\text{ERH}} \quad 1.12$$

onde $F = 96485 \text{ C/mol}$ é a constante de Faraday e $n=12$ é o número de elétrons transferidos por molécula na oxidação completa do etanol a CO_2 .

Assim a eficiência energética pode ser representada pela equação 1.13⁵⁰:

$$\varepsilon_{\text{eq}}^{\text{rev}} = \frac{-\Delta G^\circ}{-\Delta H^\circ} = \frac{1325}{1366} = 97\% \quad 1.13$$

Em condições reais, entretanto, o potencial da célula diminui como resultado de três fatores limitantes: Os sobrepotenciais de ativação: $\eta_{\text{a,ativ}}$ e $\eta_{\text{c,ativ}}$ (anódico e catódico), a resistência por queda ôhmica (R_e) e as limitações por transferência de massa. Dessa forma, desconsiderando o sobrepotencial de difusão, o potencial da célula pode ser representado da seguinte maneira⁵⁰:

$$E = E_2^\circ + \eta_{\text{c,ativ}} - (E_1^\circ + \eta_{\text{a,ativ}}) - R_e = E_{\text{eq}}^\circ - (\eta_{\text{a,ativ}} - \eta_{\text{c,ativ}} + R_e) \quad 1.14$$

A eficiência energética da célula pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2}^{\text{cél}} = \frac{n_{\text{exp}}FE}{-\Delta H^\circ} = \frac{n_{\text{exp}}}{n} \frac{E}{E_{\text{eq}}} \frac{nFE_{\text{eq}}}{-\Delta H^\circ} = \varepsilon_F \varepsilon_E \varepsilon_{\text{eq}}^{\text{rev}} \quad 1.15$$

ou seja, a eficiência energética da célula pode ser expressa como um produto das eficiências faradaica (razão de elétrons transferidos pelo número de elétrons transferidos para uma oxidação completa do etanol), potencial e teórica, respectivamente.

Com isso, para uma DEFC operando a 0,7 V e gerando CO_2 (oxidação completa), ácido acético (oxidação parcial) ou acetaldeído (oxidação parcial), a eficiência global seria:

$$\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2}^{\text{cél}} = 12/12 \times 0,7/1,144 \times 0,97 = 59,3\% \quad 1.16$$

$$\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2}^{\text{cél}} = 4/12 \times 0,5/1,144 \times 0,97 = 19,8\% \quad 1.17$$

$$\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2}^{\text{cél}} = 2/12 \times 0,7/1,144 \times 0,97 = 9,9\% \quad 1.18$$

Uma vez que $\varepsilon_{\text{eq}}^{\text{rev}}$ é a eficiência energética teórica, obtida pelas propriedades termodinâmicas, a única forma de aumentar a eficiência global da célula é aumentando as eficiências faradaica e potencial (ε_F e ε_E respectivamente). ε_F pode ser aumentada favorecendo a completa oxidação a CO_2 , enquanto ε_E pode ser aumentada diminuindo os sobrepotenciais de ativação e a queda ôhmica da solução ($\eta_{\text{a,ativ}}$, $\eta_{\text{c,ativ}}$ e R_e respectivamente)⁵⁰.

1.4.1.2 Eletro-oxidação do Glicerol

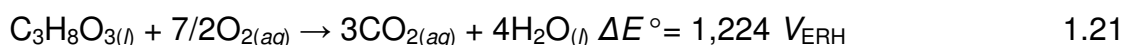
Em células a combustível diretas a glicerol, a eletro-oxidação deste acontece no anodo, segundo a reação química representada pela equação 1.19.



No catodo acontece a reação de eletrorredução do oxigênio, segundo a reação química representada na equação 1.20.



Com isso, tem-se a reação global da célula, como representado na equação 1.21⁵¹.



As propriedades termodinâmicas da reação química dada na equação 1.19⁵² são:

INTRODUÇÃO

$$\Delta G^\circ = -1654 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ = -1655 \text{ kJ/mol} \quad 1.22$$

A partir de tais informações, tem-se no equilíbrio:

$$E_{eq}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{1654 \times 10^3}{14 \times 96485} = \Delta E^\circ = 1,224 \text{ V}_{ERH} \quad 1.23$$

Assim a eficiência energética (teórica) pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_{eq}^{rev} = \frac{-\Delta G^\circ}{-\Delta H^\circ} = \frac{1654}{1655} = 99,99\% \quad 1.24$$

De forma semelhante à DEFC a eficiência energética global de uma DGFC pode ser calculada como função das eficiências faradaica, potencial e teórica:

$$\varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = \frac{n_{exp}FE}{-\Delta H^\circ} = \frac{n_{exp}}{n} \frac{E}{E_{eq}} \frac{nFE_{eq}}{-\Delta H^\circ} = \varepsilon_F \varepsilon_E \varepsilon_{eq}^{rev} \quad 1.25$$

Assim, para uma DGFC operando a 0,7V e gerando 1) CO₂ (oxidação completa), 2) Gliceraldeído (transferência de 2e⁻), 3) Ácido Glicérico (transferência de 4e⁻), 4) Hidroxo-piruvato (transferência de 4e⁻), 5) Ácido Tartrônico (transferência de 8e⁻) ou 6) Ácido Mesoxálico (transferência de 10e⁻), a eficiência global seria:

$$1) \varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = 14/14 \times 0,7/1,224 \times 0,9993 = 57,1\% \quad 1.26$$

$$2) \varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = 2/14 \times 0,7/1,224 \times 0,9993 = 8,1\% \quad 1.27$$

$$3) \varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = 4/14 \times 0,7/1,224 \times 0,9993 = 16,3\% \quad 1.28$$

$$4) \varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = 4/14 \times 0,7/1,224 \times 0,9993 = 16,3\% \quad 1.29$$

$$5) \varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = 8/14 \times 0,7/1,224 \times 0,9993 = 32,6\% \quad 1.30$$

$$6) \varepsilon_{C_3H_8O_3/O_2}^{cél} = 10/14 \times 0,7/1,224 \times 0,9993 = 40,8\% \quad 1.31$$

1.4.2 Voltametria Cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica consiste em uma varredura de potencial no eletrodo de trabalho. Os vários parâmetros de interesse estão representados na Figura 9.

Ao atingir $t = t_1$, a direção de varredura é invertida, como demonstrado na figura 12, e varia até E_{\min} , sendo depois invertida e variada para E_{\max} , etc. Os parâmetros importantes são:

- O potencial inicial, E_i
- a direção de varredura inicial;
- a velocidade de varredura, $dE/dt = v$;
- o potencial máximo, E_{\max} ;
- o potencial mínimo, E_{\min} ;
- o potencial final, E_f .

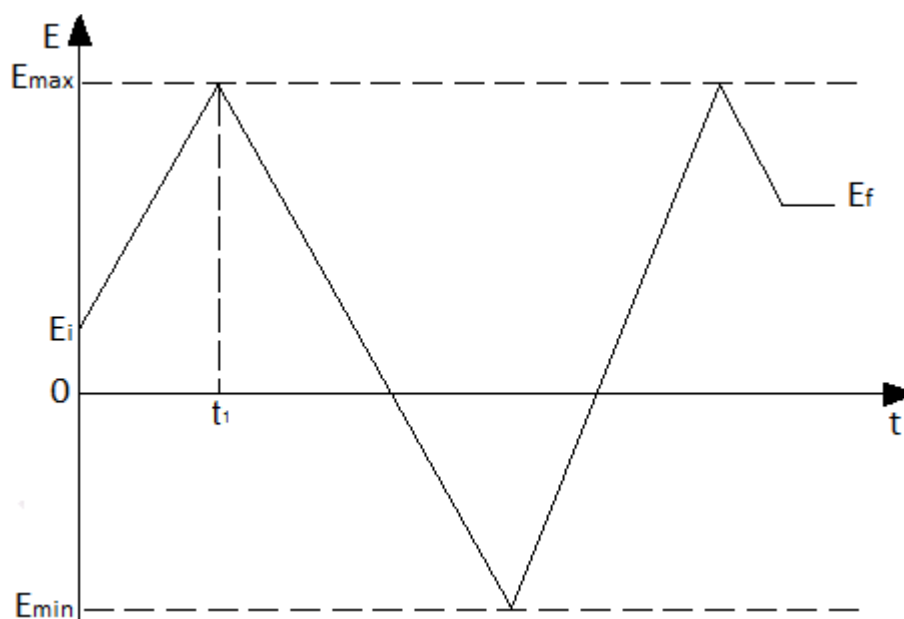


Figura 12. Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximo, E_{\max} , e mínimo, E_{\min} .⁵³

Uma corrente faradaica, I_f , é registrada na zona relevante de potencial onde ocorre a reação do eletrodo. Há também uma contribuição capacitiva: ao varrer o potencial, a carga da dupla camada varia; esta contribuição aumenta com o aumento da velocidade de varredura.⁵³ A corrente total é:

$$I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = vC_d + I_f \quad 1.32$$

onde C_d é a capacitância da dupla camada⁵³.

1.4.2.1 Voltametria cíclica em eletrodos planos

1.4.2.1.1 Sistemas Reversíveis

Em Voltametria Cíclica para sistemas reversíveis, a curva pode ser compreendida do seguinte modo: Ao alcançar o potencial onde a reação do eletrodo começa, o valor da corrente aumenta. Contudo, o surgimento de um gradiente de concentração e o consumo de espécies eletroativas significam que, continuando a varrer o potencial, desde um certo valor um pouco antes do valor máximo de corrente, a corrente de pico, o fornecimento de espécies eletroativas começa a diminuir. Devido a esta diminuição, o valor da corrente começa a decair, seguindo um perfil proporcional a $t^{-1/2}$.⁵³

Se um sistema redox permanece em equilíbrio durante a varredura de potencial, o processo de oxido-redução é dito *reversível* (o equilíbrio requer que as concentrações superficiais da espécie oxidada O e da espécie reduzida R sejam mantidas em valores próximos aos requeridos pela equação de Nernst). Os seguintes parâmetros são usados para caracterizar o voltamograma cíclico de um processo reversível.⁵³

1. a separação de potenciais de pico (ΔE_p) deve respeitar a relação $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa}) = 0,058/n$ V para todas as velocidades de varredura a 25°C, onde n é o número de elétrons transferidos;
2. a razão entre as correntes de pico = $i_{pa}/i_{pc} = 1$ para todas velocidades de varredura;
3. a função corrente de pico, definida como $i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$ onde A é área superficial do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa e D é o coeficiente de difusão, é independente da velocidade de varredura n;

INTRODUÇÃO

- o potencial padrão da célula E° é definido como a média entre os potenciais de pico.

A forma da curva anódica é sempre a mesma, independente do potencial de inversão (E_{λ}), mas o valor deste altera a posição da curva anódica em relação ao eixo da corrente. Por isso, a corrente de pico anódico deve ser medida a partir de uma linha de base que é a continuação da curva catódica, como representado na figura 13.⁵³

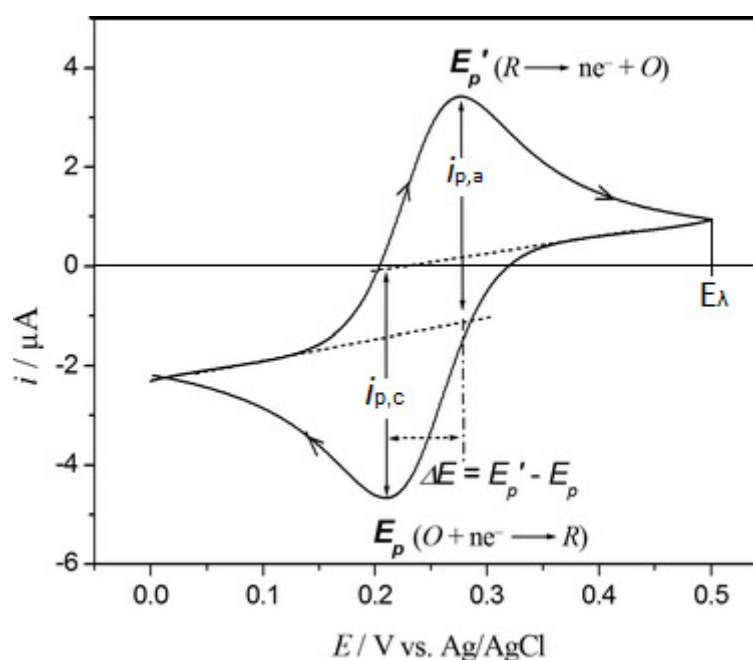


Figura 13. Voltamograma cíclico para um sistema reversível.⁵³

1.4.2.1.1 Sistemas Irreversíveis

No caso de uma reação irreversível do tipo $O + ne^- \rightarrow R$ não aparece nenhum pico inverso ao inverter a direção de varredura. O que se obtém é uma continuação do decaimento da corrente, como representado na figura 14.

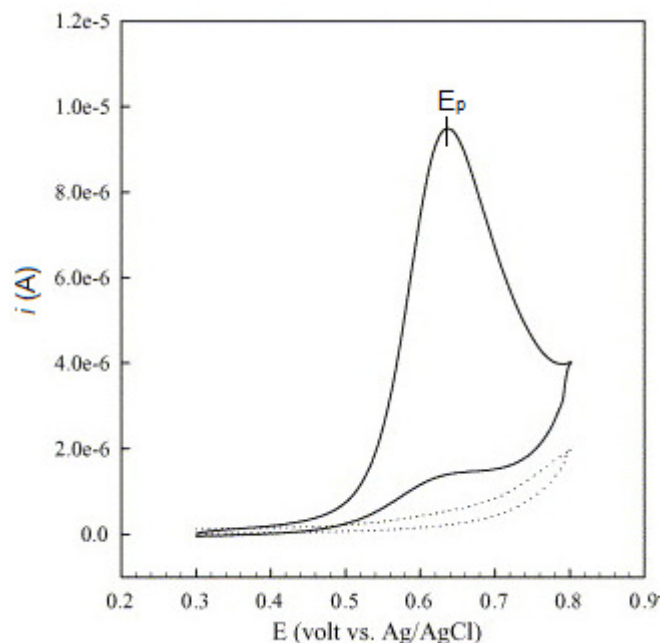


Figura 14. Voltamograma Cíclico para um sistema irreversível.⁵⁴

Nesses sistemas a característica mais marcante é a ausência de um pico reverso. Entretanto, isso não implica necessariamente na impossibilidade de a transferência de elétron ser reversível, mas pode ser devido a uma rápida reação química subsequente.⁵⁴ Mesmo sendo um processo irreversível a corrente de pico é também proporcional à concentração de espécies eletroativas difusas em solução, mas seu valor é menor que para processos reversíveis. Para a transferência de um elétron com fator de simetria (α) igual a 0,5 tem-se uma corrente de pico cerca de 80% menor.⁵⁵

1.4.2.2 Voltametria Cíclica de Platina em Ácido Sulfúrico

A figura 15 mostra um voltamograma cíclico para um catalisador de platina metálica na ausência de suporte de carbono. Pode-se observar que os picos na área de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,35 – 0,8 V vs. ERH) e oxidação (0,8 – 1,2 V vs. ERH) e redução (1,0 – 0,6 V vs. ERH) da platina estão bem definidos, assim como a região de carregamento da dupla camada elétrica, para a qual a corrente se mantém praticamente constante.⁵⁰

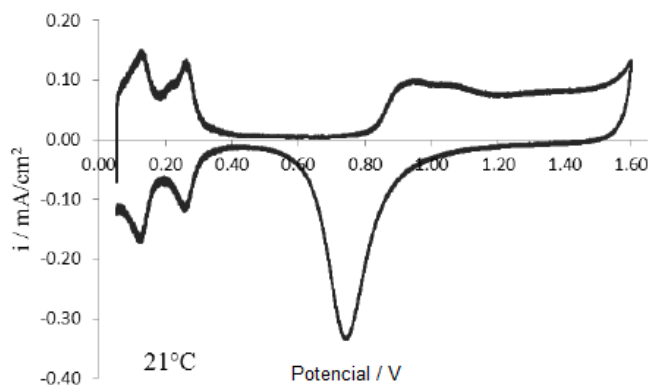


Figura 15. Voltamograma Cíclico para Platina metálica em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido sulfúrico, velocidade de varredura de 100 mV/s e temperatura de 21°C .⁵⁰

A figura 16 mostra o voltamograma cíclico para Platina depositada em carbono, preparada pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos. Os limites inferior e superior de potencial foram $-0,14$ e $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Diferentemente do perfil voltamétrico para a platina pura, tal voltamograma não apresenta picos bem definidos, principalmente na região de adsorção/dessorção de hidrogênio ($-0,14 - 0,15 \text{ V vs Ag/AgCl}$).

A região entre $0,15$ e $0,55 \text{ V}$ é a região da dupla camada elétrica. Para potenciais superiores a $0,55 \text{ V}$ ocorre o início da oxidação da Platina, formando uma camada de óxido de Platina com diferentes propriedades catalíticas. Na figura, o pico de oxidação da Platina está centrado em $0,65 \text{ V}$. A redução do óxido ocorre em potenciais menores. Na figura 16, o pico de redução está centrado em $0,55 \text{ V}$. Tal diferença entre os picos de oxidação e de redução é um indício de que a oxidação da Platina é uma reação irreversível.

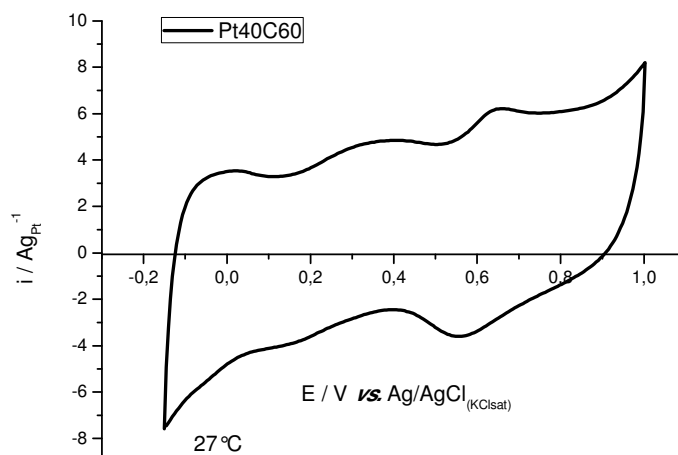


Figura 16. Voltamograma Cíclico para Platina depositada em Carbono Vulcan XC-72 em solução 0,5 molL⁻¹ de ácido sulfúrico, velocidade de varredura de 50mV/s e temperatura de 27°C.

O pico de dessorção de hidrogênio pode ser usado para calcular a área superficial ativa do eletrodo. Isso pode ser feito assumindo que há um hidrogênio por átomo de Platina na superfície e que a carga superficial é aproximadamente igual a $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.⁵⁰

1.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que consiste na penetração de elétrons em um material ultrafino e são capturados por lentes apropriadas, formando as imagens. Ela se baseia no princípio da dualidade onda-partícula do elétron.⁵⁶

Tomando-se, por exemplo, um sistema em que elétrons são emitidos no vácuo por um filamento aquecido e acelerados através de uma diferença de potencial de 50 V, com velocidade $v \approx 4,2 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ e comprimento de onda $\lambda \approx 0,17 \text{ nm}$, tem-se que, pelo comprimento de onda ser de dimensões atômicas, tais elétrons, com velocidade relativamente baixa, são fortemente difratados da matriz regular de átomos da superfície de um cristal. Aumentando-se a diferença de potencial para 50 kV, o comprimento de onda cai para cerca de 5 pm (0,005 nm) e esses elétrons de alta energia podem penetrar distâncias de muitos microns (μm)

INTRODUÇÃO

em um sólido. Se o sólido for cristalino, os elétrons são difratados pelos planos atômicos do material, como no caso dos raios X. Assim é possível formar um padrão de difração eletrônica de transmissão através de elétrons que tenham passado por um material ultrafino.⁵⁶

A técnica de MET é capaz de produzir imagens magnificadas de uma amostra ultrafina com magnificação variando de 10^3 a 10^6 além de poder gerar padrões de difração eletrônica úteis para análise de materiais cristalinos. Tal flexibilidade é alcançada através de um sistema eletro-óptico contendo um canhão de elétrons (que produz o feixe de elétrons) e várias lentes magnéticas, dispostas verticalmente para formar uma coluna de lentes. O instrumento pode ser dividido em três partes: sistema de iluminação, dispositivo de amostra e sistema de formação de imagens.⁵⁶

O sistema de iluminação é composto pelo canhão de elétrons junto a duas ou mais lentes condensadoras que focam os elétrons na amostra. O design e as condições de operação determinam o diâmetro do feixe de elétrons na amostra e o nível de intensidade na imagem final. A fonte de emissão pode ser composta por um filamento de tungstênio ou uma fonte de hexaboreto de lantânio e a ela é conectada uma fonte de alta tensão, tipicamente de 100 a 300 kV.⁵⁶

O dispositivo de amostra permite a inserção, movimentação interna e retirada das amostras da direção do feixe. A estabilidade mecânica desse dispositivo é determinante na resolução espacial das imagens de MET.

O sistema de formação de imagem contém ao menos três lentes que, juntas, produzem uma imagem magnificada (ou um padrão de difração) da amostra em uma tela fluorescente, filme fotográfico ou na tela de uma câmera eletrônica. A forma como esse sistema é operado determina a magnificação das imagens de MET.

Uma representação esquemática de um típico equipamento de MET pode ser visualizado na figura 17.

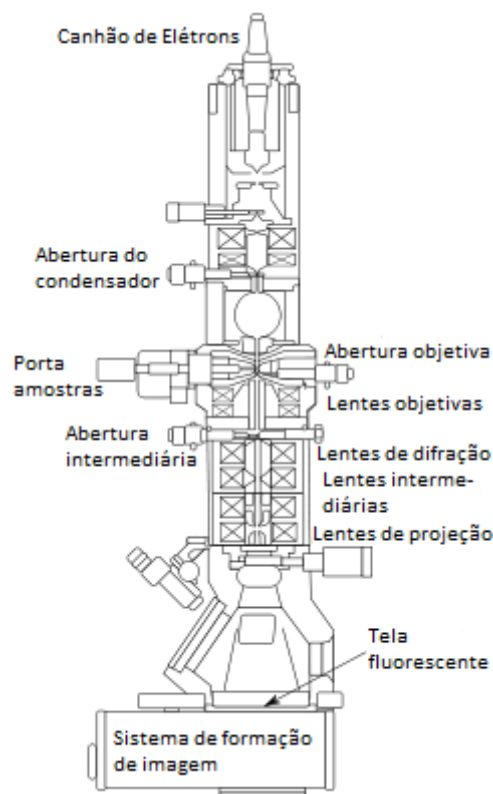


Figura 17. Representação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão.⁵⁶

1.4.4 Difração de raios X

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada⁵⁷. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na figura 18, o fenômeno está representado a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raios X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas⁵⁸.

INTRODUÇÃO

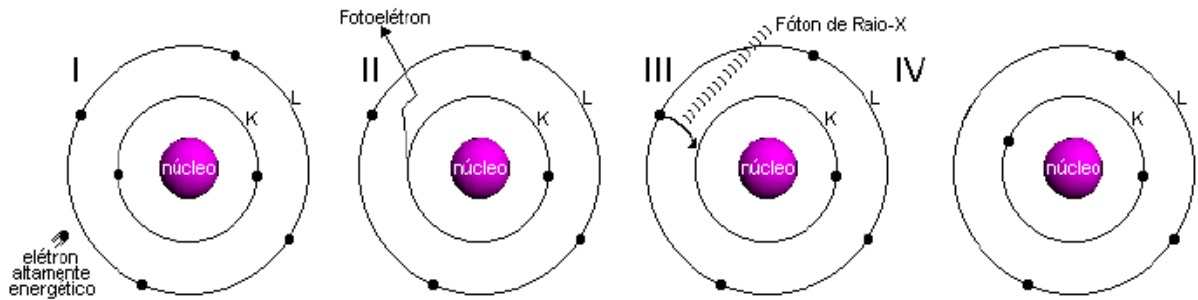


Figura 18. A produção de raios X a nível atômico.⁵⁹

A maneira como se comporta o espectro de raios X é explicada através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação $K\alpha_1$, mostrada na figura 19, é produzida quando um elétron transita da camada L_{III} para a camada K .⁵⁸

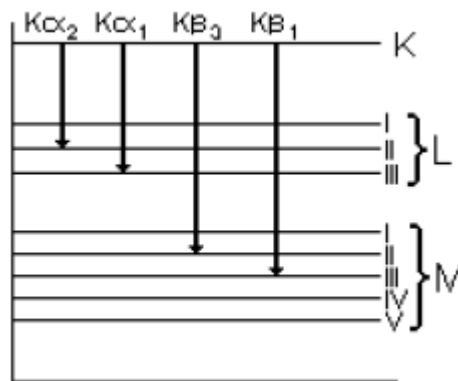


Figura 19. Níveis atômicos de energia e emissões de radiação referentes a cada transição.⁵⁸

O fenômeno de difração de raios X ocorre geralmente quando o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os centros de dispersão, como mostrado na equação 1.33, conhecida como lei de Bragg:⁵⁷

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{1.33}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

INTRODUÇÃO

A incidência da radiação difratada em uma chapa fotográfica forma padrões de difração (picos), característicos para cada material. A formação desses picos deve-se à lei de Bragg quando analisada em nível de planos cristalinos, como representado na figura 20.

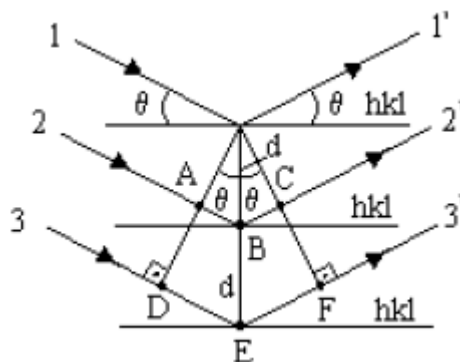


Figura 20. Reflexão de raios X em fase para diferentes planos cristalinos.⁵⁹

As linhas horizontais representam os planos cristalinos, identificados pelos índices de Miller hkl e as setas representam os raios X incidentes no cristal.

Os difratômetros de raios X disponíveis no mercado são dominados pela geometria parafocal Bragg-Brentano; seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal (θ - 2θ) ou vertical (θ - 2θ ou θ - θ)⁵⁹.

Para a geometria θ - 2θ , apresentada na figura 21, o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (H) com velocidade angular (passo de 2θ) sobre o eixo P e rotaciona a amostra (P) com metade desta velocidade angular (passo de θ). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção "D" (a distância LP é igual à distância PD). O plano do círculo focal contém os raios incidente e difratado, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção⁵⁹.

INTRODUÇÃO

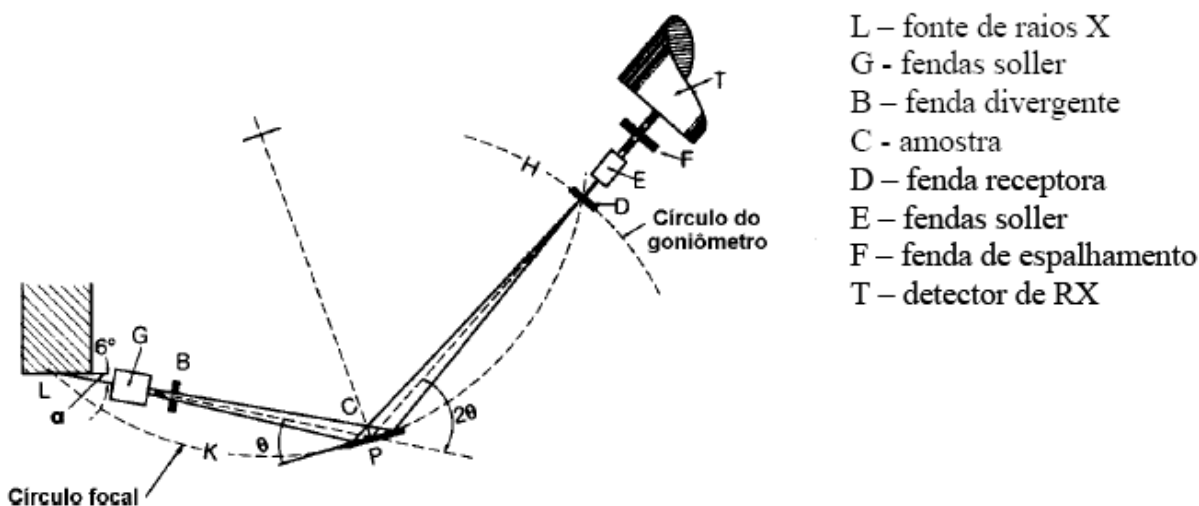


Figura 21. Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas.⁵⁹

A partir da fonte, representada por L na figura 21, os raios X atravessam a fenda Soller ou colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados em determinado ângulo 2θ convergem para a fenda de recepção (D). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocado um segundo conjunto de colimadores (E) e uma fenda de espalhamento (F).⁵⁹

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão de difração por ela gerado⁶⁰.

As informações mais importantes extraídas de uma análise de difração de raios X, para identificação de um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos hkl que difratam construtivamente os raios X⁶⁰.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

- Síntese, caracterização e avaliação da eficiência de eletro-catalisadores baseados em Platina frente à oxidação de etanol e glicerol para aplicação em células a combustível.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação dos eletro-catalisadores do tipo C/PtSnNiTi com diferentes frações molares;
- Caracterização dos catalisadores quanto à morfologia por análises de Difração de raios X (DRX) e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão);
- Caracterização e ativação dos catalisadores por Voltametria Cíclica em meio ácido;
- Avaliação da atividade catalítica dos catalisadores frente à eletro-oxidação de etanol e glicerol por meio de estudos Voltamétricos e Cronoamperométricos;
- Teste de eficiência catalítica dos catalisadores em célula a combustível;
- Obtenção das Energias de Ativação para cada catalisador através de Voltametrias de Varredura Linear em diferentes temperaturas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não necessitaram de tratamento prévio, exceto o Carbono, cujo procedimento de limpeza está descrito na seção 3.2.1 Abaixo seguem os reagentes utilizados:

1. Carbono Vulcan XC-72;
2. Ácido Cítrico – Merk;
3. Etilenoglicol – Merk;
4. Isopropanol – Merk;
5. Água Deionizada;
6. Etanol – Sigma-Aldrich;
7. Glicerol – Sigma-Aldrich;
8. Ácido Sulfúrico – Sigma-Aldrich
9. PtCl_4 – Sigma-Aldrich;
10. SnCl_2 – Sigma-Aldrich;
11. NiCl_2 – Sigma-Aldrich;
12. TiCl_2 – Sigma-Aldrich;
13. Nafion® - Sigma-Aldrich;
14. Alumina – Arotec.

3.2 Procedimentos

3.2.1 Limpeza das Vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas tanto para procedimentos de síntese quanto para análises de caracterização foram previamente limpas da seguinte forma:

1. Lavagem com água comum e solução de detergente comercial de 2%;
2. Banho com solução Sulfonítrica (H_2SO_4 conc. e HNO_3 conc.) 1:1 por 20 minutos;

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. Lavagem com água deionizada em abundância;
4. Secagem em estufa a 60°C.

3.2.2 Limpeza do Carbono

Inicialmente foram pesados cerca de 2g de Carbono Vulcan XC-72 em um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida foram adicionados 50mL de água deionizada e 50 mL de Etanol, de modo a formar uma solução Etanol/Água 50% v/v. Logo após o Erlenmeyer foi colocado em chapa de aquecimento e a temperatura foi ajustada para 100°C. Quando a solução começou a ferver, contou-se um tempo de 20 minutos e desligou-se o aquecimento. Em seguida a solução foi filtrada a vácuo.

O filtrado obtido foi lavado com solução de ácido sulfúrico 2,0 molL⁻¹ também em Erlenmeyer de 250 mL. A solução foi então aquecida também a 100°C. Após o início da fervura da mesma esperou-se 10 minutos e em seguida a solução foi filtrada.

O filtrado obtido foi deixado em um dessecador (recipiente hermeticamente fechado) contendo agente dessecante de sílica-gel por 1 dia. Logo após, o carbono seco foi calcinado em mufla a 350°C por 2 horas.

3.2.3 Síntese das Resinas

Todas as resinas metálicas foram sintetizadas conforme metodologia descrita na seção 3.3.2.1, exceto a resina de Sn, que foi fornecida pelo Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da USP de Ribeirão Preto pela Prof.^a Dr.^a Adalgisa Rodrigues de Andrade.

3.2.3.1 Síntese das Resinas de Pt, Ni e Ti

Inicialmente foram preparadas as resinas de cada metal, cuja síntese consiste em uma mistura do sal do metal, ácido cítrico e etilenoglicol na seguinte proporção molar: 1:4:16 respectivamente. Para isso tomou-se cada metal, na forma de sal de cloreto, separadamente, e preparou-se uma solução 0,2 molL⁻¹ dos mesmos em isopropanol, em balão de 50 mL, o que corresponde a 0,01 mol de metal. Em

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

seguida, em béquer de 100 mL adicionou-se as quantidades proporcionais de  cido Cítrico (0,04 mol = 7,68g) e etilenoglicol (0,16 mol = 8,9 mL a 27 C). O béquer foi então levado a uma chapa de aquecimento e a temperatura foi ajustada para 65 C enquanto a temperatura da mistura ácido cítrico + etilenoglicol era monitorada com term metro.

Após estabiliza o da temperatura a 65 C e de já ter havido fusão do ácido cítrico, adicionou-se lentamente, com auxílio de conta-gotas, a soluço do sal do metal em isopropanol. Por fim, a temperatura foi ajustada para 85 C e assim deixada por 1 hora para evapora o do isopropanol e para ocorrência da complexa o metal-ácido cítrico e da esterifica o do complexo com etilenoglicol, formando a resina. Tal etapa encontra-se ilustrada na figura 22 para a síntese de uma resina metálica.

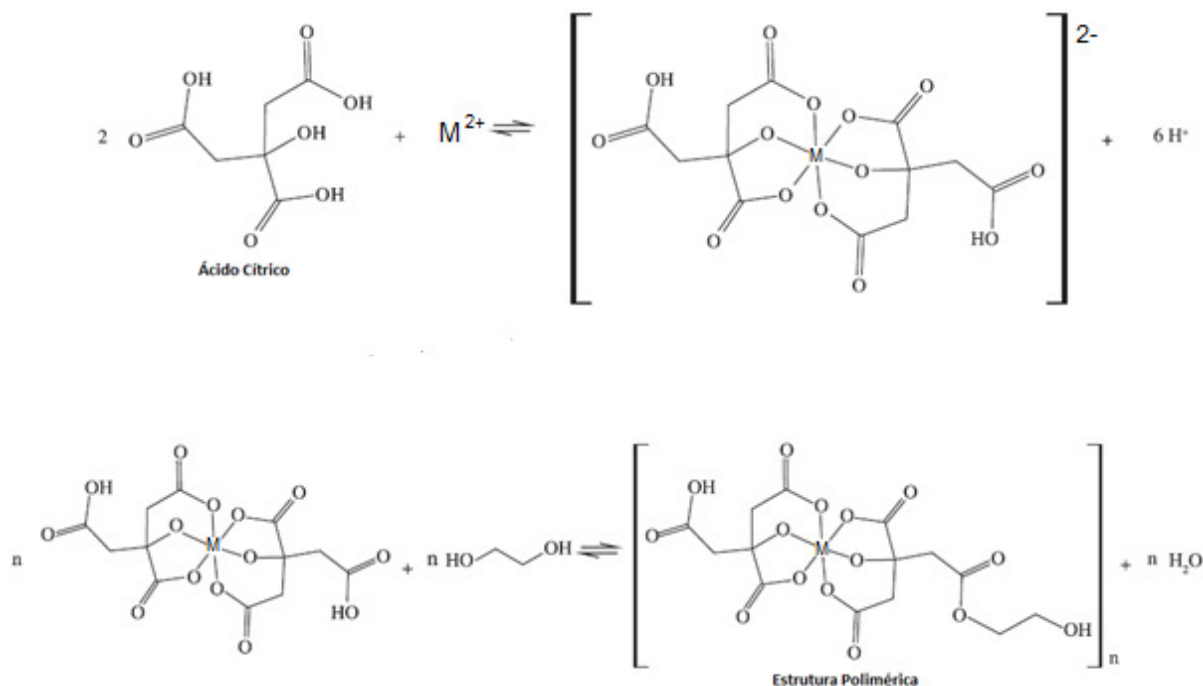


Figura 22. Representa o esquemática da forma o do complexo metal-ácido cítrico e do precursor polimérico.⁶¹

Após a síntese foram tomadas 3 alíquotas de 50 mg de cada resina para padroniza o das mesmas. Cada alíquota foi adicionada em um cadinho de cerâmica e levada   mufla a 400 C por 2 horas.

Foram obtidas resinas com as seguintes concentra es: Pt ($3,83 \cdot 10^{-4}$ mol/g), Sn ($4,56 \cdot 10^{-4}$ mol/g), Ni ($4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/g) e Ti ($4,41 \cdot 10^{-4}$ mol/g).

3.2.4 Preparação dos Eletrocatalisadores

Os catalisadores foram sintetizados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos.⁶² Todos foram preparados de modo a conter 60% m/m de carbono e 40% m/m de metal. Inicialmente foram pesadas, em frascos de vidro de 5 mL, as massas correspondentes de carbono e das resinas metálicas de modo a obter 100 mg de catalisador após a calcinação.

As composições dos catalisadores sintetizados representam as frações molares de cada metal. Com isso, para facilitar o cálculo da massa de resina de cada metal necessária para síntese de cada composição, foi utilizada a seguinte relação:

$$m_{Pt} = xMM_{Pt} \frac{m_{cat}^{0.4}}{xMM_{Pt} + yMM_{M1} + zMM_{M2} + wMM_{M3}} \quad 3.1$$

onde m_{Pt} e m_{cat} são as massas de platina e do catalisador, respectivamente, MM é o peso molecular do metal e x , y , z e w são as frações molares.

Após a adição das massas de carbono e das resinas em cada frasco de vidro, foi adicionado 1 mL de etanol e os frascos foram levados ao ultrassom por 20 minutos para homogeneização. Em seguida foram deixados por cerca de 30 minutos em chapa de aquecimento a 80 °C para evaporação do etanol e logo após levados à mufla a 350 °C por 3 horas, para formação dos catalisadores. As composições sintetizadas foram: C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅, C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀, C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ti₁₅, C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀ e C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₅Ti₂₅.

3.2.5 Testes de Voltametria Cíclica

Todos os testes de Voltametria Cíclica foram feitos em Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Primeiramente uma massa de 1,0 mg do catalisador a ser analisado era pesada em frasco de vidro de 5 mL, em seguida adicionava-se 5 µL de Náfion® e 95 µL de etanol. O frasco era então deixado em banho ultrassônico por 20 minutos pra homogeneização e formação de uma tinta, ou seja, uma suspensão do catalisador na solução de Náfion + Etanol. A

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

solução era então depositada de 20 em 20 μL na superfície do eletrodo de carbono (eletrodo de trabalho), previamente lixado e limpo com alumina, para uma perfeita deposição.

Após a deposição do catalisador e evaporação do solvente, o eletrodo de trabalho foi imerso na solução de trabalho em uma célula eletroquímica, junto ao contra-eletrodo de carbono e o eletrodo de referência de Ag/AgCl com solução saturada de KCl. Todos foram então conectados ao Potenciostato/Galvanostato e as medidas foram feitas com os seguintes parâmetros: Potencial de início de $-0,15\text{V}$, tempo de estabilização de 10s e velocidade de varredura de 50mV/s . Para as medidas em ácido sulfúrico $0,5\text{ molL}^{-1}$ foram feitos 50 ciclos e para as medidas em etanol ou glicerol $1,0\text{ molL}^{-1}$ + ácido sulfúrico $0,5\text{ molL}^{-1}$ foi feito apenas um ciclo.

Ao traçar todos os voltamogramas foi feita normalização dos valores de corrente pela massa de Platina depositada no eletrodo de trabalho.

3.2.6 Testes de Cronoamperometria

A cronoamperometria consiste na aplicação de um potencial fixo a um sistema eletroquímico, enquanto são registradas a resposta da corrente e sua variação durante um intervalo de tempo suficiente para que haja redução ou oxidação considerável do composto estudado⁵⁴.

Os testes cronoamperométricos foram também realizados em Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. O potencial adotado foi de $0,4\text{V}$ vs. Ag/AgCl. Foi utilizado um intervalo de 7200 s e por fim, foram construídas curvas de corrente versus tempo.

3.2.7 Testes de Célula

3.2.7.1 Preparação da Membrana de Nafion

- 1) Colocou-se a membrana em uma solução de H_2O_2 3% aquecida a 100°C por uma hora;
- 2) Lavou-se a membrana abundantemente com água deionizada $18\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$;

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- 3) Preparou-se uma solução $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 50% v/v;
- 4) Colocou-se a membrana na solução 3) durante 30 minutos à temperatura ambiente;
- 5) Tirou-se a membrana da solução 3) e lavou-se abundantemente com água deionizada;
- 6) Ferveu-se a membrana durante 1 hora em água deionizada;
- 7) Lavou-se a membrana com água deionizada fria;
- 8) Ferveu-se a membrana novamente em água deionizada durante 30 minutos;
- 9) Preparou-se uma solução aquosa de KHCO_3 10% m/m (20g KHCO_3 em 200 mL);
- 10) Colocou-se a solução 9) em Banho Maria a 23°C e adicionou-se a membrana na mesma durante 15 minutos;
- 11) Lavou-se a membrana abundantemente com água deionizada fria;
- 12) Preparou-se uma solução aquosa de KCl $0,6 \text{ molL}^{-1}$ e colocou-se em banho-maria a 23°C ;
- 13) Deixou-se a membrana na solução 12) por 2 horas;
- 14) Lavou-se a membrana abundantemente com água deionizada fria;
- 15) Preparou-se uma solução aquosa de H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e a mesma foi colocada aquecida a 100°C ;
- 16) A membrana foi deixada na solução 15) a 100°C por 1 hora;
- 17) Enxaguou-se a membrana com água deionizada;
- 18) A membrana foi estocada em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$;
- 19) Para uso nos testes de célula ela foi cortada em pedaços de $6 \times 6 \text{ cm}$, colocada em béquer com água deionizada e deixada na estufa a 90°C de 1 a 5 dias antes do uso.

3.2.7.2 Preparação do Cátodo e do Ânodo

Foi utilizado um difusor do ânodo constituído por tecido + carbono e com dimensões semelhantes às do orifício presente na célula, cuja área é de $5,29 \text{ cm}^2$. Foi utilizada uma relação de Pt/área do eletrodo de 1 mg/cm^2 , logo, para todos os catalisadores, depositou-se no ânodo uma massa equivalente a $5,29 \text{ mg}$ de Platina.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como todos os catalisadores possuem percentuais similares de platina em massa, as quantidades pesadas de cada composição variaram de 18,0 a 18,6 mg de catalisador.

De forma semelhante ao ânodo o difusor do cátodo era constituído por um tecido com carbono, porém também com nanopartículas de platina dispersas da matriz de carbono. O cátodo foi recortado de modo a ter as mesmas dimensões do ânodo.

3.2.7.3 Testes de Célula a Combustível a Etanol

Primeiramente pesou-se em frasco de vidro as massas de cada catalisador equivalentes a 5,29 mg de Platina, uma média de 18,3 mg de catalisador. Adicionou-se 1,9 mL de Etanol e 0,1 mL de Nafion[®]. Levou-se a solução ao Ultrassom por 20 minutos, formando assim uma “tinta”, constituída das partículas dispersas na solução. Em seguida, depositou-se tal solução no ânodo, de 100 em 100 μL com o uso de uma micropipeta, de modo a obter-se uma boa distribuição de catalisador no ânodo. Após cada deposição, o ânodo foi levado à estufa a 80 °C para evaporação do solvente.

Um sanduíche formado pelo anodo com solução de catalisador depositada + membrana de Nafion[®] + catodo foi prensado a 133°C e 35 Kgf/cm² por 3 minutos. Em seguida o mesmo foi colocado entre as placas da célula e o conjunto foi parafusado, formando a célula propriamente dita.

Durante a análise passou-se uma solução de etanol 1,0 molL⁻¹ entrando no ânodo e O₂ hidratado no cátodo. A pressão de O₂ foi mantida em aproximadamente 2,0 bar e o fluxo de solução de etanol usado foi de 66,7 $\mu\text{L/s}$. O ânodo era mantido a 80 °C e o cátodo a 85 °C para compensar possíveis perdas térmicas. O potencial era então avaliado em função da densidade de corrente aplicada.

O equipamento utilizado conta com um termostato para aquecimento, um termômetro, fios de carga dinâmica, fios de circuito e as mangueiras de entrada e saída da solução combustível e do gás hidratado.

3.2.8 Análises de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas em equipamento SHIMADZU XRD 6000, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$ Angstrom). As varreduras foram feitas com os seguintes parâmetros: $2\theta = 20^\circ$ a 90° , passo de $0,03^\circ$ e duração de cada análise de 1,97 h.

No tratamento dos dados e obtenção dos gráficos de DRX, o pico da Platina (111) foi escolhido para normalização dos demais picos, por ser o pico de maior intensidade, e fez-se um ajuste gaussiano para eliminação dos sinais correspondentes a ruídos.

Os tamanhos médios de cristalito de cada catalisador foram calculados pela equação de Debye Scherrer⁵⁷, onde D é o tamanho aparente de cristalito, K é o fator forma (0,9 para forma esférica), λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), S é o alargamento de linha do aparelho ($0,001^\circ$), β é a largura do pico à meia altura e θ_β é o ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico.

$$D = \frac{K\left(\lambda \frac{180^\circ}{\pi}\right)}{\sqrt{(\beta^2 - S^2) \cos \theta_\beta}} \quad 3.2$$

3.2.9 Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas através de um Microscópio Eletrônico modelo JEOL/JEM-1400. Os catalisadores foram inicialmente pesados em frascos de vidro (cerca de 0,5 mg) e seguiu-se de adição de 10 μL de Nafion® mais 90 μL de etanol. Logo após as misturas foram agitadas em banho ultrassônico por 10 minutos e foram depositadas em grades de cobre, para realização das imagens.

As imagens foram feitas com magnificação de 800k e voltagem de 120kV. Foram obtidas 12 imagens e mediu-se o diâmetro de cerca de 400 partículas para cada catalisador. A partir das mesmas foram obtidos os histogramas e os tamanhos médios de partícula.

3.2.10 Análises de Energia Dispersiva de Raios X

As composições elementares dos catalisadores foram analisadas por Energia dispersiva de raios X (EDX) usando um microscópio Zeiss LEO modelo 440 acoplado a um analisador Oxford modelo 7060. Os resultados de EDX foram obtidos pela matriz de interferência, pelo número atômico (Z), probabilidade de absorvência (A) e fluorescência (F), denominada correção ZAF.

3.3 Técnicas de caracterização e equipamentos

1. Difrátômetro de Raios X SHIMADZU XDR6000, localizado no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do departamento de física da Universidade Federal do Espírito Santo;
2. Microscópio Eletrônico JEOL/JEM-1400, localizado no Laboratório de Ultraestrutura e Terapia Celular (Luccar) do Centro de Ciências da Saúde – UFES;
3. Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, localizado no Laboratório de Eletroquímica do Núcleo de Competências em Óleos Pesados da UFES;
4. Ultrassom THORNTON modelo T14 e ULTRACLEANER USC 1400, localizado no Laboratório de Eletroquímica do Núcleo de Competências em Óleos Pesados da UFES;
5. Mufla QUIMIS modelo Q318M, localizada no Laboratório de Química Geral do Departamento de Química da UFES;
6. Purificador de Água por Osmose Reversa PURITECH modelo RO 300, localizado no Laboratório de Química Geral do Departamento de Química da UFES;
7. Estação de teste de célula ELECTROCELL modelo ECT 500M, localizada no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do Departamento de Química da Universidade de São Paulo, campus de Ribeirão Preto;
8. Balança Analítica SHIMADZU AY220, localizada no Laboratório de Química Geral do Departamento de Química da UFES;
9. Chapa de Aquecimento NOVA ÉTICA AGI 114.1002, localizada no

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Laboratório de Química Geral do Departamento de Química da UFES;
10. Bomba a Vácuo QUIMIS 6955B, localizada no Laboratório de Química Geral do Departamento de Química da UFES.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Energia Dispersiva de Raios X e Difração de Raios X

Os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos foram caracterizados por meio das técnicas de EDX e DRX. A partir dos dados de EDX foram obtidas as composições experimentais dos catalisadores e pelos dados de DRX foi possível calcular os parâmetros de rede cristalina e os tamanhos médios de cristalito para diferentes planos cristalográficos. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados de EDX e DRX para os diferentes catalisadores de PtSnNiTi/C sintetizados pelo método DPP.

Composição nominal (%mol)	Composição experimental (%mol) ¹	a/Å ²	D (nm) ³			
			(111)	(200)	(220)	(311)
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅	Pt ₅₀ Sn ₂₅ Ni ₅ Ti ₂₀	3.945	6.0	6.8	2.3	5.3
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀	Pt ₅₁ Sn ₂₅ Ni ₇ Ti ₁₇	3.946	6.8	7.0	1.8	5.6
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅	Pt ₃₈ Sn ₂₅ Ni ₁₆ Ti ₂₁	3.938	6.7	6.8	2.3	6.1
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀	Pt ₅₀ Sn ₂₇ Ni ₁₅ Ti ₈	3.928	6.7	7.0	3.3	4.8
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅	Pt ₃₅ Sn ₂₇ Ni ₂₇ Ti ₁₁	3.924	8.2	8.3	2.1	5.7

1 Dados experimentais obtidos por EDX;

2 Parâmetros de rede cristalina calculados a partir dos dados de raios X;

3 Tamanhos de partícula calculados a partir dos dados de raios X para cada plano cristalográfico;

Os parâmetros de rede foram calculados através do software U_Fit, tendo como base o sistema cúbico de face centrada da Platina, por meio dos valores de 2 θ para cada pico de difração nos padrões de difração de raios X dos catalisadores, apresentados na figura 23.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

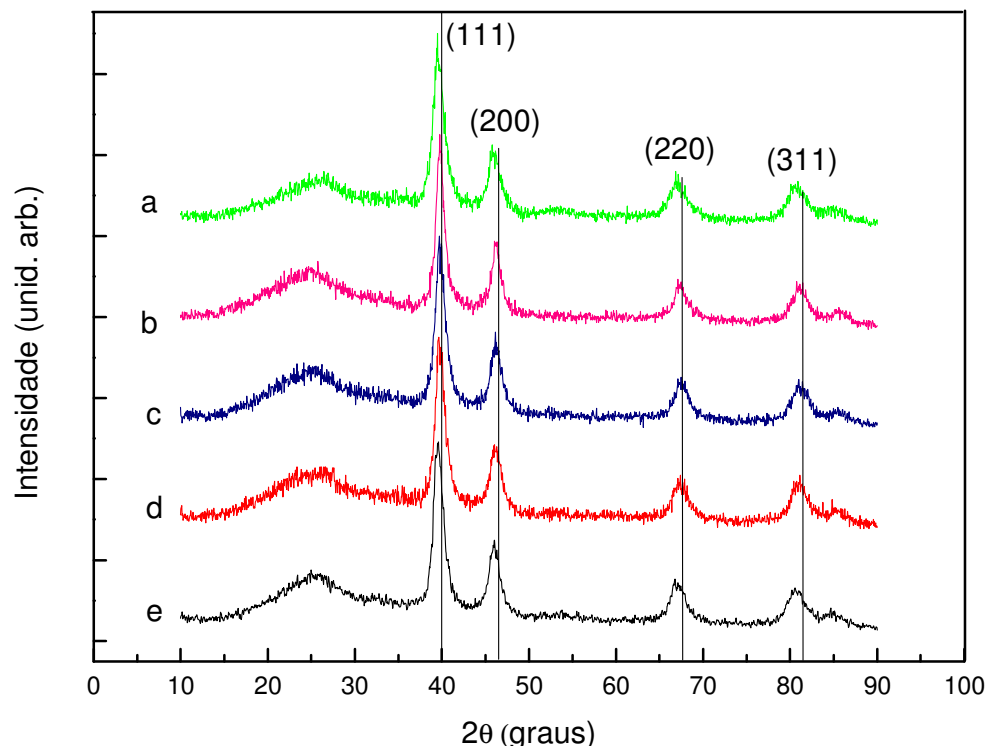


Figura 23. Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores preparados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos. a) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{20}/\text{C}$, b) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{15}/\text{C}$, c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{10}/\text{C}$ d) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_5/\text{C}$ and e) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_5\text{Ti}_{25}/\text{C}$.

Os resultados de EDX mostram que os valores de composição experimentais para todos os metais encontram-se relativamente próximos dos valores nominais, exceto para as composições $\text{C}/\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{15}$ e $\text{C}/\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_5$ que apresentaram cargas de Platina mais distantes do valor teórico.

Pela análise da figura 23, observa-se que todos os catalisadores apresentaram um pico em $\theta = 25,3^\circ$, que se refere à estrutura hexagonal do carbono XC-72 com plano de reflexão (002). Além disso, os catalisadores apresentaram picos em valores médios de $2\theta = 39,5^\circ$, $45,9^\circ$, $67,0^\circ$ e $80,8^\circ$ referentes, respectivamente, aos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311) da platina com estrutura cúbica de face centrada (CFC)⁶³. Contudo, em relação aos valores de referência, representados pelas linhas verticais na figura 19 em $2\theta = 40^\circ$, $46,4^\circ$, $67,5^\circ$ e $81,3^\circ$, os picos encontram-se ligeiramente deslocados para valores menores de 2θ . A adição de Ni à estrutura da platina promove um deslocamento dos picos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

para valores maiores de 2θ , e por conseguinte uma diminuição dos parâmetros de rede, o que indica uma contração da rede cristalina, conforme observado em alguns estudos^{14,34}. Em contrapartida, a adição de Sn²⁵, assim como de Ti⁶³, deslocam os picos para valores menores de 2θ , aumentando os valores dos parâmetros de rede, indicando assim uma expansão da rede cristalina. Tais tendências são observadas nos parâmetros de rede calculados para os catalisadores, apresentados na Tabela 2. Pela análise dos valores obtidos, observa-se que todos catalisadores apresentam parâmetros de rede maiores do que para a platina pura ($a = 3,920 \text{ \AA}$), o que indica uma expansão da rede cristalina, provavelmente pela incorporação dos demais metais. Contudo, não é possível afirmar qual(is) metais, preferencialmente, causam tal expansão, uma vez que cada um dos metais inseridos na estrutura da platina contribuem de forma diferente no deslocamento dos valores de 2θ e, por conseguinte, nos parâmetros de rede. Observa-se, todavia, uma tendência com relação à razão Ni/Ti e os valores de a . Quanto maior a razão Ni/Ti, menor a expansão da rede, por exemplo: Ni/Ti = 5/20 $\rightarrow a = 3.945$ e Ni/Ti ratio = 27/11 $\rightarrow a = 3.924$. Tal fato ocorre possivelmente devido à maior incorporação de Ni pela platina, já que este promove uma diminuição da rede.¹⁴

Como não são observados picos referentes ao Ni, Sn e Ti metálicos ou a seus óxidos, não é possível afirmar se algum dos metais está presente majoritariamente na forma metálica isolada ou em forma de liga bem como se houve formação preferencial de liga de platina com algum dos metais. Contudo, uma vez que os picos de difração da platina encontram-se deslocados, devido à contribuição conjunta dos três metais, é possível dizer que há formação de solução sólida, ou seja, houve a introdução de átomos dos outros metais na estrutura da platina. Além disso pode também haver presença de óxidos metálicos, em pequenas quantidades ou em forma amorfa.

A presença dos demais metais na estrutura da platina, mesmo que em pequena quantidade, pode suprir os sítios ativos da platina com oxigênio, na reação de eletro-oxidação de álcoois, devido à formação de espécies oxigenadas como SnO₂, NiOOH e TiOH, evitando assim o envenenamento dos sítios de Pt com monóxido de carbono pela sua oxidação a CO₂, desta forma, aumentando a atividade eletrocatalítica do material.^{31,35} Uma outra explicação pode ser encontrada no conceito de Pearson de ácidos e bases duros e moles⁶⁴. Segundo esse conceito

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ácido-base, as espécies químicas tendem a ter maior interatividade entre si quando suas densidades eletrônicas são complementares, ou seja, ácidos duros (altas cargas positivas) interagem preferencialmente com bases duras (altas cargas negativas) e o mesmo é válido para ácidos e bases moles e intermediários. A platina é tida como um metal mole e o grupo carbonil é uma base mole, logo há uma alta interação entre ambos. Porém, a presença dos demais metais em suas formas oxigenadas ao redor da Pt, uma vez que estes são ácidos duros e/ou intermediários, dependendo do grau de oxidação, promove uma menor adsorção de CO.

A partir dos dados extraídos das análises de DRX, foram feitos os cálculos de tamanho médio de partícula para cada catalisador pela da equação de Debye-Scherrer. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Os parâmetros referentes ao plano (222) não foram utilizados para cálculo devido à baixa intensidade dos picos e imprecisão na medida da intensidade à meia altura dos mesmos. De modo geral, todos os catalisadores apresentaram tamanhos médios de partícula entre 1,8 e 8,3 nm. Observa-se que os menores tamanhos são os relativos ao plano (220). Os tamanhos de partícula condizem com os observados na literatura para eletrocatalisadores metálicos^{26,35} e não se encontram distantes do tamanho médio para platina pura, de 2 a 7 nm¹⁸⁻²¹, dependendo do método de síntese. Maillard e colaboradores (2005)⁶⁵ estudaram a influência da aglomeração de partículas na atividade catalítica de nanopartículas de Pt suportadas em carbono para oxidação de CO em monocamada e concluíram que as partículas aglomeradas apresentaram atividade bem superior quando comparadas às nanopartículas de Pt isoladas ou à Pt policristalina. De acordo com o observado no trabalho de Maillard (2005)⁶⁵ bem como em outros estudos⁶⁵⁻⁶⁷, as reações de oxidação eletroquímicas em platina são sensíveis à natureza da superfície, o que significa que elas demandam uma formação cristalina e alta área superficial.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram obtidas 12 imagens para cada eletrocatalisador. As mais representativas, em termos de distribuição de partículas e nitidez estão apresentadas na figura 24.

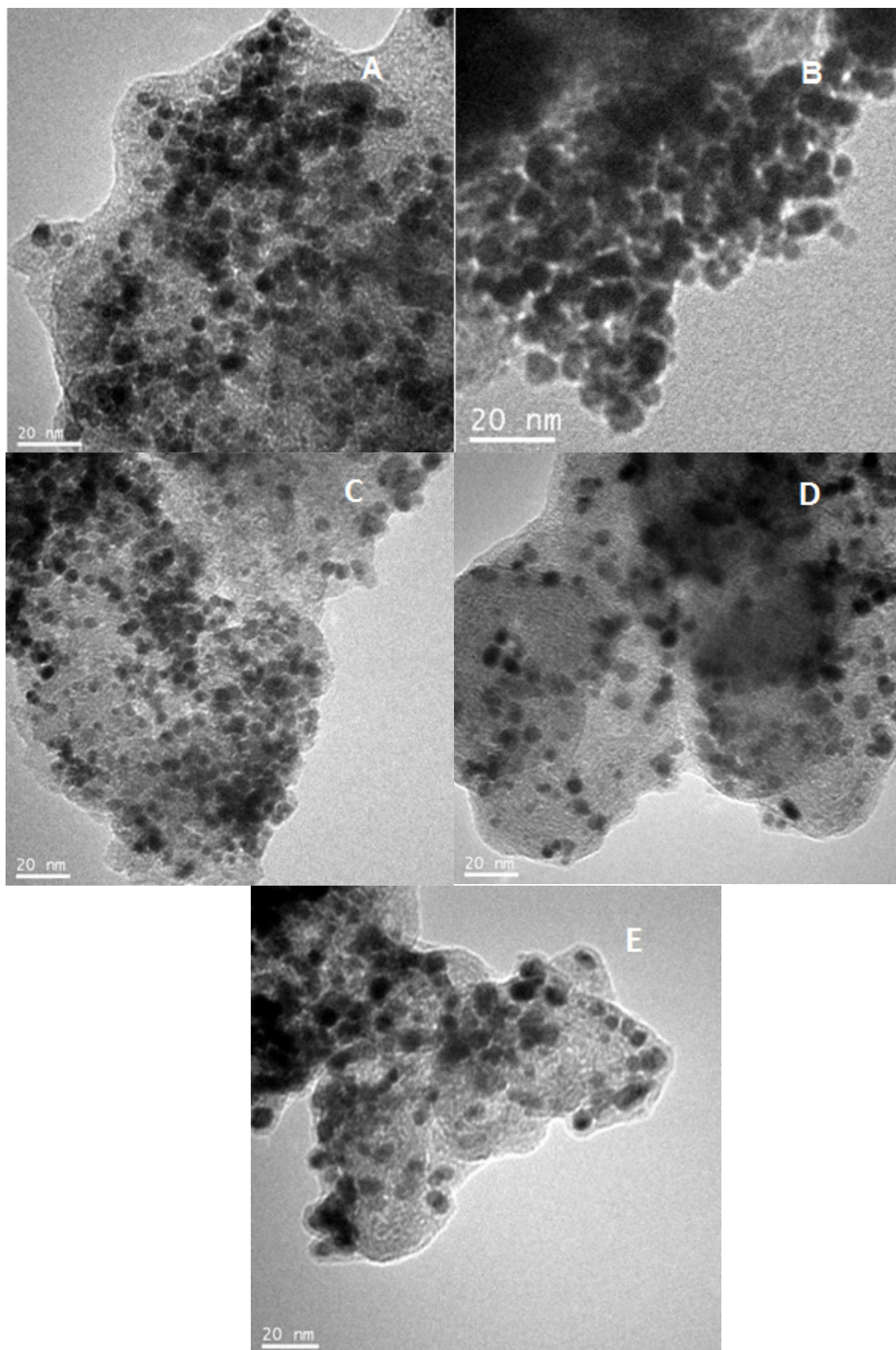


Figura 24. Imagens de MET dos diferentes electrocatalisadores: A) Pt₅₀Sn₂₀Ni₅Ti₂₅, B) Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀, C) Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ti₁₅, D) Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀ e E) Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise das imagens observa-se que todos os eletrocatalisadores apresentaram dispersão homogênea de partículas no suporte de carbono. Além disso, a maioria das partículas possui formato aproximadamente circular.

Através das medidas de diâmetro de partícula para todas as imagens de cada catalisador, utilizando o software IMAGE J, totalizando cerca de 400 partículas para cada composição, foram obtidos os histogramas que são apresentados na figura 25.

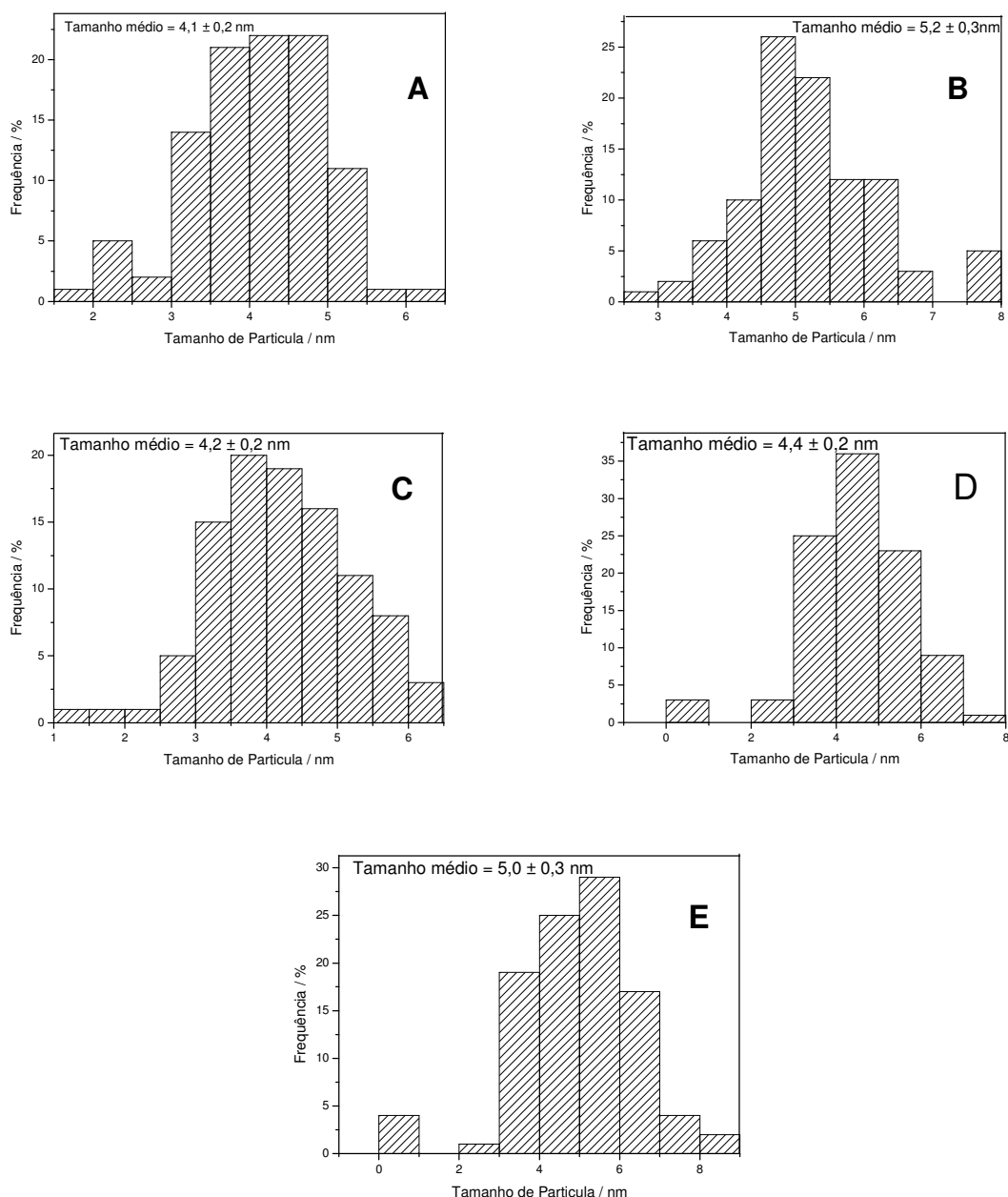


Figura 25. Histogramas com a distribuição dos tamanhos de partícula dos diferentes eletrocatalisadores: A) Pt₅₀Sn₂₀Ni₅Ti₂₅, B) Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀, C) Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ti₁₅, D) Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀ e E) Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando os histogramas observa-se que todos os catalisadores apresentam boa distribuição da população de tamanhos, na forma de gaussianas, e que os valores médios de tamanho encontram-se entre 4,0 e 5,2 nm. Tais valores encontram-se em concordância com os valores obtidos a partir das análises de raios X. Por se tratarem de materiais sintetizados com a finalidade de catalisar a eletro-oxidação de álcoois, e uma vez que a catálise ocorre na superfície dos metais, quanto menor e mais distribuídas as partículas do material estiverem, espera-se que melhor seja sua atividade devido à maior área superficial e homogeneidade do mesmo.

4.3 Voltametria Cíclica em meio ácido

As figuras 26 e 27 mostram os voltamogramas representativos para os diferentes eletrocatalisadores.

Na figura 26 observam-se maiores densidades de corrente para todas as composições, em todos os potenciais, quando comparados à Platina pura suportada em carbono, exceto para as composições $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{15}/\text{C}$, que apresentaram menores densidades de corrente na região de dessorção de hidrogênio. Além disso, observa-se uma indefinição dos picos referentes à região de hidrogênio, para todas as composições, quando comparadas à platina pura, o que provavelmente está relacionado com a presença do suporte de carbono, para o caso do catalisador Pt/C e à presença dos demais metais na superfície catalítica, para os demais catalisadores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

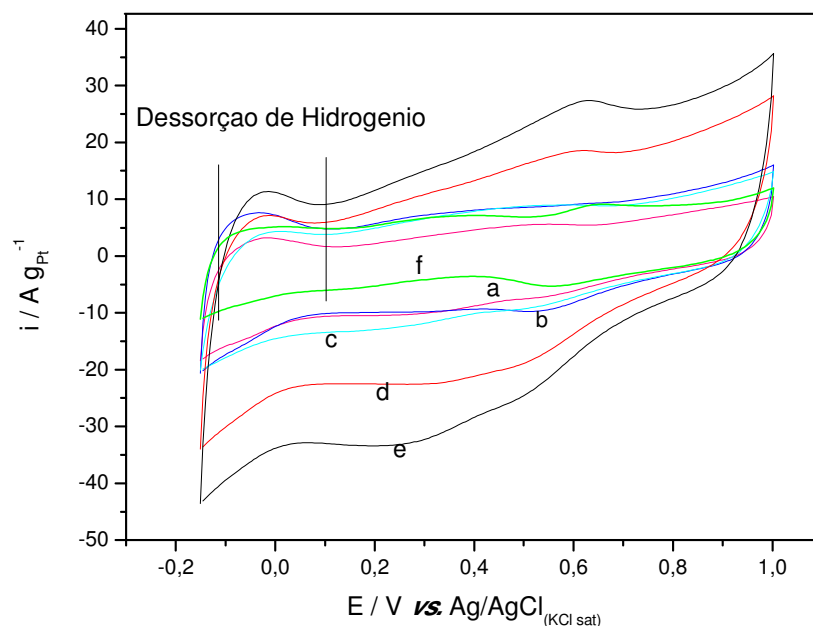


Figura 26. Voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para os diferentes eletrocatalisadores: a) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{20}/\text{C}$, b) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{5}\text{Ti}_{25}/\text{C}$, c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{15}/\text{C}$ d) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{10}/\text{C}$, e) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_5/\text{C}$ e f) Pt/C . Velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

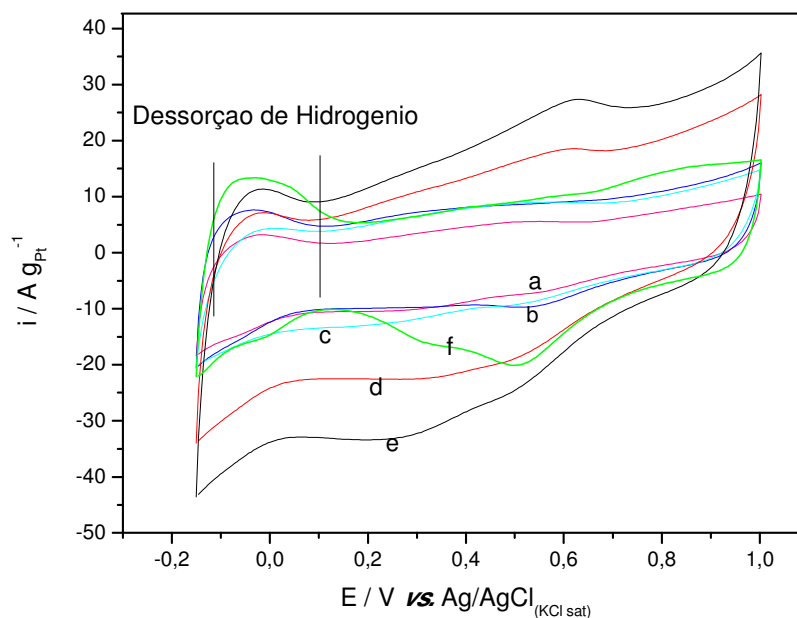


Figura 27. Voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para os diferentes eletrocatalisadores: a) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{20}/\text{C}$, b) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_5\text{Ti}_{25}/\text{C}$, c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{15}/\text{C}$ d) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{10}/\text{C}$, e) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_5/\text{C}$ e f) $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}/\text{C}$. Velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

Na figura 27 observa-se que a região de adsorção/dessorção ($-0,15-0,2 \text{ V vs.}$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ag/AgCl) de hidrogênio não está muito bem definida. Além disso, as densidades de corrente na região da dupla camada elétrica (0,2-0,5 V vs. Ag/AgCl) são maiores do que para catalisadores que contém somente platina. Tal característica é recorrente de eletrocatalisadores suportados em carbono, tendo metais de transição introduzidos na estrutura da Platina.^{16,21,25,35} Para catalisadores binários de PtSn²⁵ e PtNi¹⁴, essa característica também é observada, porém com um aumento relativamente pequeno. Já para catalisadores ternários PtSnNi³⁴ observam-se valores de corrente maiores do que para os catalisadores binários. Com isso, tem-se que a introdução conjunta de metais na estrutura da Platina ocasiona um aumento na carga da dupla camada elétrica.

Para o caso de catalisadores de Platina suportada em carbono pode-se estimar a área eletroquimicamente ativa assumindo a adsorção de um átomo de hidrogênio por átomo de Platina na superfície e que a carga superficial é igual a 220 C/cm²⁵⁰. Contudo, os catalisadores do presente estudo são multimetálicos, não se podendo fazer tal estimativa. Por isso, a fim de estimar o grau de atividade de cada catalisador, fez-se a integração dos picos de dessorção de hidrogênio dos respectivos voltamogramas em meio ácido, obtendo-se as densidades de carga transferidas no processo. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Densidades de Carga obtidas por integração da região de dessorção de Hidrogênio.

Composição nominal (%mol)	Composição experimental (%mol)	Densidade de Carga (Cg ⁻¹)
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₅ Ti ₂₅	Pt ₅₀ Sn ₂₅ Ni ₅ Ti ₂₀	27,3
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₂₀	Pt ₅₁ Sn ₂₅ Ni ₇ Ti ₁₇	9,72
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ti ₁₅	Pt ₃₈ Sn ₂₅ Ni ₁₆ Ti ₂₁	13,4
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₁₀	Pt ₅₀ Sn ₂₇ Ni ₁₅ Ti ₈	22,2
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ti ₅	Pt ₃₅ Sn ₂₇ Ni ₂₇ Ti ₁₁	38,9

Comparando-se os valores de carga obtidos observa-se que há uma tendência com relação à razão Ni/Ti. Quanto maior essa razão, maior a densidade de carga, como por exemplo: Ni/Ti = 7/17 → densidade de carga = 9,72 C/g_{Pt} e Ni/Ti = 27/11 → densidade de carga = 38,9 C/g_{Pt}, exceto para o catalisador com razão

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ni/Ti = 5/20. Tal comportamento pode ser explicado devido a uma maior dispersão das partículas metálicas no carbono e/ou pela formação de partículas ultrafinas. Além disso, tal fato pode estar relacionado tanto com a distribuição das partículas de pequeno tamanho quanto com uma maior formação de liga metálica entre a Pt e os demais metais, como observado nas análises de DRX e MET.

4.4 Eletro-oxidação do Etanol

4.4.1 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores em etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$) são apresentados na figura 28.

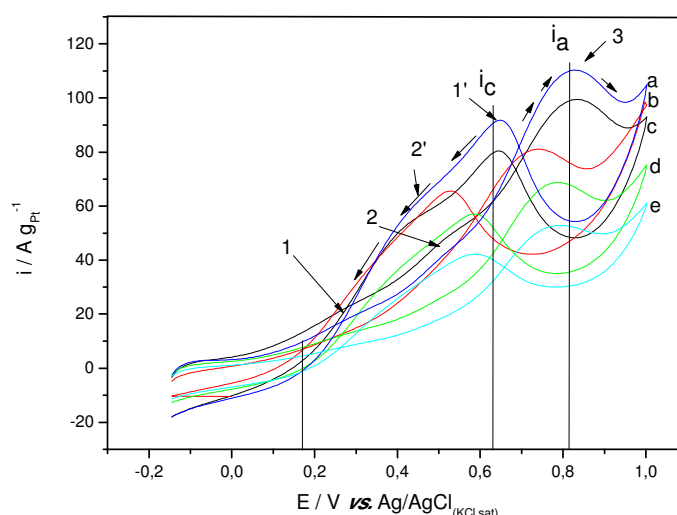


Figura 28. Voltamogramas cíclicos em Etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para os diferentes eletrocatalisadores: a) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀, b) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀, c) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ d) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ti₁₅ e e) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₅Ti₂₅.

Para todos eletrocatalisadores os valores de densidade de corrente na região de hidrogênio são menores comparados à Platina pura devido à adsorção de moléculas de etanol nos sítios da Platina. São observados três picos no sentido positivo de varredura de potencial (1, 2 e 3) e dois no sentido negativo (1' e 2') para as composições C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀, C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀ e C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ e dois picos em cada sentido para as demais composições. Tais picos devem ser

RESULTADOS E DISCUSSÃO

interpretados quanto à existência de espécies orgânicas energeticamente diferentes adsorvidas na superfície dos eletrocatalisadores, que levam à formação de diferentes intermediários, como exposto na literatura¹⁴. Segundo estudos teóricos³², as moléculas de álcool adsorvem nos sítios da Platina enquanto os demais metais promovem adsorção e dissociação de H₂O na forma de OH para oxidar os intermediários.

O potencial de início de oxidação do etanol (E_i) pode ser um importante parâmetro na determinação do melhor catalisador na eletro-oxidação de álcoois. Da Figura 16 observa-se que os catalisadores C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀ e C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ apresentam os menores potenciais, em cerca de 0,01 V vs. Ag/AgCl, enquanto os demais catalisadores têm início de oxidação em cerca de 0,1 e 0,2 V vs. Ag/AgCl. Tais valores são ligeiramente menores quando comparados a catalisadores ternários PtSnNi, cujos potenciais de início de oxidação do etanol encontram-se em cerca de 0,03-0,06 V vs. Ag/AgCl^{14,34,35}. Eles representam uma diminuição de até 0,2 V vs. Ag/AgCl no E_i comparados à Platina pura e confirmam o exposto na literatura, que a adição de metais oxofílicos, como Ni, Sn e Ti, à estrutura da Platina, diminuem o potencial de início de oxidação.³³⁻³⁵ Isso ocorre pois a presença dos demais metais causa um efeito sinérgico, tanto pelo suprimento de espécies oxigenadas aos sítios ativos pelo mecanismo bifuncional quanto pelo efeito eletrônico, resultante da modificação estrutural da Pt.¹⁶

O segundo pico de oxidação no sentido anódico de varredura (2) está possivelmente relacionado com a eletro-oxidação do CO adsorvido a CO₂ e o terceiro (3) corresponde à oxidação do etanol formando espécies menos oxidadas como acetaldeído e ácido acético.²⁴ Os picos 1' e 2' referem-se à oxidação do etanol na superfície da Platina reativada, que ocorre no sentido inverso de varredura. Além disso, os picos de oxidação no sentido negativo de varredura podem ser atribuídos à oxidação continuada das espécies químicas adsorvidas após oxidação do etanol. O processo de reativação ocorre para muitas moléculas orgânicas pequenas em eletrodos contendo Pt, o que mostra a interação destas com os sítios ativos.²⁶

As composições que apresentaram os maiores valores de densidade de corrente de pico, tanto no sentido anódico (i_a) quanto no catódico (i_c), foram C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀ e C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅.

4.4.2 Cronoamperometria

Os electrocatalisadores foram também submetidos a experimentos em potencial fixo de 0,4 V vs. Ag/AgCl por 7200s. Os resultados de cronoamperometria são apresentados nas figuras 29 e 30.

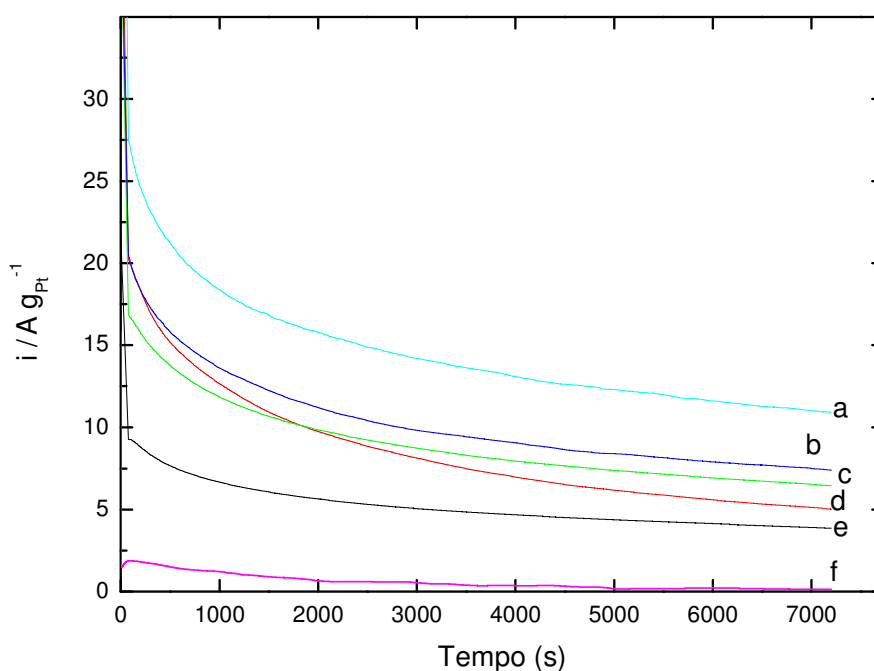


Figura 29. Cronoamperogramas em etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ com potencial fixo de 0,4 V vs. Ag/AgCl, para os diferentes electrocatalisadores: a) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, b) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, c) C/Pt50Sn20Ni15Ti15 d) C/Pt50Sn20Ni10Ti20, e) C/Pt50Sn20Ni5Ti25 e f) C/Pt.

Na figura 29 observa-se que todas os catalisadores apresentam densidades de corrente muito maiores do que para a platina pura suportada em carbono, o que era esperado, uma vez que os demais metais promovem uma maior atividade catalítica.

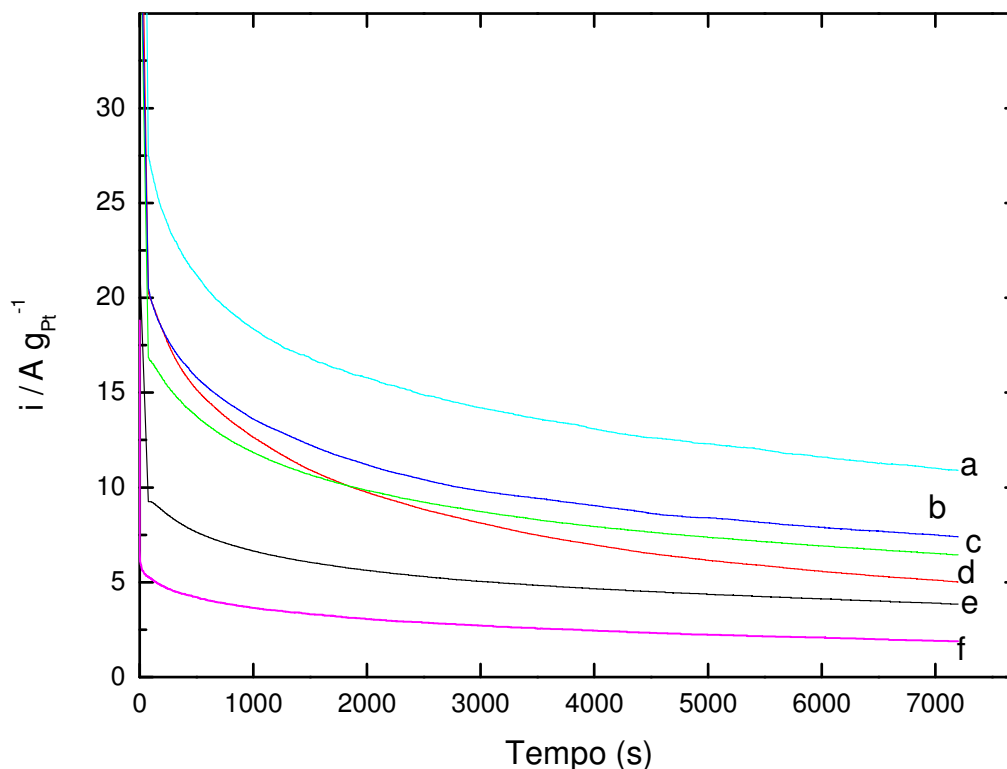


Figura 30. Cronoamperogramas em etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ com potencial fixo de $0,4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, para os diferentes eletrocatalisadores: a) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, b) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, c) C/Pt50Sn20Ni15Ti15 d) C/Pt50Sn20Ni10Ti20, e) C/Pt50Sn20Ni5Ti25 e f) C/Pt90Sn10.

A figura 30 apresenta os cronoamperogramas dos catalisadores sintetizados e da composição Pt90Sn10. Esse potencial foi escolhido, pois, dos testes de voltametria cíclica, observa-se que nele os eletrocatalisadores apresentam bons valores de corrente de oxidação, levando a alguns produtos reacionais e permitindo uma maior oxidação do etanol.

Durante os primeiros instantes de análise há uma redução brusca da corrente seguida por um breve declínio por longo tempo. Isso se deve ao fato de os sítios ativos dos catalisadores estarem inicialmente livres de moléculas orgânicas adsorvidas, promovendo uma alta taxa de adsorção. Contudo, após a ocupação de todos os sítios, a adsorção de uma nova molécula de etanol ocorrerá somente após a liberação de um sítio. Portanto a reação de oxidação do etanol é dependente do metal e ocorrerá mais rapidamente para metais com boa capacidade de oxidação de espécies responsáveis pelo envenenamento dos sítios ativos, como CO e CH_x . Por

RESULTADOS E DISCUSSÃO

isso a superfície metálica se torna instável e fenômenos como segregação, cristalização e aglomeração de partículas podem ocorrer degradando o material eletrocatalítico. Isto pode ser a possível causa do decréscimo da corrente em longo período de tempo.¹⁴

Pela análise da figura 30 observa-se que a composição com Ni₂₅Ti₅ apresentou o maior valor de i com o tempo, em torno de 12 A/g_{Pt}, o que é comparável aos melhores resultados de catalisadores PtSnNi apresentados na literatura de 12¹⁴ e 8³⁵ A/g_{Pt}. Além disso, os catalisadores do presente trabalho possuem somente 50% em mol de Pt, enquanto os da literatura possuem acima de 80%. Observa-se também que todos os catalisadores apresentaram maiores densidades de corrente quando comparados à composição C/Pt₉₀Sn₁₀, o que evidencia a promoção da atividade catalítica por parte do Ni e do Ti.

4.4.3 Testes de Célula

Os eletrocatalisadores foram testados em célula a combustível utilizando uma membrana de Nafion[®] como eletrólito. Os resultados são apresentados nas Figuras 31 e 32.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

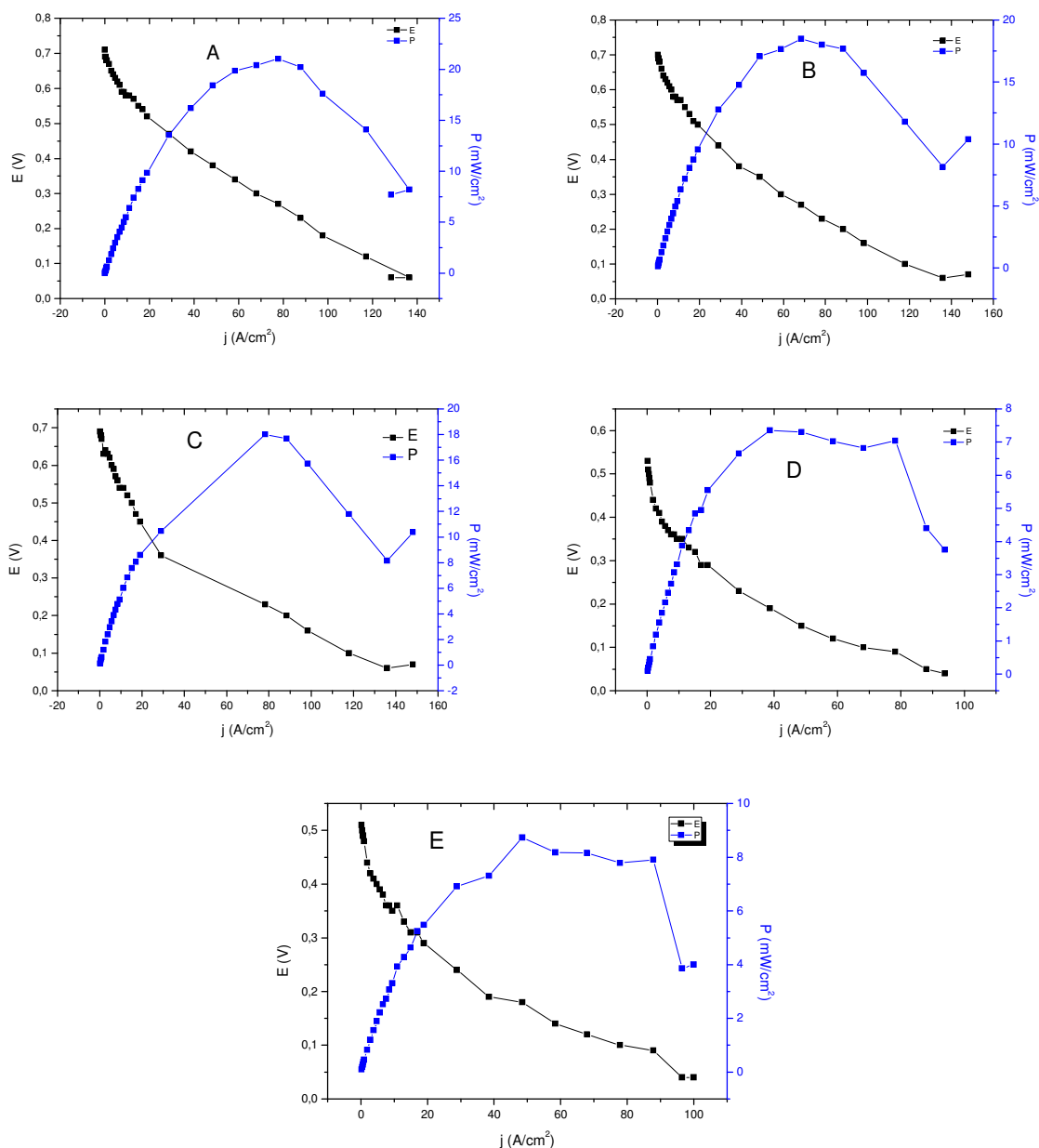


Figura 31. Testes de célula a combustível de etanol, operando a $85^\circ C$, concentração de etanol de $1,0 \text{ molL}^{-1}$, fluxo de combustível de 4 mL/min e carga de Platina no ânodo de $1,0 \text{ mg/cm}^2$, para os diferentes catalisadores: A) Pt50Sn20Ni5Ti25, B) Pt50Sn20Ni10Ti20, C) Pt50Sn20Ni15Ti15, D) Pt50Sn20Ni20Ti10, e E) Pt50Sn20Ni25Ti5.

Pela análise da figura 31 observa-se que os catalisadores apresentaram diferentes potenciais de circuito aberto. Tal medida pode dar um indício de capacidade catalítica uma vez que a força eletromotiva padrão para a eletro-oxidação do etanol em células a combustível é de $1,145 \text{ V vs. ERH}$, logo quanto mais próximo a esse valor, melhor tende a ser o desempenho do catalisador como

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ânodo nas células a etanol. Os maiores potenciais observados foram das composições Pt50Sn20Ni5Ti25, Pt50Sn20Ni10Ti20 e Pt50Sn20Ni15Ti15, em torno de 0,7 V vs. ERH. As demais composições apresentaram valores em torno de 0,5 V vs. ERH.

Os maiores valores obtidos para os catalisadores quaternários são maiores que o valor apresentado pela Platina pura (0,5V), semelhantes aos exibidos por catalisadores binários de PtRu (0,7V) e inferiores aos mostrados por binários de PtSn (50/50), de 0,8V.¹⁶

A figura 32 mostra as curvas de Potência vs. Densidade de corrente características para cada catalisador.

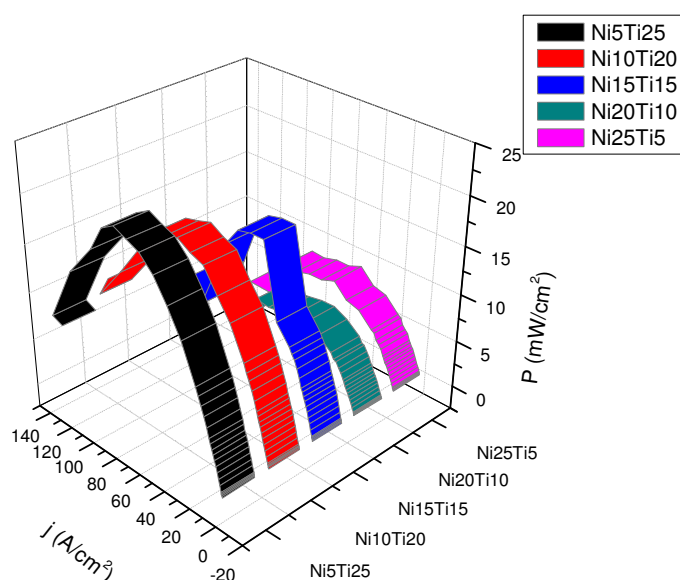


Figura 32. Curvas de Potência versus densidade de corrente para os catalisadores sintetizados pelo método DPP.

Na figura 32 pode-se notar a diferença de eficiência de cada composição nos testes de célula. Conforme apresentado pelos dados de potencial de circuito aberto, os catalisadores com maior potência foram Pt50Sn20Ni5Ti25, Pt50Sn20Ni10Ti20 e Pt50Sn20Ni15Ti15, com 20, 18,5 e 18,0 mW/cm² respectivamente. Os demais catalisadores apresentaram potências próximas às de catalisadores de Platina pura (7-10 mW/cm²).¹⁶

Os maiores valores de potência obtidos para os catalisadores quaternários são comparáveis aos valores exibidos por catalisadores binários de PtRu e PtW nas mesmas condições experimentais, porém muito inferiores aos obtidos para binários

PtSn.¹⁶

4.5 Eletro-oxidação do Glicerol

4.5.1 Voltametria Cíclica

Os eletrocatalisadores foram também testados na presença de glicerol. Os voltamogramas cíclicos obtidos para todas as composições são apresentados na figura 33.

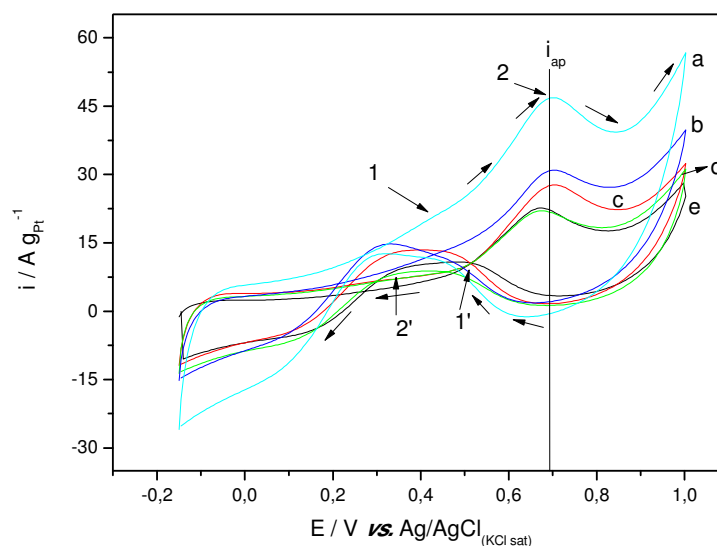


Figura 33. Voltamogramas cíclicos em glicerol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para: a) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅, b) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀, c) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀ d) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ti₁₅ e e) C/Pt₅₀Sn₂₀Ni₅Ti₂₅.

O desaparecimento dos picos de dessorção de hidrogênio na região de -0,15 a 0,2 V vs. Ag/AgCl, como presente na voltametria cíclica em meio ácido na ausência de álcoois, na Figura 23, indica que há moléculas de glicerol adsorvidas na superfície de todos os catalisadores, impedindo o processo de adsorção-dessorção de hidrogênio.

É possível observar que os eletrocatalisadores apresentam aproximadamente o mesmo potencial de início da oxidação do glicerol na varredura anódica, em torno de 0,1 V vs. Ag/AgCl, com exceção do eletrocatalisador Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀. Tal valor é

RESULTADOS E DISCUSSÃO

cerca de 100 mV menor que o observado para catalisadores contendo somente platina³⁸. Além disso, somente é possível observar quatro picos de oxidação: dois na varredura anódica (1 e 2) e dois na catódica (1' e 2').

Gomes *et al.* (2012)⁶⁸ investigaram a eletro-oxidação do glicerol em monocristais de Pt em meio ácido e concluíram que tal processo reacional é sensível ao tipo de superfície catalítica. Para potenciais em torno de 0,05 V vs. ERH, foram detectados CO e CO₂ para os planos cristalográficos (100) e (110) da platina enquanto outros produtos com três átomos de carbono foram encontrados para o plano (111).

Simões *et al.* (2010)³⁸ estudaram a natureza dos intermediários formados durante a oxidação do glicerol na presença de catalisadores de Pt, Pd e Au. Eles encontraram que os picos na varredura anódica estão relacionados com a abstração de um hidrogênio do glicerol, convertendo-o a gliceraldeído, sendo esse então convertido ao íon glicerato e finalmente ao íon mesoxalato.

De forma análoga ao etanol, a voltametria cíclica em glicerol exhibe picos de oxidação na varredura catódica. Esses picos estão também relacionados à oxidação de intermediários adsorvidos, como os íons glicerato e hidroxopiruvato sendo convertidos em espécies químicas mais oxidadas como os íons tartronato e mesoxalato. O acúmulo de tais espécies adsorvidas nos sítios ativos resultam em um bloqueio dos mesmos, diminuindo o desempenho catalítico⁴³.

Também de forma semelhante ao etanol, as ondas de oxidação do glicerol na varredura anódica encontram-se na região de oxidação da platina de 0,6 a 0,8 V vs. Ag/AgCl. Tal fato sugere que a oxidação desses álcoois requer a presença de grupos hidroxila adsorvidos na superfície catalítica.

Nota-se também na figura 33 que os eletrocatalisadores com maiores valores de corrente de pico na varredura anódica normalizada pela massa de Pt (i_a) foram o Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ti₁₀ e o Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ respectivamente. Tal resultado difere do apresentado pelas voltametrias em etanol uma vez que os catalisadores com maiores valores de i de pico foram o Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ e o Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀ respectivamente. Isso indica que a atividade catalítica dos catalisadores depende da espécie química a ser oxidada, ou seja, um catalisador que apresenta alta atividade catalítica para etanol não necessariamente apresentará a mesma propriedade frente ao glicerol. Os valores de i pico apresentados por ambos os eletrocatalisadores,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

aproximadamente 30 e 25 A/gPt, quando comparados àqueles apresentados por electrocatalisadores PtSn no trabalho de Zheng et al. (2011)⁴⁸ que são de cerca de 12 a 15 A/gPt, são um indício de que a adição de Ni e Ti em catalisadores PtSn pode resultar em catalisadores com uma maior eficiência na eletro-oxidação do glicerol.

4.5.1 Cronoamperometria

As figuras 34 e 35 apresentam os resultados de cronoamperometria obtidos para os catalisadores na presença de 1,0 M glicerol.

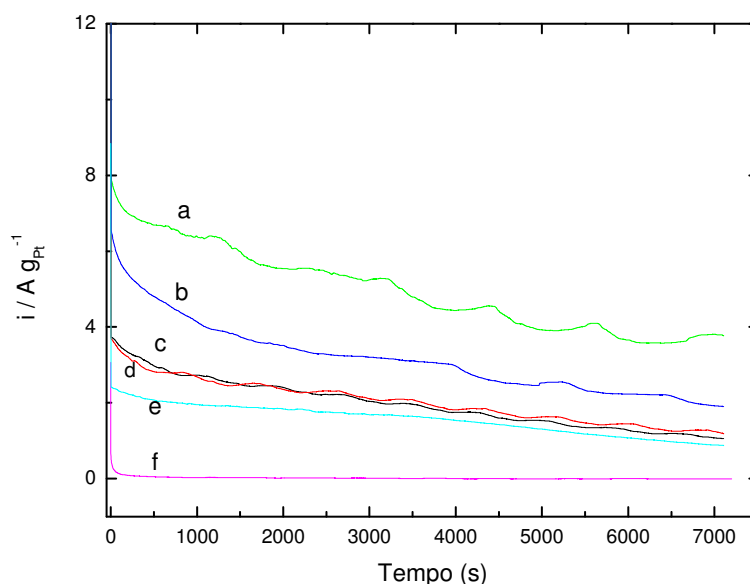


Figura 34. Cronoamperometria dos diferentes catalisadores em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $400 \text{ mV vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}$. a) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, b) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, c) C/Pt50Sn20Ni10Ti20 d) C/Pt50Sn20Ni15Ti15, e) C/Pt50Sn20Ni25Ti5 e f) C/Pt.

Na figura 34 observa-se a maior densidade de corrente apresentada pelos demais catalisadores frente a platina pura suportada em carbono, o que, assim como para a eletro-oxidação do etanol, era esperado devido à promoção da atividade catalítica por parte dos demais metais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

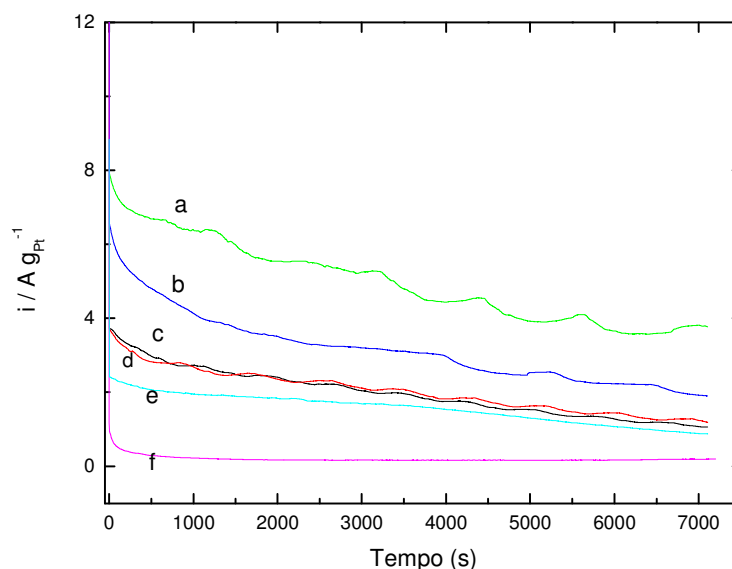


Figura 35. Cronoamperometria dos diferentes catalisadores em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $400 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ (KCl sat.). a) C/Pt50Sn20Ni20Ti10, b) C/Pt50Sn20Ni25Ti5, c) C/Pt50Sn20Ni10Ti20 d) C/Pt50Sn20Ni15Ti15, e) C/Pt50Sn20Ni25Ti5 e f) C/Pt90Sn10.

Os testes cronoamperométricos em glicerol foram também conduzidos em potencial fixo de $0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ pois, pelos testes de voltametria cíclica, observa-se um pico de oxidação em torno desse potencial além de haver nele também a contribuição da corrente catódica, que para todos os catalisadores possui potencial de pico em torno de $0,4 \text{ V}$.

Assim como para o etanol, os testes de cronoamperometria para glicerol exibem uma brusca redução da corrente nos primeiros instantes seguida por um breve declínio por longo tempo. Tal comportamento é explicado pela alta taxa de adsorção das moléculas de glicerol nos sítios da platina inicialmente livres seguida de lenta liberação e adsorção de novas moléculas nos mesmos¹⁴.

Observa-se que o catalisador que apresentou maior densidade de corrente normalizada pela massa de Platina foi o Pt50Sn20Ni20Ti10, cerca de 4 A/gPt . Tal observação encontra-se de acordo com os resultados apresentados na Figura 29, uma vez que este catalisador apresentou os maiores valores de corrente com o potencial juntamente ao Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅.

Também de forma análoga ao etanol, todos os catalisadores apresentaram maiores densidades de corrente comparados à composição C/Pt90Sn10, o que

RESULTADOS E DISCUSSÃO

evidencia a promoção catalítica por parte do Ni e do Ti para a eletro-oxidação do glicerol.

O efeito sinérgico obtido a partir do Ti e do Ni pode ser explicado pela ativação de moléculas de água interfaciais em potenciais mais baixos do que no caso da C/Pt90Sn10, devido à presença de sítios preferenciais para adsorção de espécies -OH_{ads} , como proposto na literatura⁶⁹ para o caso dos catalisadores PtSnW. Além disso, Beyhan *et. al.* (2013)⁷⁰ investigaram nanocatalisadores C/PtSnNi para oxidação do etanol e observaram que a presença do Ni em catalisadores C/PtSn pode facilitar a quebra da ligação C-C na superfície da Pt.

5. CONCLUSÃO

Pelos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que todos os eletrocatalisadores são compostos principalmente por Platina com estrutura cristalina cúbica de face centrada.

Todos os catalisadores sintetizados apresentaram tamanhos de partícula satisfatórios, variando de 1,8 a 8,3 nm para os dados DRX e de 4 a 6 nm para as análises de TEM e mostraram atividade frente a oxidação de etanol e glicerol.

A composição Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ti₅ apresentou os melhores resultados de voltametria cíclica na presença de glicerol e da mesma forma os maiores valores, comparáveis à literatura, na presença de etanol. Essa composição mostrou também as maiores densidades de corrente na cronoamperometria na presença de etanol, cerca de 12 Ag⁻¹.

Os testes de célula a combustível a etanol mostraram que os catalisadores PtSnNiTi sintetizados não apresentam potência de célula substancial, sendo que o maior valor foi de 20 mW/cm² para a composição Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ti₂₀.

De forma geral, os dados de voltametria cíclica e cronoamperometria indicam que a adição de Ni e Ti em catalisadores PtSn aumentam a atividade catalítica destes frente a oxidação tanto de etanol quanto de glicerol.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. *Quim. Nova*, **32(3)**, 582-587, 2009.
- 2 – EPE – Empresa de Pesquisas energéticas, Balanço energético nacional 2012 – Ano base 2011: Resultados preliminares. Disponível em https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf Acessado em 01 de Abril de 2013.
- 3 – GONÇALVES, B. R. L. **Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn**. Dissertação de mestrado. Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010, 150p.
- 4 – Biocombustíveis. Disponível em www.anp.gov.br. Acessado em 04 de Janeiro de 2013.
- 5 – SANTOS, F. A., Biocombustíveis: prós e contras. Disponível em <http://home.utad.pt/~fsantos/pub-fas/Biocombustiveis.pdf>. Acessado em 04 de Janeiro de 2013.
- 6 – Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Disponível em www.bioetanoldecana.org/pt/download/bioetanol.pdf Acessado em 01 de Abril de 2013.
- 7 – Programa nacional de produção e uso do biodiesel. Disponível em <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html> Acessado em 01 de Abril de 2013.
- 8 – APROBIO. Disponível em <http://www.aprobio.com.br/legislacao.html> Acessado em 01 de Abril de 2013.
- 9 – VILLULAS, H. M., TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Células a combustível. *Quim. Nova na Escola*, **15**, 28-34, 2002.
- 10 – TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e aplicações. 2ª Ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 217p.
- 11 – U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF FOSSIL ENERGY. National Energy Technology Laboratory. Fuel cell Handbook. 7. Ed. Morgantown, West Virginia. EG&G Technical Services Inc, 2004. 427p.
- 12 – DuPont Fuel Cells. Disponível em http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf Acessado

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

em 02 de Abril de 2013.

13 – SANTOS, F. A. C. M. e SANTOS, F. M. S. M, Células de combustível.

Disponível em www.ipv.pt/millennium/Millennium29/21.pdf. Acessado em 05 de Janeiro de 2013.

14 – ALMEIDA, T. S., KOKOH, K. B., DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **36**, 3803-3810, 2011.

15 – The energy content of Fuels. Disponível em

<http://galileo.phys.virginia.edu/outreach/8thgradesol/FuelEnergyFrm.htm> Acessado em 02 de Abril de 2013.

16 – SONG, S. Q., ZHOU, W. J., ZHOU, Z. H. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **30**, 995-1001, 2005.

17 – VENANCIO, E. C., NAPPORN, W. T., MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. *Electrochim. Acta*, **47**, 1495-1501, 2002.

18 – IWASITA, T., PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta*, **39(4)**, 531-537, 1994.

19 – IWASITA, T., PASTOR, E. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, **39(4)**, 547-551, 1994.

20 – ALCALÁ, R., MAVRIKAKIS, M., DUMESIC, J. A. DFT studies for cleavage of C–C and C–O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). *J. of Catalysis*, **218**, 178-190, 2003.

21 – WANG, H., JUSYS, Z., BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19413-19424, 2004.

22 – DE SOUZA, R. F. B., SILVA, J. C. M., SIMÕES, F. C., CALEGARO, M. L., NETO, A. O., SANTOS, M. C. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR. *Inter. J. Electrochem. Science*, **7**, 5356-5366, 2012.

23 – VAN SANTEN, R. A., VAN LEEUWEN, P. W. N. M., AVERILL, M. B. A., *Catalysis: An Integrated Approach*, 2 ed. Elsevier Science BV, Amsterdam, 1999, 567p.

24 – KUTZ, R. B., BRAUNSCHWEIG B., MUKHERJEE, P., BEHRENS, R. L.,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DLOTT, D. D., WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. *J. of Catalysis*, **278**, 181-188, 2011.
- 25 – PURGATO, F. L. S., OLIVI, P., LÉGER, J. M., DE ANDRADE, A. R., TREMILIOSI-FILHO, G., LAMY, E. R. C., KOKOH, K. B. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. *J. Electroanal. Chem.*, **628**, 81-89, 2009.
- 26 – CUNHA, E. M., RIBEIRO, J., KOKOH, K. B., DE ANDRADE, A. R., Preparation, characterization and application of PtRuSn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **36**, 11034-11042, 2011.
- 27 – ZHOU, W. J., LI, W. Z., SONG, S. Q., ZHOU, Z. H., JIANG, L. H., SUN, G. Q., XIN, Q., POULIANITIS, K., KONTOU, S., TSIKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, **131**, 217-233, 2004.
- 28 – LOPES, T., ANTOLINI, E., COLMATI, F., GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, **164(1)**, 111-114, 2007.
- 29 – AMMAM, M., PREST, L. E., PAURIC, A. D., EASTON, E. B. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Binary PtMn/C Alloy Catalysts towards Ethanol Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **159(2)**, 195-200, 2007.
- 30 – TAYAL, J., RAWAT, B., BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *Inter. J. Hydrogen Energy*. **36**, 14884-14897, 2011.
- 31 – GORDON A. R. **Evaluation of TiO₂ as a Pt-Catalyst Support in a Direct Ethanol Fuel Cell**. Dissertação de Mestrado. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2012, 170p.
- 32 – XU, Z. F., WANG, Y. Effects of Alloyed Metal on the Catalysis Activity of Pt for Ethanol Partial Oxidation: Adsorption and Dehydrogenation on Pt₃M (M=Pt, Ru, Sn, Re, Rh, and Pd). *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*, **115**, 20565-20571, 2011.
- 33 – BARANOVA, E. A., PADILLA, M. A., HALEVI, B., AMIR, T., ARTYUSHKOVA, K., ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties. *Electrochimica Acta*, **80**, 377-382, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 34 – BONESI, A., TRIACA, W. E., CASTRO LUNA, A. M. Nanocatalysts for Ethanol Oxidation. Synthesis and Characterisation. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **27(3)**, 193-201, 2009.
- 35 – SPINACE, E. V., LINARDI, M., NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochem. Comm.*, **7**, 365-369, 2005.
- 36 – WANG, F., ZHENG, Y., GUO, Y. The Promoting Effect of Europium on PtSn/C Catalyst for Ethanol Oxidation. *Fuel Cells*, **10(6)**, 1100-1107, 2010.
- 37 – LEE, E. **Development of anode catalysts for direct alcohol fuel cells**. Tese de Doutorado. Faculty of the Graduate School of the University of Texas at Austin. Austin, 2010, 177p.
- 38 – SIMÕES, M., BARANTON, S., COUNTANCEAU, 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**, 354-362, 2010.
- 39 – XIE, S. W., CHEN, S., LIU, Z. Q., XU, C. W. Comparison of Alcohol Electrooxidation on Pt and Pd Electrodes in Alkaline Medium. *Int. J. Electrochem. Science*, **6**, 882-888, 2011.
- 40 – Calorific Values. Disponível em http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/experiment.htm
Acessado em 02 de Abril de 2013.
- 41 – GRACE, N., PANDIAN, K. Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes – A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol. *Electrochem. Comm.*, **8**, 1340-1348, 2006.
- 42 – BAMBAGIONI, V., BIANCHINI, C., MARCHIONNI, A., FILIPPI, J., VIZZA, F., TEDDY, J., SERP, P., ZHIANI, M. Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol =methanol, ethanol, glycerol). *J. Power Sources*, **190**, 241-251, 2009.
- 43 – 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**, 295-301, 2012.
- 44 – 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 glycerolelectrooxidation. *Applied catalysis A:*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

General, **429-430**, 39-47, 2012.

45 – CALIMAN, C. C., SANTOS, D. M., RIBEIRO, J. Synthesis and Electrochemical Characterization of the Pt-based Catalysts for the Glycerol Oxidation. *ECS Transactions*, **43(1)**, 135-141, 2012.

46 – COLMATI, F., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. R., Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. *J. Power Sources*, **157**, 98-103, 2005.

47 – YANG, L. X., SCOTT, A. K., ROY, C. S., A comparative study of PtRu and PtRuSn thermally formed on titanium mesh for methanol electro-oxidation. *J. Power Sources*, **137**, 257-263, 2004.

48 – ZHENG, L., XIONG, L., LIU, Q., HAN, K., LIU, W., LI, Y., TAO, K., NIU, L. Enhanced electrocatalytic activity for the oxidation of liquid fuels on PtSn nanoparticles. *Electrochimica Acta*, **56**, 9860-9867, 2011.

49 – ARTEM, L. M., SANTOS, D. M., DE ANDRADE, A. R., KOKOH, K. B., RIBEIRO, J. Development of Ternary and Quaternary Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol, *The scientific world journal*, 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3353481>. Acessado em 14 de Janeiro de 2013.

50 – DOSSLAND, L. T. **Electro-oxidation of ethanol at Pt electrodes with the use of a Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) technique**. Dissertação de Mestrado. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2012, 85p.

51 – PEDLEY, J. B., NAYLOR, R. D., KIRBY, S. P., Thermochemical Data of Organic Compounds, 2^a Ed., Chapman & Hall, Londres, 1986, 792p.

52 – SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., Fundamentos de Química Analítica, 8^a Ed., Pioneira Thompson Learning, 2006, 999p.

53 – BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A., Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações, Oxford University Press, Nova York, 1993, 471p.

54 – SAWYER, D. T., SOBKOWIAK, A., ROBERTS JR., J. L., Electrochemistry for chemists, 2^a Ed., John Wiley & Sons Inc., EUA, 1995, 528p.

55 – PLAMBECK, J. A., Electroanalytical chemistry: Basic principles and applications, John Wiley & Sons Inc., EUA, 1982, 404p.

56 – EGERTON, R. F., Physical principles of electron microscopy, Springer, Nova

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

York, 2008, 197p.

57 – CULLITY, B. D., Elements of X-ray diffraction. 2^a Ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc., EUA, 1978. 555p.

58 – WARREN, B. E., X-Ray Diffraction. Dover Publications Inc., EUA, 1990, 377p.

59 – KAHN, H., PMI-2201 Difração de raios X, Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acessado em 02 de Fevereiro de 2013.

60 – KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2^aEd. Wiley & Sons, EUA, 1974, 996p.

61 – FAJARDO, H. V., LONGO, E., LEITE, E. R., LIBANORI, R., PROBST, L. F. D., CARREÑO, N. L. V. Synthesis, characterization and catalytic properties of nanocrystalline Y₂O₃-coated TiO₂ in the ethanol dehydration reaction. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392012000200018&script=sci_arttext. Acessado em 17 de Janeiro de 2013.

62 – PECHINI, M. P., ADAMS, N., US Patent 3, 330, 697:1, 1967.

63 – Powder Diffraction File:01-087-0646 Joint Committee on Powder Diffraction Standards Inter. Center for Diffraction Data, v. PDF-2, 2011.

64 – Lewis Acids and Bases: Hard and Soft Acid/Base Theory. Disponível em: <http://www.wpi.edu/Academics/Depts/Chemistry/Courses/CH502/Lewisacidbasehsab.html> Acessado em 02 de Abril de 2013.

65 – MAILLARD, F., SCHREIER, S., HANZLIK, M., SAVINOVA, E. R., WEINKAUF, S., STIMMING, U., Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 385-393, 2004.

66 – ALCALÁ, R., MAVRIKAKIS, M., DUMESIC, J. A., DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). *J. Catalysis*, **218**, 179-190, 2003.

67 – WANG, H., JUSYS, Z., BEHM, R., Ethanol electrooxidation on a carbon supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. *J. Phys. Chem. B*, **108(50)**, 19413-19424, 2004.

68 – GOMES, J. F., DE PAULA, F. B. C., GASPAROTTO, H. S., TREMILIOSI-FILHO, G., The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. *Electrochimica Acta*, **76**, 88-93, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

69 – RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D. M., LÉGER, J. M., HAHN, F., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R., TREMILIOSI-FILHO, G., KOKOH, K. B., Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 653-662, 2008.

70 – BEYHAN S., LÉGER, J.M., KADIRGAN, F., Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell, *Applied Catalysis B: Environmental*, **130**, 305-313, 2013.