

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

*Oxidação de Etanol em Temperaturas
Elevadas*

Bruno Alarcon Fernandes Previdello

Dissertação apresentada no Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael González

São Carlos
2009

O ignorante afirma, o sábio dúvida, o sensato reflete.

(Aristóteles)

*À todos que acreditaram e me apoiaram
durante todo o caminho percorrido, sem
essa força nada seria possível.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Ernesto Rafael González.

Ao Valdecir Paganin e a Ana Paula Martins Camargo por toda ajuda nos experimentos.

Aos todos os amigos de trabalho. Em especial ao Daniel Augusto Cantane e Raphael Nagao de Sousa pela colaboração na confecção desta dissertação através de discussões construtivas.

À minha família pelo apoio em todos os momentos.

Minha namorada Daniella que me ajudou muito durante essa fase de minha vida.

Ao Instituto de Química de São Carlos por todo suporte oferecido.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
ABREVIATURAS	V
SÍMBOLOS	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	2
1.1.1 <i>Membrana de Trocadora de Prótons (PEMFC – “Proton Exchange Membrane Fuel Cell”)</i>	4
1.1.2 <i>Células a Combustível de uso direto de etanol (DEFC – “Direct Ethanol Fuel Cell”)</i>	7
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	14
CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.2 LIGAS CATALISADORAS	16
3.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA	18
3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	20
3.4.1 <i>Voltametria cíclica</i>	20
3.4.2 <i>Cronoamperometria</i>	23
3.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS	24
3.5.1 <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)</i>	24
3.5.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	24
3.5.3 <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	25
3.6 ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE (E_a)	26

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 DETERMINAÇÃO DE CORRENTE APLICADA NO ELETRODO DINÂMICO DE HIDROGÊNIO (EDH) .	27
4.2 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS	28
4.2.1 <i>Pressão</i>	28
4.2.2 <i>Temperatura</i>	29
4.3 NORMALIZAÇÃO DA ÁREA	33
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS LIGAS	35
4.4.1 <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)</i>	35
4.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	37
4.4.3 <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	44
4.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	47
4.5.1 <i>Platina Policristalina</i>	47
4.5.2 <i>Ligas Catalisadoras</i>	72
4.6 ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE (E_a)	81
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	84

Lista de Figuras

FIGURA 1: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM.	5
FIGURA 2: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL.....	8
FIGURA 3: ESQUEMA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	18
FIGURA 4: ESQUEMA DO ELETRODO DINÂMICO DE HIDROGÊNIO (EDH).....	19
FIGURA 5: VARIAÇÃO DO POTENCIAL APLICADO COM O TEMPO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA, MOSTRANDO O POTENCIAL INICIAL, E_i , PARANDO NO VALOR ESCOLHIDO, E_f , POTENCIAL MÁXIMO E MÍNIMO (E_{MAX} E E_{MIN} , RESPECTIVAMENTE). A VELOCIDADE DE VARREDURA $ dE/dt =v$	21
FIGURA 6: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO PARA O ELETRODO DE PT POLICRISTALINA EM 5 MOL L ⁻¹ DE ÁCIDO FOSFÓRICO. VELOCIDADE DE 50 MV S ⁻¹ , 25 °C.....	22
FIGURA 7: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO FOSFÓRICO 14,6 MOL L ⁻¹ (VELOCIDADE DE VARREDURA 50 MV S ⁻¹ E INTERVALO DE CORRENTE APLICADA DE 100 μA A 1 mA). TEMPERATURA DE 25 °C.....	27
FIGURA 8: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS A 50 MV S ⁻¹ DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 14,6 MOL L ⁻¹ . TEMPERATURA DE 25 °C.	29
FIGURA 9: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 14,6 MOL L ⁻¹ . VELOCIDADE DE VARREDURA 20 MV S ⁻¹ E PRESSÃO 18 À 20 ATM.	30
FIGURA 10: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 14,6 MOL L ⁻¹ APÓS INTRODUÇÃO DO COEFICIENTE DE TEMPERATURA ABSOLUTA. VELOCIDADE DE VARREDURA 20 MV S ⁻¹ E PRESSÃO 18 À 20 ATM.	32
FIGURA 11: VOLTAMOGRAMA DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ (VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV S ⁻¹), A LINHA TRACEJADA (---) CORRESPONDE OXIDAÇÃO DA MONOCAMADA DE CO _{ADS} COM A RESPECTIVA PORCENTAGEM DE RECOBRIMENTO. TEMPERATURA DE 25 °C.....	33
FIGURA 12: DESEMPENHO DAS LIGAS NA PORCENTAGEM DE OXIDAÇÃO DE UMA MONOCAMADA DE CO _{ADS} COM O POTENCIAL, NA VARREDURA ANÓDICA. TEMPERATURA DE 25 °C.	34
FIGURA 13: ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) PARA A LIGA PtSn.	36
FIGURA 14: FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA PtRh COM AMPLIAÇÃO DE X1000 (ESQUERDA) E X2000 (DIREITA)....	38
FIGURA 15: DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS PLATINA (Pt) E RÓDIO (Rh).....	39
FIGURA 16: FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA Pt ₃ Ru ₂ COM AMPLIAÇÃO DE X1000 (ESQUERDA) E X2000 (DIREITA).	40
FIGURA 17: DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS PLATINA (Pt), RUTÊNIO (Ru) E OXIGÊNIO (O).	41
FIGURA 18: FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA PtSn COM AMPLIAÇÃO DE X1000 (ESQUERDA) E X2000 (DIREITA)....	42

FIGURA 19: DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS PLATINA (Pt), ESTANHO (Sn) E OXIGÊNIO (O).	43
FIGURA 20: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA A LIGA PTRH, COM DESTAQUE PARA OS PLANOS CRISTALOGRAFICOS.....	44
FIGURA 21: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA AS PT_3RU_2 , COM DESTAQUE PARA OS PLANOS CRISTALOGRAFICOS.....	45
FIGURA 22: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA A LIGA PtSn.....	46
FIGURA 23: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ E 5 mol L^{-1} . VELOCIDADE DE VARREDURA 50 mV s^{-1} , TEMPERATURA 25°C E PRESSÃO 1 ATM.....	47
FIGURA 24: DETALHE DA VARREDURA ANÓDICA DE POTENCIAL DA PT POLICRISTALINA EM ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6$ mol L^{-1} (A) E 5 mol L^{-1} (B), VELOCIDADE DE VARREDURA 20 mV s^{-1} E PRESSÃO DE 18 - 20 ATM.	50
FIGURA 25: REGIÃO DE REDUÇÃO DE ÓXIDO NO ELETRODO DE PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6 \text{ mol L}^{-1}$	51
FIGURA 26: PORCENTAGEM DE RECOBRIMENTO DE ÓXIDO DO ELETRODO DE PT POLICRISTALINA VERSUS O POTENCIAL EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6 \text{ mol L}^{-1}$	52
FIGURA 27: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ E 5 mol L^{-1} (— PRETA) E APÓS A ADIÇÃO DE ETANOL 1 mol L^{-1} (— VERDE), VELOCIDADE DE VARREDURA 20 mV.s^{-1} , TEMPERATURA 25°C E PRESSÃO DE 11 ATM.	53
FIGURA 28: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ E 5 mol L^{-1} EM ETANOL 1 mol L^{-1} PARA PT POLICRISTALINA. SENDO APRESENTADOS EM (A) A DIFERENÇA NA CORRENTE E EM (B) A DIFERENÇA NOS PICOS DE CORRENTE PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO. VELOCIDADE DE VARREDURA 20 mV s^{-1} , $T = 25^\circ \text{C}$, $P = 11 \text{ ATM}$	55
FIGURA 29: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ E ETANOL 1 mol L^{-1} A DIFERENTES TEMPERATURAS, VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV s^{-1} , PRESSÃO 18 À 24 ATM.	59
FIGURA 30: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 5 mol L^{-1} E ETANOL 1 mol L^{-1} A DIFERENTES TEMPERATURAS (VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV s^{-1} , PRESSÃO 11 A 24 ATM).	64
FIGURA 31: CURVAS DE CRONOAMPEROMETRIA DE PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO $14,6$ mol L^{-1} E ETANOL 1 mol L^{-1} (POTENCIAL INICIAL $0,05 \text{ V}$).	69
FIGURA 32: CURVAS DE CRONOAMPEROMETRIA DE PT POLICRISTALINA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 5 mol L^{-1} E ETANOL 1 mol L^{-1} (POTENCIAL INICIAL $0,05 \text{ V}$).....	70

FIGURA 33: GRÁFICO DOS VALORES DAS CORRENTES ESTACIONÁRIAS REGISTRADAS NAS CURVAS DE CRONOAMPEROMETRIA PARA A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ETANOL 1 MOL L ⁻¹ E ÁCIDO FOSFÓRICO 14,6 E 5 MOL L ⁻¹ EM PT POLICRISTALINA COM O AUMENTO DA TEMPERATURA.....	71
FIGURA 34: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ PARA OS ELETRODOS DE PT, PTSn, PTRH E PT ₃ RU ₂ . VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV S ⁻¹ , TEMPERATURA E PRESSÃO AMBIENTE.	73
FIGURA 35: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA LIGA PTRH EM SOLUÇÃO DE ETANOL 1 MOL L ⁻¹ E ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ (VELOCIDADE DE VARREDURA 50 MV S ⁻¹ , PRESSÃO DE 11 A 24 ATM). À ESQUERDA DETALHE DA VARREDURA ANÓDICA.	74
FIGURA 36: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA LIGA PT ₃ RU ₂ EM SOLUÇÃO DE ETANOL 1 MOL L ⁻¹ E ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ (VELOCIDADE DE VARREDURA 50 MV S ⁻¹ , PRESSÃO DE 11 A 24 ATM) À ESQUERDA DETALHE DA VARREDURA ANÓDICA.	75
FIGURA 37: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA LIGA PTSn EM SOLUÇÃO DE ETANOL 1 MOL L ⁻¹ E ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ (VELOCIDADE DE VARREDURA 50 MV S ⁻¹ , PRESSÃO DE 11 A 24 ATM) À ESQUERDA DETALHE DA VARREDURA ANÓDICA.	76
FIGURA 38: CURVAS DE CRONOAMPEROMETRIA A 500 MV DA PT E DAS LIGAS EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ E ETANOL 1 MOL L ⁻¹ (POTENCIAL INICIAL 0,05 V).	77
FIGURA 39: VALORES DAS CRONOAMPEROMETRIA A POTENCIAL ESTACIONÁRIO DE 500 MV PARA A PT POLICRISTALINA E LIGAS CATALISADORAS PTSn, PTRH E PT ₃ RU ₂ A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	78
FIGURA 40: CURVAS DE CRONOAMPEROMETRIA A 650 MV DA PT POLICRISTALINA E DAS LIGAS EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ E ETANOL 1 MOL L ⁻¹ (POTENCIAL INICIAL 0,05 V).	79
FIGURA 41: VALORES DAS CRONOAMPEROMETRIA A POTENCIAL ESTACIONÁRIO DE 650 MV PARA A PT POLICRISTALINA E LIGAS CATALISADORAS PTSn, PTRH E PT ₃ RU ₂ A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	80
FIGURA 42: CURVA DE ARRHENIUS REFERENTE A VALORES DE CORRENTES DA CURVA DE CRONOAMPEROMETRIA A 500 MV PARA A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL 1 MOL L ⁻¹ EM ÁCIDO FOSFÓRICO 5 MOL L ⁻¹ EM DA LIGA PTSn.....	82

Lista de Tabelas

TABELA 1: QUANTIDADE DE METAIS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DA LIGA.....	16
TABELA 2: RESULTADOS OBTIDOS DE EDS PARA AS LIGAS CATALISADORAS.....	37
TABELA 3: VALORES DE POTENCIAIS E CORRENTES OBTIDOS A PARTIR DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS	56
TABELA 4: VALORES OBTIDOS A PARTIR DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA FIGURA 29.	62
TABELA 5: VALORES OBTIDOS A PARTIR DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA FIGURA 30.	68

Abreviaturas

FC – *Fuel Cell*

DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*

PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

PEM - *Proton Exchange Membrane*

EDH – Eletrodo Dinâmico de Hidrogênio

EDS – Energia Dispersiva de Raios X

DRX – Difração de Raios X

PTFE - Politetrafluoretileno

DEMS - Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial

SERS - *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*

Símbolos

ΔG° – Variação da Energia Livre de Gibbs

ΔE° – Diferença de Potencial Termodinâmico

n – Número de Elétrons

F – Constante de Faraday

W_e - Densidade de Energia Teórica

MM – Massa Molar do Etanol

CO_{ads} – Monóxido de Carbono Adsorvido

P - Pressão

R – Constante dos Gases Ideais

T – Temperatura Absoluta

H_3PO_4 – Ácido Fosfórico

H_3PO_3 – Ácido Fosforoso

PH_3 - Fosfina

E_a – Energia de Ativação Aparente

RESUMO

Atualmente existe um grande interesse mundial na substituição de produtos obtidos a partir do petróleo para o desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis. Neste contexto, o estudo de células a combustível (*Fuel Cell*) tem recebido destaque em pesquisas tecnológicas. O uso de células a combustível como membrana trocadora de prótons (PEMFC) é uma das mais promissoras. A célula a combustível é um sistema eletroquímico que transforma diretamente energia química a partir de um combustível (hidrogênio, gás natural, etanol, etc.) em energia elétrica. No entanto, as células a combustível do tipo PEM são usualmente alimentadas com hidrogênio como combustível, o qual apresenta dificuldades devido a sua produção, armazenamento e transporte. Como uma alternativa para o hidrogênio, a oxidação eletroquímica direta de moléculas orgânicas pequenas, como o etanol, tem sido amplamente investigada. Além do mais, o uso de etanol diretamente aplicado em células a combustível mostra algumas vantagens, por apresentarem na forma líquida e ter densidade de energia teórica elevada ($8,0 \text{ kWh Kg}^{-1}$). No entanto, o maior problema de células a combustível de etanol resulta na produção de produtos paralelos, como o ácido acético e acetaldeído como produto final, além do CO_2 que é o produto da oxidação completa do álcool, diminuindo a eficiência do processo. O objetivo deste trabalho é estudar a eletro-oxidação de etanol em Pt policristalina em solução ácida usando técnica como voltametria cíclica e cronoamperometria como técnicas eletroquímicas no intervalo de temperatura de 25 à 180 °C. Particularmente, o desempenho de ligas catalisadoras de Pt com outros metais (PtRh, Pt_3Ru_2 , e PtSn) foram comparados. A dependência da temperatura com a corrente para a eletro-oxidação de etanol a partir de curvas cronoamperométricas para a Pt policristalina e ligas catalisadoras foram medidas em potencial constante de 500 e 650 mV vs EDH. Os resultados mostraram que para a liga PtSn no potencial de 500 mV a corrente em 180 °C é de aproximadamente trezentas vezes maior do que a 25 °C e sete vezes maior que os outros materiais à 180 °C, para a reação de oxidação. A partir dos valores das correntes de cronoamperométricas foi calculado a energia de ativação aparente (E_a) para a Pt policristalina e as ligas PtRh, Pt_3Ru_2 e PtSn.

ABSTRACT

In the present days there is a great world interest in substituting products obtained from petroleum applied in energy conversion by developing new materials from renewable resources. In this context, the study of fuel cells has received growing attention in technology researches. The use of fuel cells such as proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have been shown to be one of the most promising devices. Fuel cell is an electrochemical system, which transforms directly chemical energy of a fuel (hydrogen, natural gas, ethanol, etc.) into electric energy. However, the fuel cell is based on hydrogen, which presents difficulties concerning its production, storage and transportation. As an alternative to hydrogen, the direct electrochemical oxidation of small organic molecules, such as ethanol, has been investigated widely. Moreover, the use of ethanol in a direct alcohol fuel cell shows some advantages, it is liquid and their theoretical mass energy density is rather high ($8,0 \text{ kWh Kg}^{-1}$). However, the major problem of direct ethanol fuel cell results in acetic acid and acetaldehyde as an "end-product", which competes with complete oxidation of the alcohol to CO_2 , decreasing the efficiency of the latter process. Based on these observations, the aim of this work is the study of the electro-oxidation of ethanol on polycrystalline Pt in acid solution using cyclic voltammetry and chronoamperometry as techniques, at temperatures ranging from 25 to 180 °C. Particularly, the performances of platinum based electro-catalysts with other metals (PtRh, Pt_3Ru_2 and PtSn) were compared. The temperature dependence of the current for ethanol electro-oxidation from chronoamperometric curves for polycrystalline Pt and catalysts alloys were measured at constant potentials of 500 and 650 mV. The results showed that for the PtSn catalyst at 500 mV and 180 °C the current is approximately three hundred times higher than that at 25 °C and seven times higher than the other materials investigated at 180 °C, for the same oxidation reaction. The apparent activation energies (E_a) values were experimentally determined through the current values from chronoamperometric curves for polycrystalline Pt and PtRh, Pt_3Ru_2 and PtSn catalysts.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, grande parte dos países é dependente economicamente da economia proveniente de combustível fóssil. De uma maneira geral pode-se afirmar que a grande parte dos veículos produzidos são abastecidos por produtos provenientes do petróleo. Uma grande parte das usinas geradoras de energia utiliza como abastecimento óleo, gás natural ou carvão. Embora os benefícios gerados pelas indústrias de energia sejam um ponto indiscutível de fundamental importância, uma vez que essas descobertas conduziram a sociedade atual a uma maior modernidade, devem-se ressaltar também os inúmeros problemas acarretados ao meio ambiente por essa fonte de energia (SONG, 2002).

Alguns dos problemas que a utilização dos combustíveis fósseis pode causar ao meio ambiente são notórios, como por exemplo, o aumento do efeito estufa por meio da geração de gases nocivos que são lançados após a queima (SONG, 2002) e a poluição ambiental devido a pequenos vazamentos de óleo que geram grande impacto ao meio ambiente. Porém um dos fatores de principal preocupação atualmente é a dependência econômica dos países produtores de petróleo, além do fato deste ser um produto obtido a partir de fonte não renovável. Acredita-se que em algumas décadas poderá se esgotar a obtenção de petróleo devido ao grande consumo mundial deste combustível.

Atualmente, a valorização racional de fontes renováveis é um desafio de todos os países do mundo. Tendo em vista o grande interesse mundial na

utilização de recursos naturais visando à substituição dos produtos derivados do petróleo atrelado ao desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis apresentam grande relevância.

Nos últimos anos o Brasil tem demonstrado grande preocupação com a degradação do meio ambiente, principalmente com as consequências que o desrespeito à natureza pode trazer. Isso significa diminuir significativamente o uso de combustíveis fósseis por meio do uso de fontes alternativas de energia. Neste sentido, o Brasil com suas riquezas naturais tem muito a oferecer, o que abre a perspectiva de expansão da aplicação desses recursos naturais como fonte geradora de energia. Um exemplo é a construção de usinas hidrelétricas como fonte de obtenção de energia uma vez que estas são consideradas fontes renováveis de energia.

Dentre as fontes renováveis que se tem conhecimento, pode-se citar a obtenção de etanol a partir da biomassa que atualmente apresenta posição de destaque no Brasil, sendo o país mais avançado tanto na produção quanto no uso de etanol como combustível (LAMY, BELGSIR; LÉGER, 2001; LAI; KOPER, 2008; COLMENARES, 2006).

1.1 Célula a Combustível

O interesse na pesquisa tecnológica vem ganhando destaque com as células a combustível, por oferecerem a possibilidade da conversão da energia química em elétrica, sem poluição ambiental, e por apresentar densidades de potência satisfatória (CANTANE, 2008; LAMY et al., 2002;

KORDESCH; SIMADER, 1996; VIGIER et al., 2006; VIELSTICH; GASTEIGER; LAMM; 2003).

A primeira célula a combustível foi desenvolvida no ano de 1839 pelo físico inglês William Grove. Com conhecimento no processo para a obtenção de hidrogênio e oxigênio gasosos a partir da água por meio de energia elétrica, resolveu combinar hidrogênio e oxigênio para gerar energia, chamando sua invenção de “bateria a gás” (GOMES NETO, 2005; VIGIER et al., 2006). Porém as denominadas “Células a Combustível” começaram a ganhar popularidade nas últimas décadas e serem citadas com maior frequência pela mídia, embora esta tecnologia ainda não estivesse bem estabelecida e tampouco possuía um mercado garantido (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

As células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química armazenada nos reagentes em energia elétrica e calor, por meio de reações eletroquímicas, de maneira ecológica e eficiente, sendo capazes de apresentar um aproveitamento de até 80 % da energia gerada enquanto um motor comum a gasolina de um carro aproveita somente 18 % (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

Podem-se encontrar diversos tipos de células a combustível, como alcalina, membrana trocadora de prótons (PEM, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), ácido fosfórico, carbonato fundido e cerâmicas. Estas células são diferenciadas pelo eletrólito utilizado, temperatura de operação e aplicações finais (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000; SONG, 2002).

Existe um grande interesse em promover aplicações de células a combustível como sistemas autônomos para geração de energia elétrica. Como sistemas de pequeno porte (1-20 kW), com suas aplicações em residências, geração de eletricidade em localidades remotas, em veículos elétricos híbridos associados a baterias, em veículos de pequeno porte, entre outros. Em unidades maiores (150-250 kW) podem ser usadas em veículos de grande porte, no fornecimento de energia elétrica para conjuntos integrados (hospitais, *shopping centers*, etc.) e para localidades remotas. Inúmeras possibilidades de aplicações em pequenos sistemas (40W a 1 kW) surgiram nos últimos anos, que incluem microcomputadores portáteis, MP3, telefones celulares, dentre outros (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

1.1.1 Membrana de Trocadora de Prótons (PEMFC – “Proton Exchange Membrane Fuel Cell”)

Um exemplo, com grande destaque na geração de energia é a célula a combustível de membrana trocadora de próton (PEMFC ou PEM). Desenvolvida pela *General Electric* no anos 50 e muito utilizada pela NASA em seus projetos espaciais como *Gemini* e *Apollo*, que necessitavam de um equipamento eficaz que utilizasse um combustível leve com grande densidade de energia, isto é, hidrogênio e oxigênio para suas espaçonaves (GOMES NETO, 2005).

O esquema representativo do funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM está apresentado na Figura 1, utilizando como eletrólito suporte a membrana trocadora de prótons.

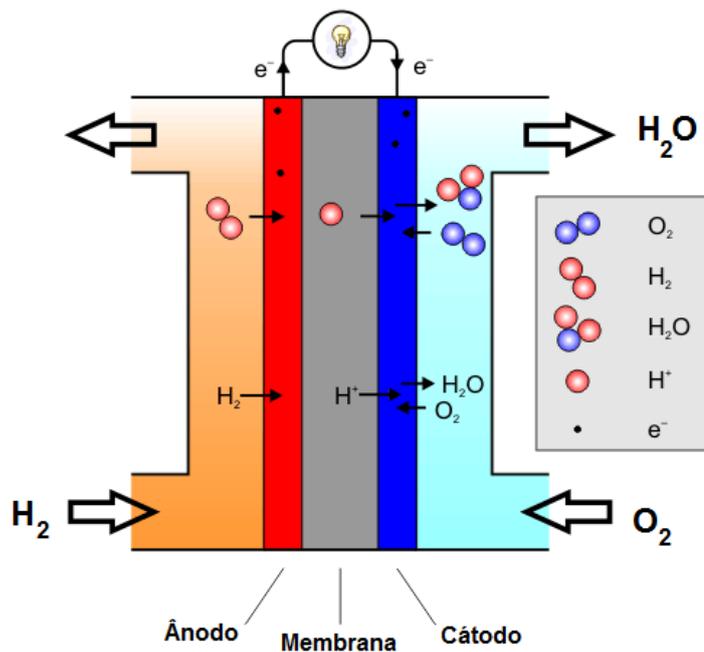
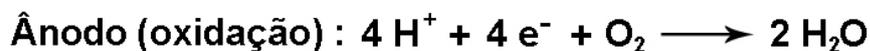


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM.

A Figura 1 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível alimentada por hidrogênio e oxigênio no ânodo e no cátodo, respectivamente, gerando água e eletricidade como produtos. Conforme se pode observar na reação abaixo:



A célula a combustível operando com hidrogênio/oxigênio obtém potenciais de trabalho no sistema entre 0,5 e 0,7 V. Além da boa densidade de corrente, apresenta a vantagem, de não gerar produtos tóxicos e poluentes, já que o único produto formado é a água (TICIANELLI; CAMARA;

SANTOS, 2005; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

Porém existem diversos fatores que dificultam a utilização do hidrogênio como combustível, como por exemplo, seu armazenamento e seu transporte. Por se tratar de um gás, ocupa um grande volume e necessita ser comprimido, o que torna desvantajoso frente à facilidade no transporte e armazenagem dos combustíveis líquidos. Somado a alta reatividade e extremamente inflamável, seus perigos de armazenamento são inúmeros que vão desde perdas do gás até acidentes com explosões. No entanto atualmente existem pesquisas sendo realizadas com o intuito de solucionar os problemas com o hidrogênio (BOGDANOVIĆ; SCHWICKARDI, 1997; LEE, S.; LEE, Y., 2000; DINCĂ et al., 2006).

Após os problemas de armazenamento serem superados, é fundamental uma rede de postos de hidrogênio e uma infra-estrutura para o transporte do combustível, necessitando assim de grandes investimentos para sua implantação. Outro problema referente à aquisição do hidrogênio é a necessidade de um alto grau de pureza, como grande parte do gás produzido no mundo é obtida por meio da reforma do gás natural este processo apresenta grandes perdas de energia o que acaba elevando o preço do hidrogênio a valores não atrativos para os consumidores finais.

Desta forma, pesquisas devem ser realizadas com a finalidade de solucionar os problemas citados, tornando possível a utilização de combustíveis líquidos diretamente nas células a combustível, com uma maior facilidade de armazenamento, transporte e baixo custo de produção.

1.1.2 Células a Combustível de uso direto de etanol (DEFC – “Direct Ethanol Fuel Cell”)

Na tentativa de viabilizar o uso de células a combustível, estudos têm sido realizados com a intenção de substituir o hidrogênio por outro combustível facilmente encontrado como, por exemplo, o etanol. O uso direto de etanol em células a combustível proporciona um avanço na geração de energia, somado às vantagens de ser um combustível renovável e produzido por processo simples de fermentação e destilação da biomassa. Sua utilização não agride o meio ambiente, pois tem como produto o CO₂ que apresenta a vantagem em ser reciclável na natureza por meio do processo de fotossíntese das plantas para a produção de biomassa.

Do ponto de vista tecnológico e econômico, a célula a combustível de oxidação direta de etanol oferece vantagens bem atraentes dadas à capacidade de produção e distribuição já instaladas no Brasil (LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2001). A produção de etanol aumenta a cada ano, com novas usinas sendo construídas, ademais, o valor do combustível chega aos consumidores com preços bem atrativos, como se pode observar nos postos a combustível do país seu valor inferior se comparado a gasolina comum, proveniente de petróleo.

No entanto a oxidação direta de etanol ainda representa um desafio devido a uma série de dificuldades relacionadas à cinética lenta de sua reação e aos intermediários de reação que interferem diretamente na conversão completa do etanol (LAMY et al., 2002; CAMARA; IWASITA, 2005; LAI;

KOPER, 2008; LAI et al., 2008). A Figura 2 mostra um esquema representativo do mecanismo de oxidação de etanol e seus produtos.

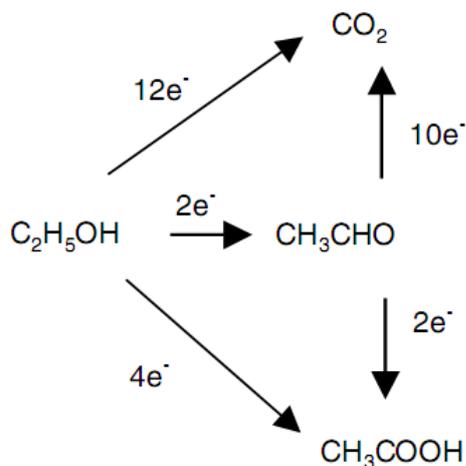
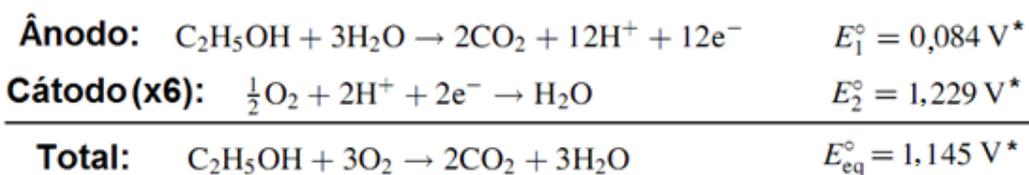


Figura 2: Esquema representativo do mecanismo de oxidação do etanol (CAMARA; IWASITA, 2005).

Com cálculos teóricos e valores extremamente interessantes, o etanol pode ser oxidado a CO_2 por via de 12 elétrons, conforme reação abaixo descreve:



* Versus Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH)

O potencial foi calculado por meio de valores da energia de formação, obtendo-se $-1325 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) por meio da Equação 1 (LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2001; LAMY et al., 2002; VIGIER et al., 2004a).

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} \quad \text{Equação 1}$$

sendo n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday e ΔE° o potencial termodinâmico de equilíbrio (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

Com valor de ΔG° pode-se calcular a densidade de energia teórica (W_e)(Equação 2):

$$W_e = \frac{-\Delta G^{\circ}}{3600 \times MM} = \frac{1325 \times 10^3}{3600 \times 0.046} \approx 8.00 \text{ (kWh/kg)} \quad \text{Equação 2}$$

sendo MM a massa molar do etanol.

Como apresentado o etanol é promissor como combustível e sua utilização nas células a combustível demonstra o interesse das pesquisas mundiais uma vez que o etanol possui maior segurança em seu armazenamento e distribuição, além de densidade de energia teórica elevada (8,0 kWh Kg⁻¹) (LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2001; LAMY et al., 2002; VIGIER et al., 2004a).

Porém em sistemas reais que operam afastados do equilíbrio termodinâmico, os potenciais necessários para que se obtenham valores de densidade de corrente práticos para a oxidação de etanol são superiores a 0,4 V vs ERH, causado, por exemplo, por espécies fortemente adsorvidas na superfície do eletrodo, como monóxido de carbono (CO_{ads}). Outro fator que pode proporcionar o deslocamento para potenciais elevados é à dificuldade da quebra da ligação C-C da molécula de etanol na eletro-oxidação (WILLSAU; HEITBAUM, 1985; VIGIER et al., 2004a), levando a uma formação elevada de subprodutos como o acetaldeído e ácido acético, inviabilizando a

reação de oxidação total via CO_2 (IWASITA,2002; CAMARA; IWASITA, 2005; LAI et al., 2008; MÉNDEZ et al., 2002; LAI; KOPER, 2008).

A reação de oxidação do etanol ocorre por meio de reações complexas, as quais envolvem um grande número de subespécies geradas, resultando em inúmeras vias paralelas (WANG; JUSYS; BEHM, 2004a) que impedem a oxidação completa do etanol a dióxido de carbono e água, ou seja, a oxidação que envolve doze elétrons, conforme demonstrado na reação, Figura 2, resultando em potências muito baixas para o funcionamento de uma célula.

A temperatura usual de uma célula a combustível do tipo PEMFC é de $80\text{ }^\circ\text{C}$, porém com o desenvolvimento de novos materiais tem sido possível a operação a temperaturas mais elevadas (WANG, J. et al., 2009; WANG, F. et al., 2002). Em temperaturas elevadas, a cinética da reação do eletrodo é favorecida, o que aumenta a potência da célula. Segundo Wang, Jusys e Behm (2004b) para aplicações práticas de células de combustível alimentadas por etanol tem-se a necessidade de operação em temperaturas elevadas uma vez que a eletro-oxidação de etanol a temperatura ambiente não somente proporciona baixa densidade de potência, como também a formação em grande proporção de subprodutos indesejáveis, devido à reação de oxidação eletroquímica incompleta do etanol.

Em temperaturas operacionais mais elevadas, a reação de oxidação de etanol pode ser mais eficiente na quebra da ligação C-C e assim superar as dificuldades na realização da oxidação completa de etanol a CO_2 . Kardash e Korzeniewski (2000) em seus estudos de eletro-oxidação de metanol em meio ácido observaram o aumento da adsorção de espécies

dissociadas da água em função da temperatura em eletrodo de platina policristalina, fator essencial para a oxidação de CO_{ads} que necessita de espécie doadora de oxigênio gerando assim CO_2 . Sun e colaboradores (2009) mostraram em seus estudos de eletro-oxidação de etanol em meio ácido de platina variando a temperatura até $100\text{ }^\circ\text{C}$, por meio da análise das espécies voláteis pela técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS *on line* – “*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*”), que ocorrem aumentos significativos da corrente proveniente do CO_2 em função da temperatura na eletro-oxidação de etanol. Somado a estes resultados, estudos mostraram que a oxidação do CO_{ads} tem seu potencial reduzido com o aumento da temperatura, liberando assim os sítios antes bloqueados do eletrodos para chegada de outras espécies (KARDASH; HUANG; KORZENIEWSKI, 2000; BEHM; JUSYS, 2006; KAWAGUCHI et al., 2004; HERRERO et al., 2004).

Estudos fundamentais são de grande importância para que se possa melhor avaliar e assim aumentar ainda mais a eficiência da eletro-oxidação de etanol, visando uma viável aplicação diretamente em células a combustível. Pouco se encontra a respeito desse tema na literatura, o que se deve provavelmente à excessiva quantidade de problemas experimentais decorrentes do aumento de temperatura no sistema. Paralelamente têm-se muitas razões para o estudo de sistemas em altas temperaturas seja realizado. Por exemplo, dados termodinâmicos são obtidos a temperatura ambiente, no entanto, uma pequena variação de temperatura causa mudanças consideráveis na cinética e até mesmo nos mecanismos de reação (CONWAY; WILKINSON, 1993), assim como processos eletródicos,

potencial padrão do eletrodo, constante de equilíbrio, energia de ativação, entre outros.

A platina pura é o eletrodo mais usado no estudo de eletro-oxidação do etanol (XIA; LISS; IWASITA, 1997; LEUNG, CHANG; WEAVER, 1997; GAO et al., 1989; SCHMIDT et al., 1996; GOOTZEN; VISSCHER; VAN VEEN, 1996; CAMARA; LIMA; IWASITA, 2004) e na busca de se aumentar a eficiência de células a combustível, alternativas como o uso de catalisadores a base de platina contendo um segundo metal tem sido amplamente estudadas. Células que operam com eletrólito formado por membranas de troca de prótons com a finalidade de reduzir o sobrepotencial de oxidação e aumentar a atividade na formação de CO₂ são objetos de pesquisas (TANAKA et al., 2005; SOUZA et al., 2002; LAMY et al., 2004).

A adição de um segundo metal aumenta a atividade catalítica na oxidação de etanol segundo Rousseau e colaboradores (2006). Além do uso de catalisadores diferentes de platina ou com menor quantidade platina, pode-se tornar o custo de uma célula a combustível mais acessível (ZHANG et al., 2006; WANG, B. 2005). Colmenares e colaboradores (2006) relataram em seus estudos de eletro-oxidação associados à técnica de DEMS *on line*, que a adição de Ru e Sn nos catalisadores binários de Pt reduzem o potencial na eletro-oxidação do etanol assim como do CO_{ads}, porém não aumentam a seletividade e a oxidação segue para via de formação de intermediários. Aricò e colaboradores (1998) relataram em seus estudos de eletro-oxidação de etanol e metanol em célula combustível utilizando um eletrodo de PtRu, a 145 °C, obtiveram uma alta seletividade para a reação de oxidação de etanol com a corrente proveniente do CO₂ sendo de 96 % no

pico de potência. Mann e colaboradores (2006) utilizaram eletrocatalisador de PtSnO onde observaram que em torno de 130 °C pode-se obter a eletro-oxidação de etanol via doze elétrons.

A adição de Sn e Ru pode ser proposta com o intuito de ativar água adsorvida a potenciais mais baixos, para elevar a atividade dos eletrodos na oxidação de etanol (WANG, J et al., 2001; WATANABE; MOTOO, 1975; VIGIER, 2004a, 2004b).

Pode-se encontrar na literatura muitos estudos em que o metal ródio é utilizado em ligas binárias com Pt ou até mesmo ternárias e quaternárias. Estas pesquisas mostraram que a presença do Rh nas ligas pode favorecer a ruptura da ligação C-C (SILVA-CHONG et al., 2002; MÉNDEZ et al., 2002; SOUZA et al., 2002; LIMA; GONZÁLEZ, 2008). A dificuldade na quebra dessa ligação impede a reação de eletro-oxidação do etanol via CO₂ (doze elétrons) proporcionando intermediários como acetaldeído e ácido acético (dois e quatro elétrons, respectivamente). Desta forma, o interesse na adição de Rh nas ligas a base de Pt poderá melhorar o rendimento e aumentar a seletividade da reação.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a reação de eletro-oxidação de etanol em ácido fosfórico sob diferentes temperaturas, utilizando como eletrodos a platina policristalina e ligas binárias de platina com rutênio, ródio e estanho por meio de técnicas eletroquímicas. Visando melhorar a cinética da reação bem como obter uma maior seletividade para a formação de CO₂.

CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos

O eletrodo de trabalho utilizado foi de Pt policristalina (*Heraeus Vectra* – espessura 0,25 mm) com área geométrica de 0,5 cm², o contra eletrodo é constituído por uma grade de Pt policristalina platinizada com área geométrica 4 cm² e o eletrodo de referência dinâmico de hidrogênio (EDH).

De maneira a aumentar a eficiência da eletro-oxidação do etanol, ligas catalisadoras foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Os metais utilizados nas ligas foram platina (*MaTeck*), ródio (*MaTeck*), rutênio (*Goodfellow-Cambridge Limited*) e estanho (*Mateck*).

O eletrodo de trabalho, contra eletrodo e de referência foram mergulhados em soluções de etanol anidro (*JT Baker*) 1 mol L⁻¹, ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ (*Mallinckrodt*, 85 %) ou 5 mol L⁻¹ dependendo das condições experimentais. As soluções eletrolíticas utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de água de alta pureza (sistema Milli-Q 18,2 MΩ cm, Millipore).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato (*Solartron*, Modelo 1285). Antes de cada medida eletroquímica, que serão descritas posteriormente, as soluções foram colocadas no interior da célula eletroquímica, seguido de borbulhamento de gás argônio de alta pureza (99,999 %) durante um período de 15 min, a fim de se eliminar o oxigênio presente na solução. O sistema então era fechado e a pressão elevada.

Com o intuito de compreender o efeito da temperatura no presente trabalho, a célula foi aquecida dentro de uma manta de aquecimento para b quer (*Fisatom*, Modelo 67) acoplada a um regulador de potência eletrônico (*Fisatom*, Modelo 407) e um termopar (tipo J, ferro/Constantan) acoplado a célula. Por meio do termopar pode-se distinguir a temperatura do sistema no intervalo de 25 a 180  C.

3.2 Ligas catalisadoras

O processo de prepara o das ligas bimetálicas de PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂ foi obtido pela fusão dos elementos puros em forma met lica em quantidades adequadas de acordo com a composi o atômica pré-definida. A Tabela 1 apresenta as quantidades utilizadas de cada metal na composi o das ligas catalisadoras.

Tabela 1: Quantidade de metais utilizados na prepara o da liga.

Liga	Metal	Peso (g)
<i>PtSn</i>	<i>Pt</i>	0,353
	<i>Sn</i>	0,209
<i>Pt₃Ru₂</i>	<i>Pt</i>	1,053
	<i>Ru</i>	0,356
<i>PtRh</i>	<i>Pt</i>	0,697
	<i>Rh</i>	0,365

A fusão das ligas foi promovida pelo forno arco-voltaico, composto de transformador/retificador de corrente constante *Bombozzi* (modelo Bambina

300) e uma bomba de alto vácuo *Edwads* (modelo E2M18). Inicialmente coloca-se a amostra dentro do forno arco-voltaico e ligando a bomba de alto vácuo com o intuito de retirar o ar atmosférico durante um período de 2 h. A fim de se aumentar a pureza da atmosfera interna do forno, o gás argônio foi injetado algumas vezes. A fusão das ligas é feita em atmosfera rarefeita de argônio (500 mm Hg).

O forno arco-voltaico é composto por um eletrodo condutor de tungstênio e uma base de cobre resfriada, separados pela alta resistência do gás no interior do forno. Ao aplicar uma alta corrente com o intuito de vencer essa resistência o gás se ioniza, tornando-se assim condutor elétrico, onde ocorre o surgimento de um arco elétrico e resultando numa temperatura suficientemente alta capaz de fundir metais.

A fim de se preparar ligas mais homogêneas, estas foram submetidas à cinco fusões consecutivas em média, em seguida realizou-se um recozimento das amostras em atmosfera controlada. Para o processo de recozimento utilizou-se um forno tubular com controlador de temperatura (*MAITEC*), em atmosfera de argônio durante 4 horas. Este procedimento teve o intuito de melhorar a distribuição dos metais na amostra por meio da difusão dos elementos. Sobre essas superfícies foram realizados os estudos eletroquímicos e de caracterização física que serão descritos posteriormente.

3.3 Célula eletroquímica

Com o intuito de se avaliar o efeito da temperatura, uma célula eletroquímica foi projetada sendo que esta deveria ser capaz de manter a temperatura e pressão sem que a solução evaporasse (WILDGOOSE et al., 2004; HONMA; TODA, 2003; NONAKA; MATSUMURA, 2002). A Figura 3 mostra o esquema da célula que foi desenvolvida para o presente trabalho:

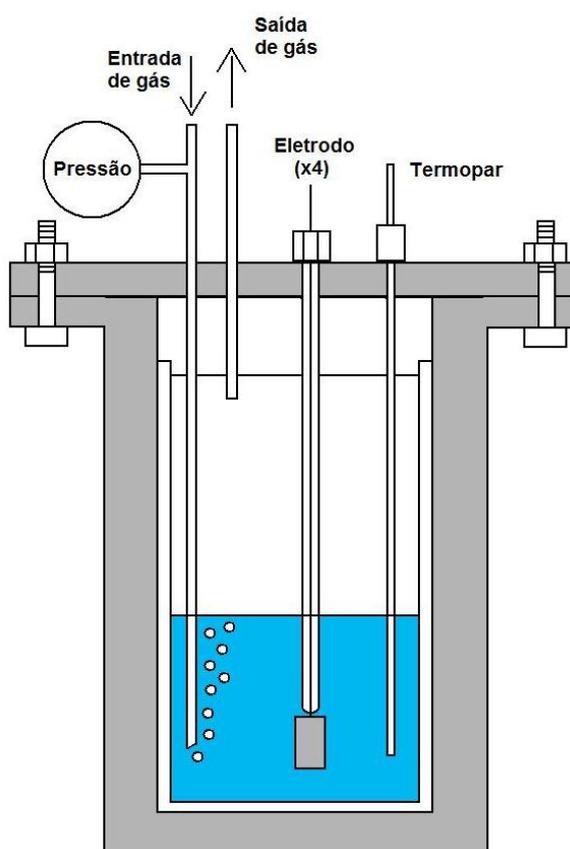


Figura 3: Esquema da célula eletroquímica

A célula é composta internamente por um copo com tampa, um borbulhador e uma camisa protetora para o termopar, sendo estes confeccionados em *Teflon*[®] (PTFE - politetrafluoretileno). A parte externa foi confeccionada em aço com abertura para a inserção do termopar, entrada e

saída de gás com conexão a um manômetro onde era possível controlar a pressão interna e outras quatro para conexão dos eletrodos.

Devido à impossibilidade de se utilizar um eletrodo de reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência devido à pressão de trabalho no sistema, utilizou-se o eletrodo dinâmico de hidrogênio (EDH), conforme apresentado no esquema detalhado na Figura 4. O seu funcionamento assemelha-se ao ERH.

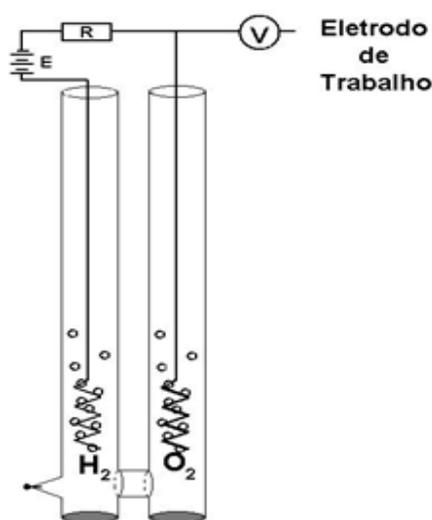


Figura 4: Esquema do eletrodo dinâmico de hidrogênio (EDH).

O eletrodo descrito por Giner (1964) consiste em um sistema onde por meio de uma corrente aplicada em dois eletrodos de Pt, pode-se gerar oxigênio e hidrogênio, servindo assim como referência. No presente trabalho, utilizou-se como EDH dois fios de Pt platinizados (*Heraus Vectra*, diâmetro de 0,5 mm) em contato com o eletrólito por meio de um “Lugging”. A corrente aplicada nos eletrodos pode ser controlada por uma bateria de potencial de 9 V, um potenciômetro de 50 k Ω e um multímetro (*Minipo*,

Modelo ET-2650 B). Em todos os experimentos realizados utilizou-se do EDH como eletrodo de referência.

3.4 Ensaios eletroquímicos

Nos ensaios eletroquímicos dos materiais foram realizadas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, detalhadas a seguir.

3.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica consiste na aplicação de potencial variável em função do tempo no eletrodo de trabalho. O resultado é a ocorrência de reações de oxidação e redução de espécies eletroativas em solução, possibilitando assim a adsorção de espécies de acordo com o potencial e a corrente capacitiva devido à troca na dupla camada (BRETT, C.; BRETT, A., 1993). Esta variação linear de potencial é da forma de onda triangular, ou seja, aplica-se uma rampa de potencial de ida e de volta no intervalo de potencial em estudo (CANTANE, 2009), conforme apresentado na Figura 5.

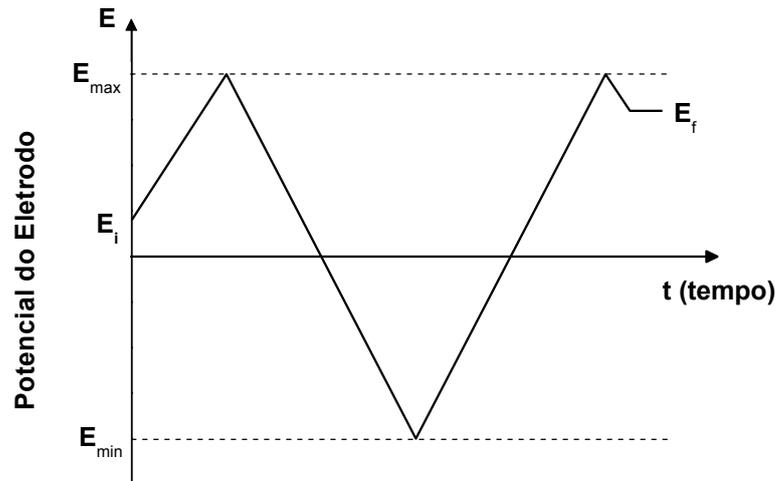


Figura 5: Variação do potencial aplicado com o tempo na voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , parando no valor escolhido, E_f , potencial máximo e mínimo (E_{max} e E_{min} , respectivamente). A velocidade de varredura $|dE/dt|=v$.

Por meio de um potenciostato, pode-se obter o registro de corrente versus potencial aplicado e o gráfico obtido é denominado de voltamograma cíclico (Figura 6). A corrente está relacionada aos processos de oxidação/dessorção e redução/adsorção das espécies eletroativas presentes no meio reacional.

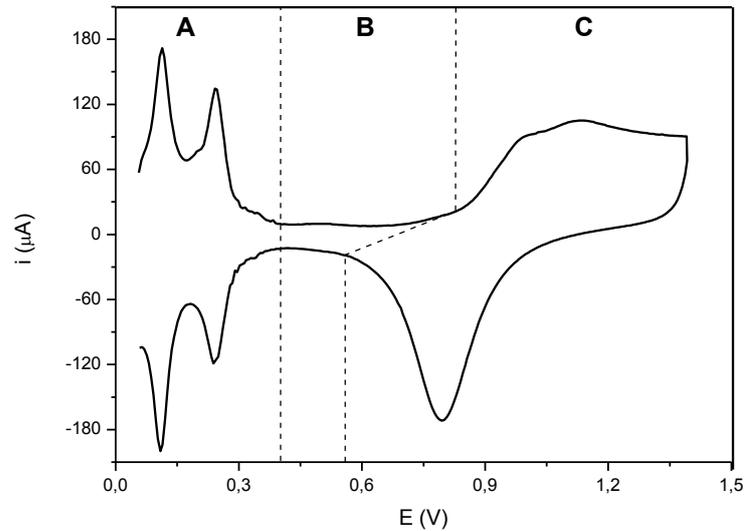


Figura 6: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Pt policristalina em 5 mol L⁻¹ de ácido fosfórico. Velocidade de 50 mV s⁻¹, 25 °C.

O voltamograma cíclico mostrado na Figura 6 foi dividido em três regiões. A região delimitada por A, para o intervalo de potencial de 0,05 a 0,4 V, é denominada como região de hidrogênio, sendo a parte inferior do voltamograma (varredura catódica) correspondente à adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução de H⁺ e a parte superior (varredura anódica) correspondente a oxidação do hidrogênio atômico adsorvido. A região delimitada por B, para o intervalo de potencial de 0,4 a 0,8 V, corresponde aos processos não faradâicos em que o eletrodo é idealmente polarizável, sendo a corrente medida correspondente a carga da dupla camada. A região delimitada por C, no intervalo de potencial de 0,8 a 1,45 V, as correntes provenientes da varredura anódica originam-se dos processos de oxidação superficial do eletrodo, relacionados à adsorção de OH⁻ formado por meio da oxidação da água e a formação de Pt-O. Na

varredura catódica, o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados na varredura anódica (GONZÁLEZ; TICIANELLI, 1998).

No presente trabalho medidas de voltametria cíclica foram realizadas por meio de uma varredura linear de potencial, na região de 0,05 a 1,45 V para o eletrodo de Pt policristalina e na região de 0,05 a 0,80 V para as ligas catalisadoras.

3.4.2 Cronoamperometria

Ao passo que se aplica o potencial ocorrem alterações instantâneas no sistema eletroquímico. A análise da evolução do sistema após a perturbação permite deduções sobre as reações no eletrodo (BRETT, C.; BRETT, A., 1993).

A análise cronoamperométrica consiste em executar um salto potencioestático no eletrodo, partindo de um potencial inicial onde não existe circulação de corrente no sistema e passando instantaneamente a um potencial em que a corrente de redução já esteja localizada no limite difusional. Registra-se a variação da corrente em função do tempo, a partir do salto potencioestático (GONZÁLEZ; TICIANELLI, 1998).

No presente trabalho, curvas de cronoamperometria foram realizadas saltando o potencial inicial de 0,05 V para potenciais de 0,50, 0,65, 0,80 V durante um intervalo de tempo de 1200 segundos para os eletrodos de Pt policristalina e para as ligas catalisadoras.

3.5 Caracterizações físicas

As caracterizações físicas do material foram realizadas por meio das técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratomia de Raios X (DRX), detalhadas a seguir.

3.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A composição atômica das ligas preparadas foi determinada por EDS, esta técnica permite determinar quantitativamente as proporções atômicas médias dos elementos presentes nas ligas e assim verificar se as proporções entre os metais da liga estão conforme aquelas desejadas. Foram realizadas medidas em três pontos distintos na amostra a fim de se verificar a homogeneidade das ligas.

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico produz um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, permitindo estudar a morfologia desta superfície.

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, ele interage e penetra até certa profundidade, que esta diretamente relacionada a sua energia (tensão aceleradora) e inversamente dependente do número atômico dos átomos da amostra. A penetração do feixe de elétrons produz uma excitação primária, que apresenta um diâmetro em torno de 0,5 μm . Para a visualização da amostra são usualmente utilizados os elétrons secundários e retroespalhados. A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com o feixe de elétrons, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide (DOS ANJOS, 2007).

As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento LEO (modelo 440) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20kV. As amostras foram colocadas sobre uma fita adesiva de carbono, em porta-amostra de alumínio.

3.5.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A caracterização física quanto à estrutura cristalográfica das ligas foi efetuada por meio da técnica de DRX. Estes experimentos têm como objetivo a obtenção das estruturas cristalográficas presentes nas ligas preparadas. Utilizou-se de difratômetro Rigaku (Modelo Ultima IV) com uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto no intervalo de 20 e 100 graus, com abertura de fenda de 10 mm. O comprimento de onda da radiação incidente foi 0,15418 nm referente a borda $K\alpha$ do Cu.

3.6 Energia de Ativação aparente (E_a)

Energia de ativação é a quantidade mínima de energia necessária para que uma reação química ocorra. Em eletroquímica a magnitude deste parâmetro depende da energia da ligação química que é estabelecida entre o material eletródico e a espécie reacional que ocorre durante o processo ativado de transferência de carga. Portanto, este é um parâmetro intrinsecamente dependente da natureza do material eletródico. Assim, para uma mesma reação, o valor da energia de ativação pode ser diferente dependendo do material eletródico.

Para o cálculo da energia de ativação é necessário construir um gráfico do aumento de corrente para um potencial específico em função da mudança de temperatura por meio da equação de Arrhenius (Equação 3).

$$j = A e^{-E_a/RT}$$

Equação 3

$$\ln j = \text{const.} - \frac{E_a}{RT}$$

sendo j o fluxo de corrente em um potencial específico, R a constante dos gases, T temperatura dada em Kelvin (K) e E_a energia de ativação aparente no potencial específico obtido pelo coeficiente angular da reta (COHEN; VOLPE; ABRUÑA, 2006; MOZURKEWICH; BENSON, 1984; MOZURKEWICH; LAMB; BENSON; 1984; LAMB; MOZURKEWICH; BENSON; 1984; SMITH; ZELLNER; 1973).

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação de corrente aplicada no eletrodo dinâmico de hidrogênio (EDH)

A presença de gases como hidrogênio e oxigênio podem gerar resultados errôneos nos voltamogramas cíclicos, assim desta forma iniciou-se o trabalho com um estudo onde a corrente aplicada no eletrodo dinâmico de hidrogênio (EDH) foi variada com o intuito de se determinar as melhores condições para os estudos. A Figura 7 apresenta voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , variando-se a corrente aplicada no EDH de $100 \mu\text{A}$ a 1 mA a fim de se observar o comportamento do EDH nestas condições.

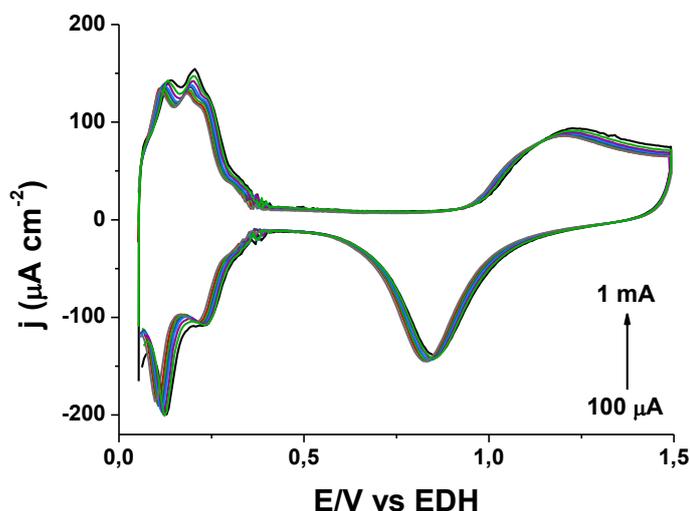


Figura 7: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em soluções de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ (velocidade de varredura 50 mV s^{-1} e intervalo de corrente aplicada de $100 \mu\text{A}$ a 1 mA). Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observando-se os voltamogramas apresentados na Figura 7 pode-se verificar que não ocorreram mudanças significativas no comportamento do EDH com a variação da corrente aplicada. Assim a corrente aplicada no EDH que é capaz de gerar a menor quantidade de gases no sistema é de 100 μA , que corresponderá a corrente aplicada para os demais experimentos.

4.2 Influência de parâmetros experimentais nos voltamogramas cíclicos

4.2.1 Pressão

A fim de se avaliar de que maneira a pressão exerce influência no comportamento da reação de eletro-oxidação em solução, à temperatura ambiente, análises foram realizadas sob diferentes pressões. A Figura 8 mostra a varredura linear de potencial para a Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ à pressão 1 e 20 atm. A pressão do sistema eletroquímico foi elevada pela injeção de gás inerte (argônio).

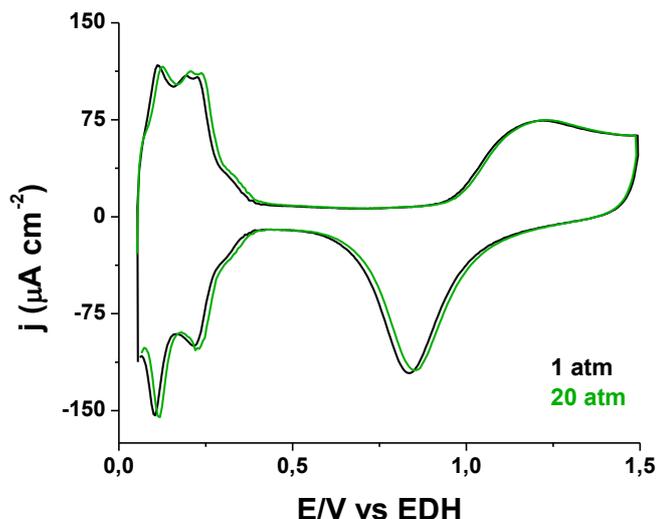


Figura 8: Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 8 mostra uma ligeira sobreposição dos voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ para as pressões analisadas (1 e 20 atm). Resultados semelhantes foram obtidos por Conway e Currie (1978) onde realizaram experimentos com eletrodo de Pt em meio ácido (ácido sulfúrico) e observaram que uma variação de pressão de 1 a 2200 atm provoca alterações pouco significativas nos voltamogramas cíclicos. Desta forma, pode-se concluir que no presente trabalho a pressão não foi capaz de alterar os resultados.

4.2.2 Temperatura

A influência da temperatura no eletrodo de referência é um assunto conhecido na literatura, uma vez que este é capaz de deslocar o potencial

do eletrodo de referência. Assim pretende-se avaliar no presente trabalho a influência deste parâmetro no sistema eletroquímico escolhido.

A Figura 9 mostra o efeito da temperatura no perfil do voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ à velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , no intervalo de temperatura de 25 a $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão de 18 a 20 atm. Importante ressaltar que o aumento da temperatura provoca alterações na pressão do sistema, tornando-a assim maior para temperaturas elevadas.

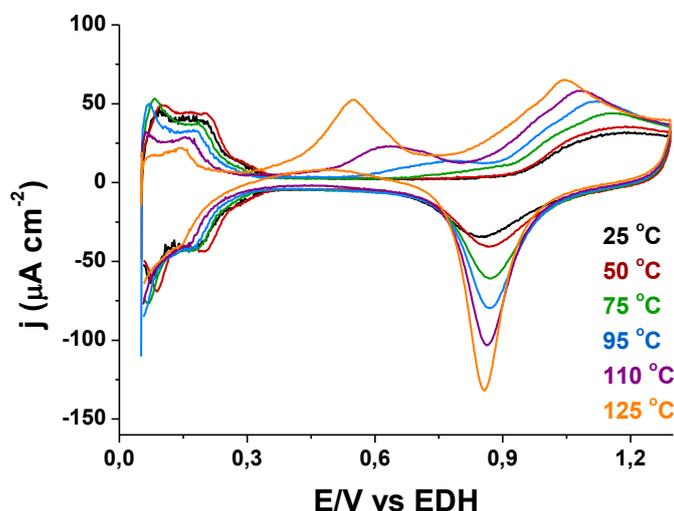


Figura 9: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura 20 mV s^{-1} e pressão 18 à 20 atm.

Na Figura 9 pode-se notar um deslocamento para potenciais negativos com o aumento da temperatura das regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio, intervalo entre 0,05 e 0,35 V. Cohen e colaboradores realizaram estudos de eletro-oxidação de metanol em meio ácido e alcalino e estudaram o efeito da temperatura neste sistema. Os resultados mostraram que por meio de um isolamento térmico do eletrodo de

referência, a temperatura constante de 25 °C pode-se obter voltamogramas sem que ocorra deslocamento do potencial gerado pela variação de temperatura (COHEN; VOLPE; ABRUÑA, 2007). No presente trabalho não foi possível isolar termicamente o eletrodo de referência, assim correções foram realizadas a fim de se minimizar os efeitos gerados pela temperatura no potencial.

Conway e colaboradores relataram experimentos de eletro-oxidação da Pt em meio ácido e verificaram que o aumento da temperatura provoca alterações no potencial medido no eletrodo de referência de hidrogênio. Por meio de valores de entropia para a reação do hidrogênio em meio ácido, propuseram a correção no potencial pelo coeficiente de temperatura absoluta, (dE^0/dT) igual a $8,4 \times 10^{-4}$ (CONWAY; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA; SHARP, 1978).

Assim, aplicando o coeficiente de temperatura absoluto ($8,4 \times 10^{-4}$) determinado por Conway e colaboradores no presente estudo, obteve-se os voltamogramas apresentados na Figura 10.

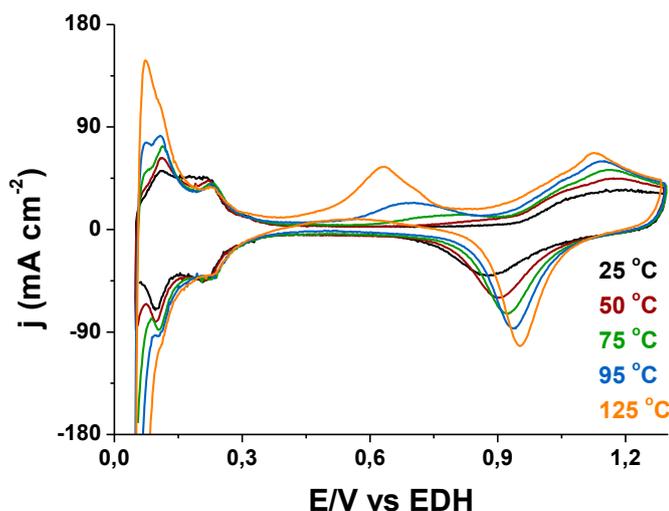


Figura 10: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ após introdução do coeficiente de temperatura absoluta. Velocidade de varredura 20 mV s^{-1} e pressão 18 à 20 atm.

Após a introdução do coeficiente de temperatura absoluta no voltamograma cíclico mostrado na Figura 10 observa-se uma sobreposição dos picos da região de hidrogênio, o que não ocorreu na Figura 9. No entanto, com o aumento da temperatura tem-se uma intensificação no primeiro pico de corrente do potencial de adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície da Pt policristalina. Efeito semelhante foi observado nos experimentos de Cohen e colaboradores (COHEN; VOLPE; ABRUÑA, 2007).

É importante destacar que uma antecipação na região de formação de óxido ($E > 0,9 \text{ V}$) e sua intensificação na corrente de redução ($0,6 \text{ V} < E < 1,1 \text{ V}$) com o aumento da temperatura ocorrem no voltamograma apresentado na Figura 10. Adicionalmente, um pico na corrente anódica, em torno de 500 mV, também aparece no voltamograma da Figura 10. Este assunto será discutido com mais detalhes posteriormente.

4.3 Normalização da área

A fim de se comparar a atividade das ligas catalisadoras, a corrente obtida nos experimentos necessita de normalização por área ativa. Fez-se a oxidação de uma monocamada de CO_{ads} e considerando-se uma carga de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ (LIMA; GONZÁLEZ, 2008A; SOUZA et al., 2000). A Figura 11 mostra o voltamograma da oxidação de monóxido de carbono conjuntamente com a porcentagem de recobrimento da superfície versus o potencial. O mesmo procedimento foi adotado para as ligas catalisadoras.

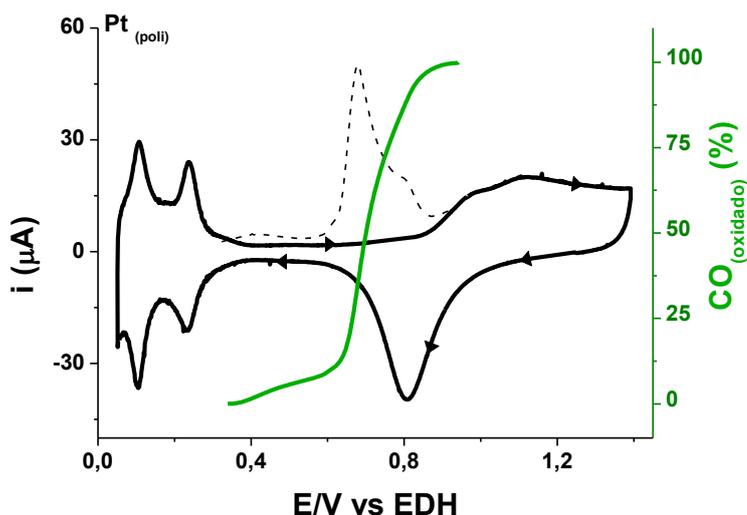


Figura 11: Voltamograma da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 5 mol L^{-1} (velocidade de varredura 10 mV s^{-1}), a linha tracejada (---) corresponde oxidação da monocamada de CO_{ads} com a respectiva porcentagem de recobrimento. Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conforme apresentado na Figura 11, a área efetiva para os experimentos foram normalizadas segundo a oxidação da monocamada de CO_{ads} tanto para a Pt policristalina como para as ligas bimetálicas.

Observando a Figura 11 verifica-se que em torno de 0,35 V de potencial inicia-se uma discreta oxidação do CO_{ads} . Ao atingir o potencial de 0,6 V, a superfície apresenta 90 % de seus sítios tomados por CO_{ads} , isto é, tem-se o início da melhor região de potencial para a oxidação da espécie. No intervalo de 0,6 a 0,8 V ocorre a liberação de 90 % do adsorbato nos sítios da Pt. O potencial em torno de 0,9 V apresenta a superfície totalmente livre do monóxido de carbono adsorvido.

Kawaguchi e colaboradores (2004) relataram em seus estudos de oxidação de CO com catalisadores a base de Pt suportados em carbono que a quantidade de monóxido de carbono adsorvido é independente da temperatura (KAWAGUCHI et al., 2004). Desta maneira, utilizou-se o valor calculado na temperatura ambiente para normalizar as correntes dos experimentos com o aumento da temperatura.

A Figura 12 mostra o desempenho das ligas bimetálicas na eletro-oxidação do CO_{ads} , sendo estes comparados com a Pt policristalina.

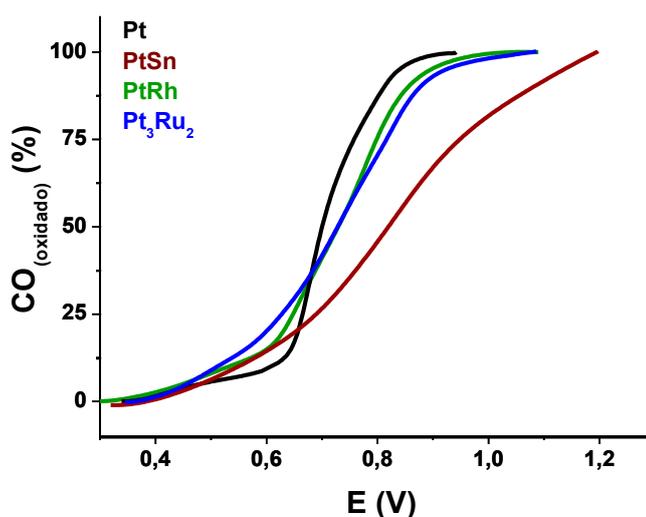


Figura 12: Desempenho das ligas na porcentagem de oxidação de uma monocamada de CO_{ads} com o potencial, na varredura anódica. Temperatura de 25 °C.

Observando-se o desempenho das ligas apresentado na Figura 12 para a liga PtRh a baixos potenciais obteve-se um desempenho consideravelmente bom, mostrando-se superior a Pt policristalina. Porém esta mesma liga apresentou uma inversão no potencial 0,68 V em relação a Pt policristalina, sendo necessário um potencial maior (0,9 V) para oxidar o monóxido de carbono adsorvido. A liga de estanho possui um bom desempenho a baixos potenciais na oxidação de CO_{ads} quando comparado com a Pt policristalina. No entanto, para um potencial em torno de 0,66 V é superado pela Pt policristalina, sendo necessário altos potenciais para a oxidação total do CO_{ads}, isto é, aproximadamente em 1,1 V para a liga Pt₃Sn e 1,2 V para liga PtSn. A liga Pt₃Ru₂ apresenta baixos potenciais para oxidação de monóxido de carbono adsorvido, porém é superado pela Pt policristalina em torno de 0,68 V, sendo necessário um potencial de aproximadamente 1,0 V para oxidar os adsorbatos.

4.4 Caracterização física das ligas

4.4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

As características físicas das ligas podem ser avaliadas por meio da espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), onde é possível determinar quantitativamente as proporções atômicas médias dos metais constituintes das ligas pela medida de contagem de fótons por segundo das espécies químicas. É importante ressaltar que as análises de EDX avaliam a

composição do *bulk* da amostra e que esta não é necessariamente a mesma da superfície onde ocorrem as reações a serem estudadas. A Figura 13 apresenta o espectro de energia dispersiva de raios X da liga PtSn para exemplificar. Os resultados dos demais espectros das ligas estão apresentados na Tabela 2.

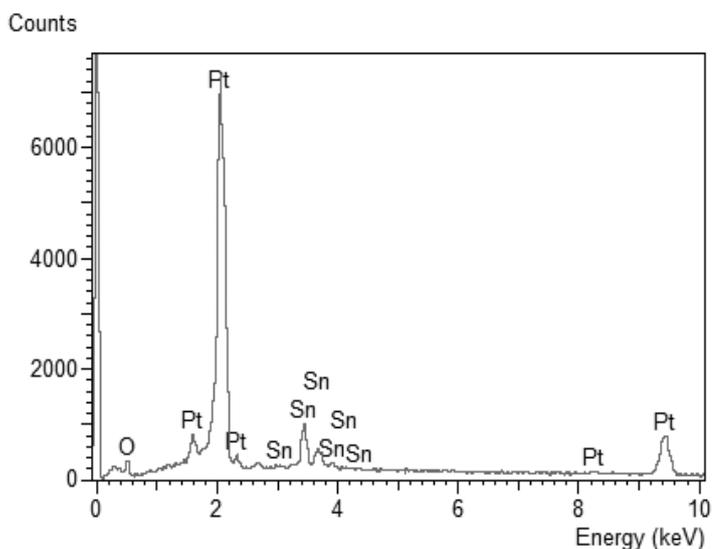


Figura 13: Espectro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) para a liga PtSn.

O espectro mostrado na Figura 13 indica a presença de platina (Pt), estanho (Sn) e oxigênio (O). Acredita-se que o oxigênio é proveniente da fácil oxidação do metal estanho, gerando assim óxido de estanho, quando o estanho é exposto ao ar atmosférico. A análise foi realizada em três regiões distintas da amostra a fim de se verificar a homogeneidade das ligas. Na Tabela 2 constam os resultados obtidos de EDS para cada liga catalisadora analisada assim como a média aritmética para cada metal.

Tabela 2: Resultados obtidos de EDS para as ligas catalisadoras.

Ligas	Metal	Região (%)			Média (%)	Razão
		1	2	3		
PtRh	Pt	52,52	51,50	52,13	52,5	1,1
	Rh	47,48	48,50	47,87	47,95	1
Pt₃Ru₂	Pt	65,85	62,50	63,81	64,05	3,5
	Ru	34,15	37,50	36,19	35,95	2
PtSn	Pt	25,30	25,91	49,84	45,57	1
	Sn	29,46	26,86	28,69	54,43	1,2

A técnica de EDS é capaz de fornecer informações da distribuição média atômica do material analisado e pelos resultados apresentados na Tabela 2 pode-se concluir que as ligas apresentaram uma boa razão entre os metais com pequenos desvios da proporção desejada. Os espectros de EDS referentes às ligas de estanho e rutênio apresentaram uma pequena porcentagem de oxigênio nas amostras, provavelmente pela formação de óxidos na superfície.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada a fim de se observar a morfologia dos eletrodos assim como a distribuição espacial dos elementos na amostra. A Figura 14 apresenta as fotomicrografias de MEV da liga PtRh com ampliação igual a 1000 e 2000 vezes.

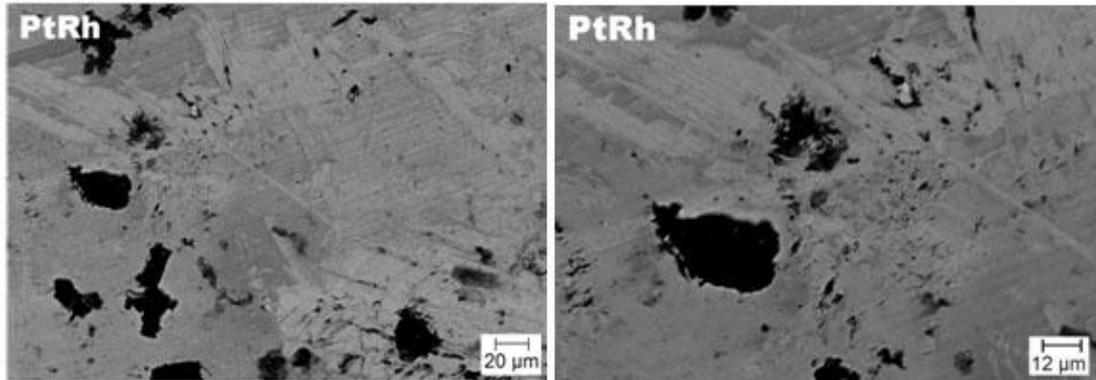


Figura 14: Fotomicrografias da liga PtRh com ampliação de x1000 (esquerda) e x2000 (direita).

A imagem de MEV da liga PtRh apresentada na Figura 14 mostra a superfície do catalisador sem segregações com a presença de poros gerados por formação de pequenas bolhas no processo de fusão dos metais. A distribuição espacial dos elementos na amostra de PtRh estão apresentados na Figura 15 com uma aproximação de 2000 vezes.

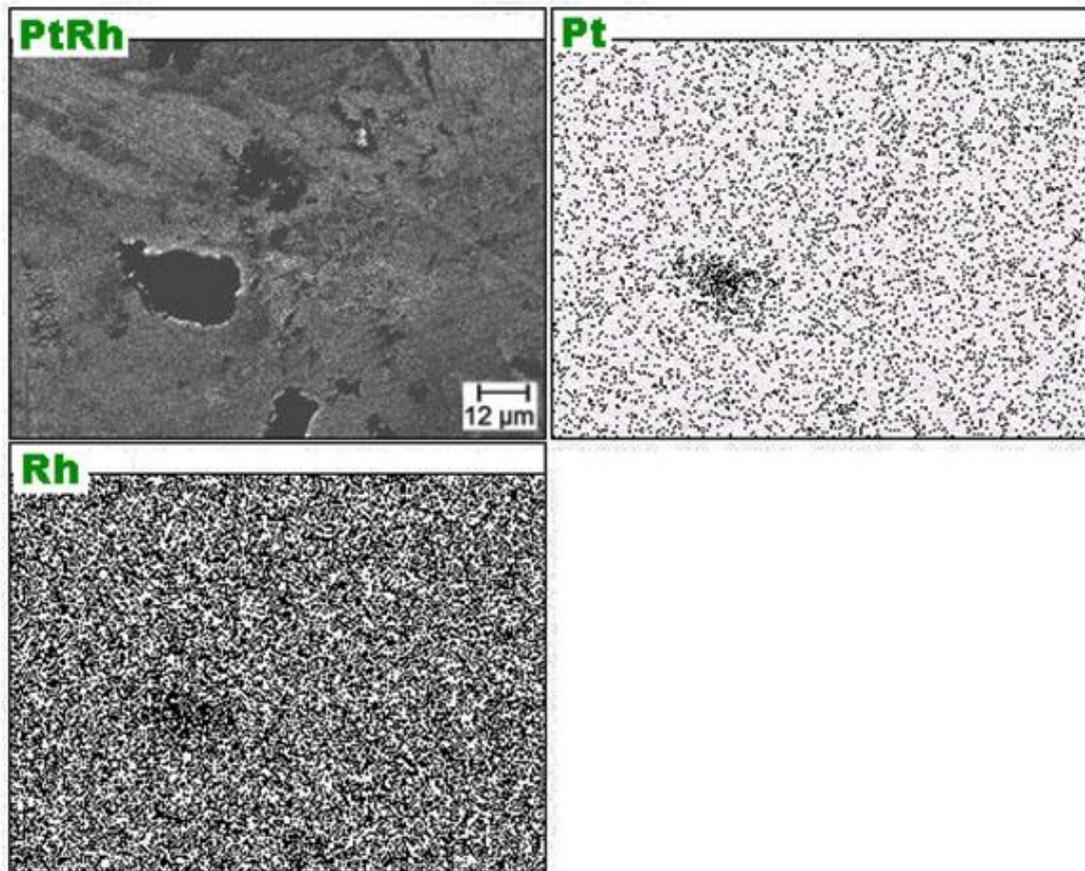


Figura 15: Distribuição espacial dos elementos platina (Pt) e ródio (Rh).

A Figura 15 mostra uma presença maior de platina na amostra comparada ao ródio, representados na figura Pt e Rh, respectivamente. Importante ressaltar que os pontos pretos nas imagens representam a ausência dos metais. Apesar do material apresentar uma proporção de 1:1, a microanálise acusa uma menor quantidade de ródio na região analisada.

As imagens de MEV referentes à liga de Pt_3Ru_2 estão apresentadas na Figura 16, com aproximações de 1000 e 2000 vezes.

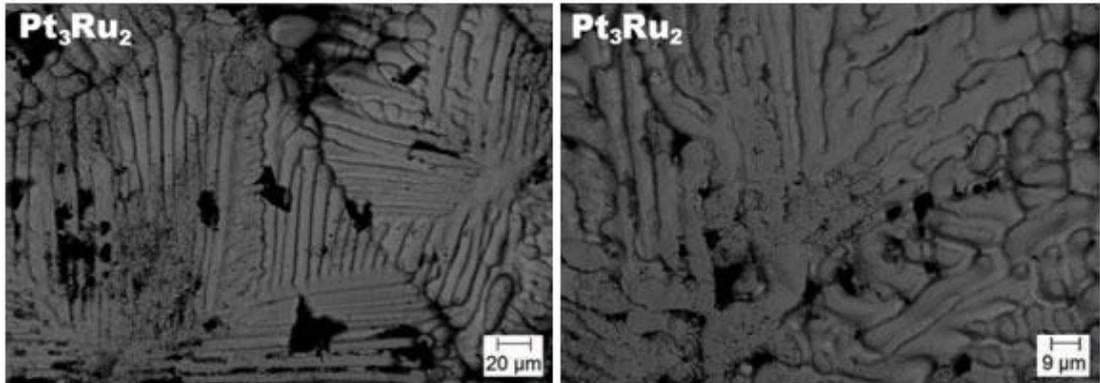


Figura 16: Fotomicrografias da liga Pt₃Ru₂ com ampliação de x1000 (esquerda) e x2000 (direita).

O catalisador de Pt₃Ru₂ apresentado nas fotomicrografias de MEV da Figura 16 apresenta uma região amorfa com a presença de estrias geradas no processo de fundição dos metais no forno arco-voltaico, além de poros gerados por bolhas.

A distribuição espacial dos elementos na liga de Pt₃Ru₂ está apresentada na Figura 17 com aproximação de 2000 vezes.

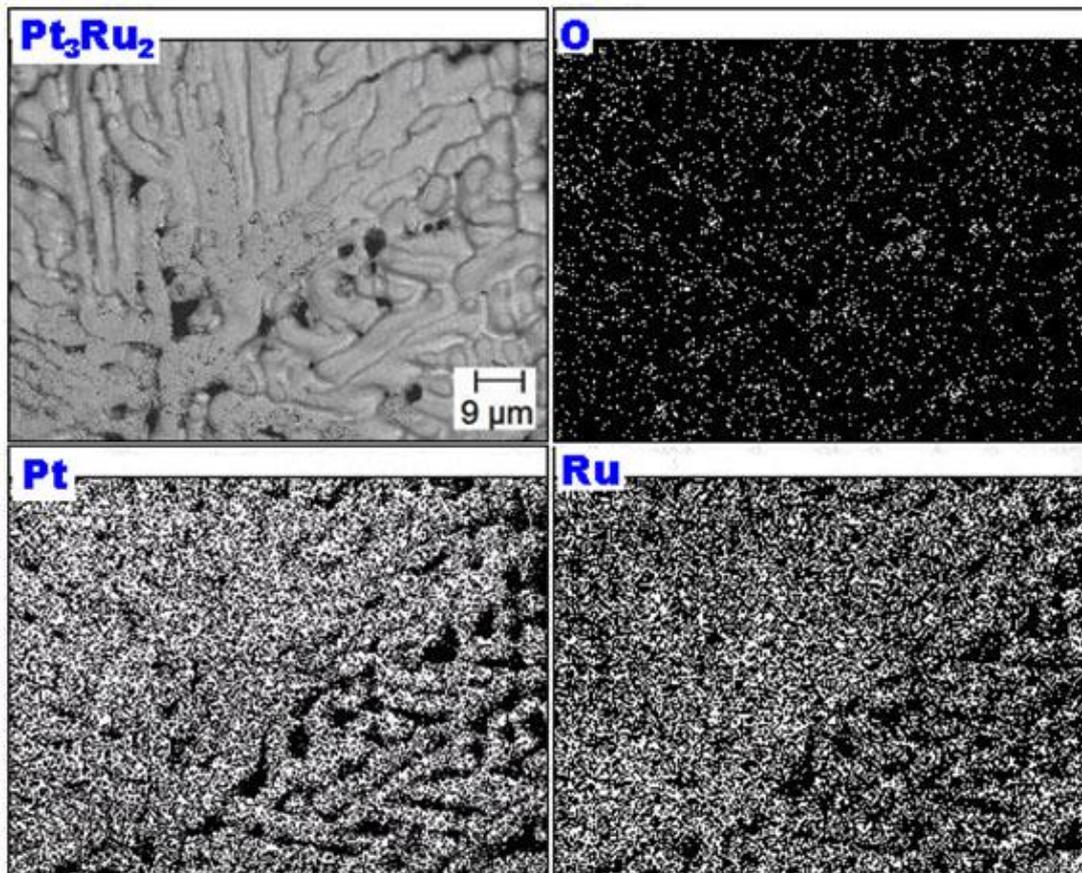


Figura 17: Distribuição espacial dos elementos platina (Pt), rutênio (Ru) e oxigênio (O).

A Figura 17 referente ao catalisador de Pt_3Ru_2 apresenta uma boa proporção dos elementos Pt e Ru na amostra apesar da presença de estrias observadas na imagem de MEV. Nota-se pela distribuição espacial da Figura 17 a presença de uma pequena proporção de oxigênio principalmente nos poros da amostra, provavelmente devido à formação de óxido de rutênio. A distribuição da liga Pt_3Ru_2 foi de 3,5:2, com porcentagem de oxigênio de 3 % na amostra, conforme observa-se na Figura 17.

As imagens de MEV referente ao catalisador de PtSn estão apresentadas na Figura 18, com aproximações de 1000 e 2000 vezes.

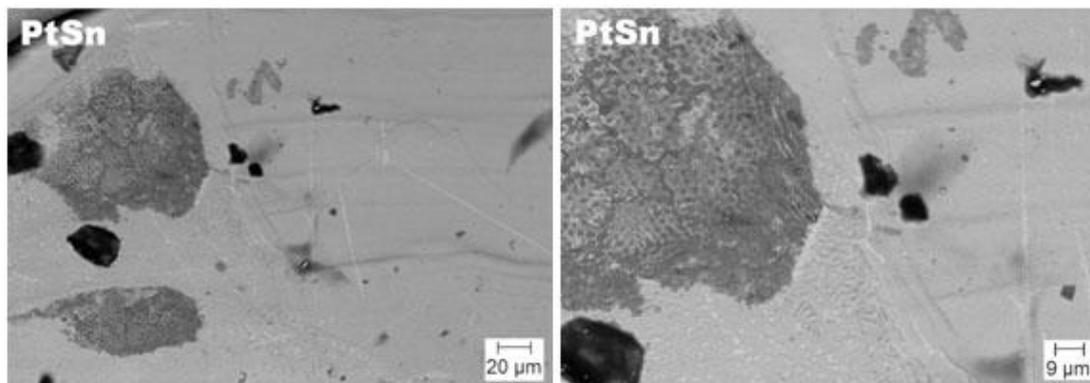


Figura 18: Fotomicrografias da liga PtSn com ampliação de x1000 (esquerda) e x2000 (direita).

A fotomicrografia da Figura 18 referente à liga PtSn apresenta segregação na região analisada, como pode-se notar pelos contrastes apresentados na imagem, assim como a presença de poros de coloração mais intensa. A obtenção da liga PtSn por meio do processo de fundição em forno arco-voltaico desses elementos apresentam desvantagens decorrente da grande variação no ponto de fusão dos metais utilizados na liga metálicas (platina: 1768,4 °C e estanho: 231,9 °C) assim como a diferença de densidade, sendo da platina (21090 kg m^{-3}) três vezes maior que a do estanho (7310 kg m^{-3}), prejudicando assim a homogeneidade da amostra durante o processo de resfriamento da amostra.

A distribuição espacial dos elementos no catalisador de PtSn estão apresentados na Figura 19, com aproximação de 2000 vezes.

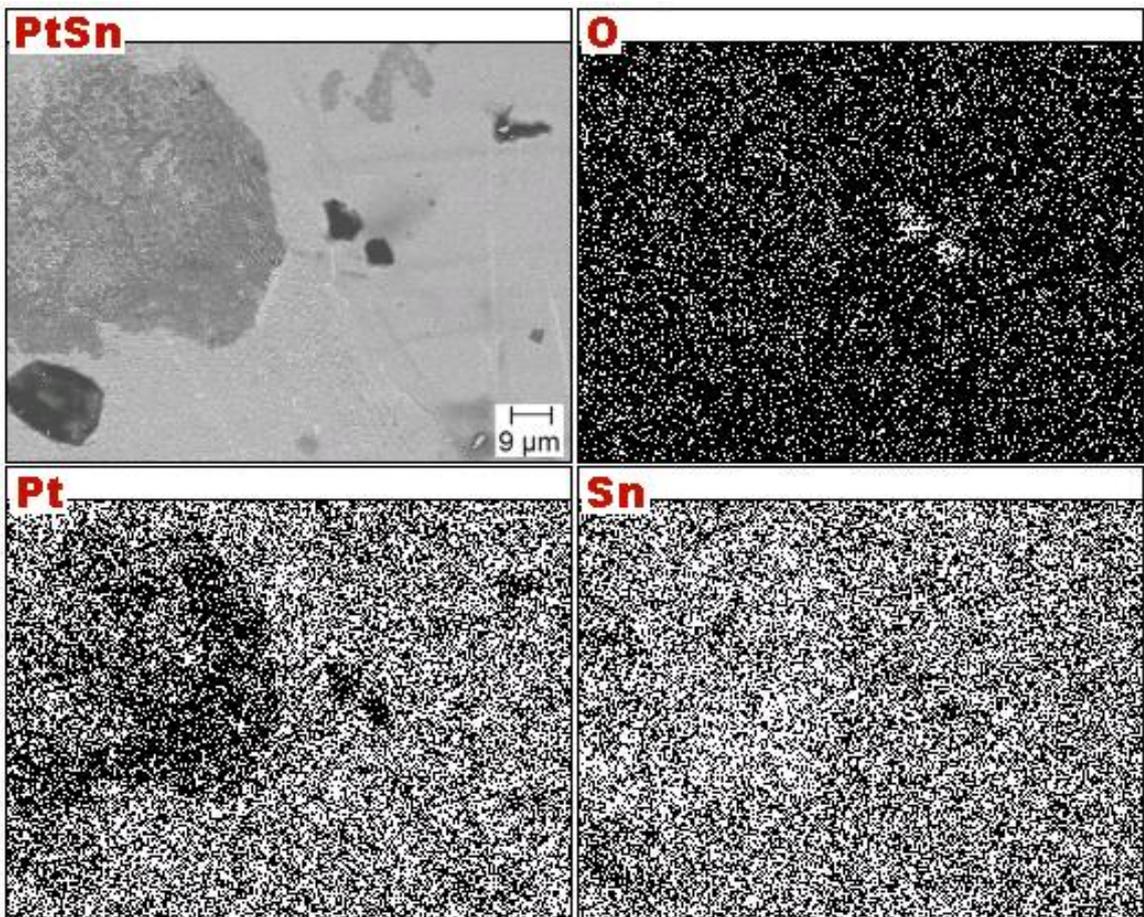


Figura 19: Distribuição espacial dos elementos platina (Pt), estanho (Sn) e oxigênio (O).

A Figura 19 mostra a distribuição dos elementos platina, estanho e oxigênio no catalisador de PtSn, sendo que na região segregada da imagem nota-se uma ausência de platina e presença maior de estanho nesta região do eletrodo. A presença discreta do elemento oxigênio provavelmente na forma de óxido de estanho pode ser observada principalmente nos poros formados pelas bolhas. A distribuição da liga de PtSn em geral apresentou a proporção de 1:1,2, com uma porcentagem do elemento oxigênio de 9%.

4.4.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A caracterização da distribuição dos metais nas ligas catalisadoras é de extrema importância, pois está intrinsecamente ligada a atividade catalítica do material. Os parâmetros estruturais das ligas são de extrema importância e devem ser determinados, assim utilizou-se a técnica de Difratomia de Raios X (DRX) para avaliar tais parâmetros fundamentais para a eletrocatálise.

A Figura 20 mostra os difratogramas das ligas de platina e ródio estudadas no presente trabalho.

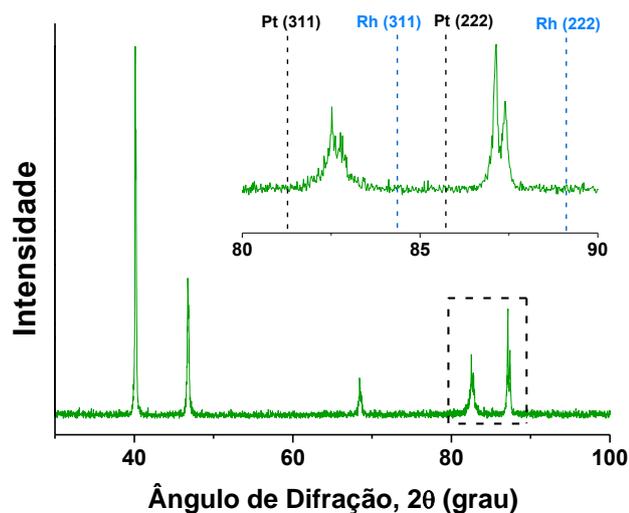


Figura 20: Difratomogramas de raios X obtidos para a liga PtRh, com destaque para os planos cristalográficos.

A platina e o ródio são sistemas cristalinos de estrutura cúbica de face centrada (cfc). Estes sistemas apresentam cinco picos característicos na região compreendida entre 20° e 100° para ângulos de difração em 2θ. Os picos no sistema cfc correspondem aos planos cristalográficos (111), (200),

(220), (311) e (222). Na Figura 20 observa-se um deslocamento dos planos cristalográficos para maiores ângulos de difração em 2θ , como exemplo, tem-se em destaque os planos cristalinos da Pt (311) e (222). O deslocamento dos picos cresce em 2θ com o aumento da porcentagem de Rh na liga, no sentido dos planos cristalinos do Rh (311) e (222). Esse aumento é devido à contração na rede cristalina, indicando a formação de liga (LIMA; GONZÁLEZ, 2008a).

Efeito semelhante acontece nas análises de DRX para as ligas de platina com rutênio apresentados na Figura 21.

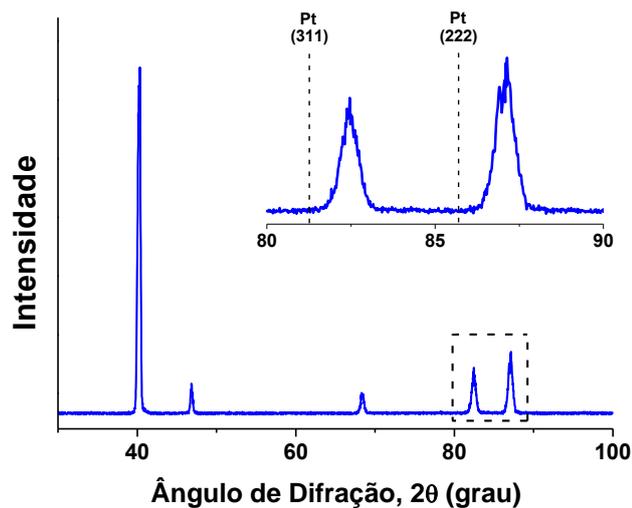


Figura 21: Difratogramas de raios X obtidos para as Pt_3Ru_2 , com destaque para os planos cristalográficos.

Por meio dos difratogramas das ligas de PtRu apresentados na Figura 21 observa-se a ausência de picos referentes as faces cristalográficas do Ru. Para ligas com altas composições em átomos de Pt tem-se a estrutura da célula unitária cfc (LOPES, 2009). No detalhe observa-se um

deslocamento nos planos cristalinos da platina, como discutido a um indicativo de formação de liga.

O resultado de difração de raios X para a liga de PtSn é apresentado no difratograma da Figura 22

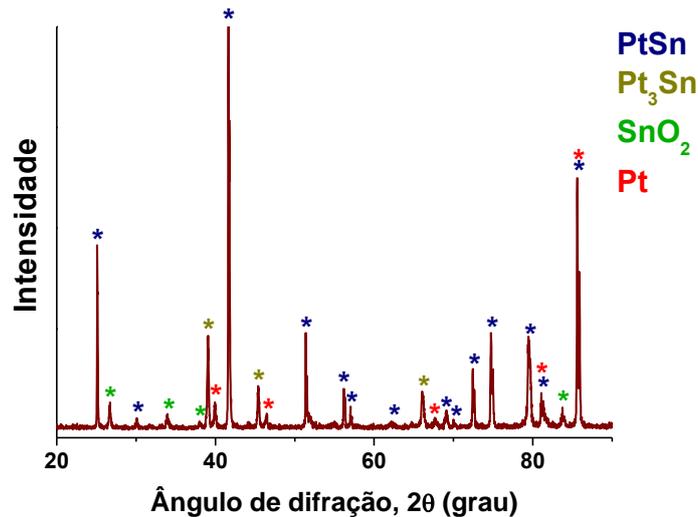


Figura 22: Difratograma de raios X para a liga PtSn.

A platina e estanho bimetálico formam cinco fases intermetálicas Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂ e PtSn₄, dos quais Pt₃Sn e PtSn são composições de fusão congruente. Estas fases intermetálicas são distinguidas por diferentes estruturas cristalinas e por padrões de DRX único (COLMATI; ANTOLINI; GONZÁLEZ; 2007, 2008).

Por meio do difratograma de raios X para a liga PtSn (Figura 22), os padrões de difração foram analisados para a presença das fases conhecidas de Pt/Sn e Sn e seus óxidos. A liga PtSn apresenta diferentes fases em sua amostra, tais como PtSn, Pt₃Sn, SnO₂, Pt e Sn identificadas na Figura 22. Como a temperatura de fusão do Sn (231,93 °C) e da Pt (1768,4 °C) são muito diferentes, a mistura dos metais na formação da liga foi prejudicada,

uma vez que a Pt como apresenta ponto de fusão maior, provavelmente não atingiu a temperatura de fusão para todo o metal. Mesmo após inúmeras tentativas de “fusões” a fim de se obter uma liga mais homogênea.

4.5 Ensaios eletroquímicos

4.5.1 Platina Policristalina

4.5.1.1 Voltametria cíclica

Antes das análises de eletro-oxidação de etanol, é essencial entender o comportamento do eletrólito utilizado. A Figura 23 mostra o voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 14,6 e 5 mol L⁻¹.

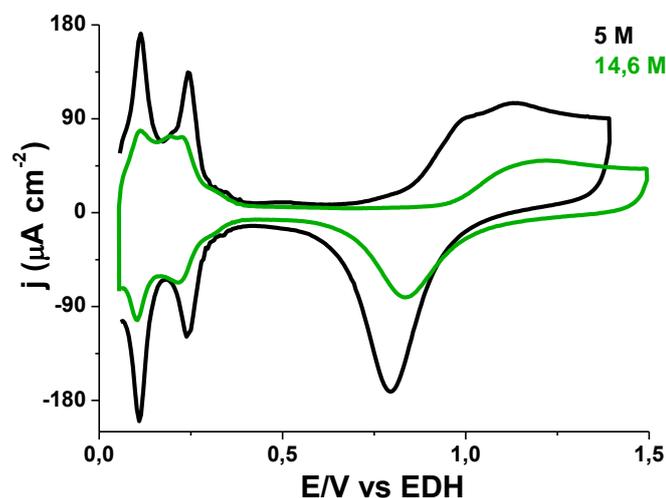


Figura 23: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ e 5 mol L⁻¹. Velocidade de varredura 50 mV s⁻¹, temperatura 25 °C e pressão 1 atm.

A Figura 23 mostra nitidamente a diferença das correntes em relação à concentração do ácido utilizado, sendo maior para a solução de ácido com concentração de 5 mol L^{-1} em relação ao ácido $14,6 \text{ mol L}^{-1}$. Onde se pode notar mudanças na região referente à formação de óxido e sua respectiva redução, assim como nos picos referentes à região do hidrogênio para a solução de ácido 5 mol L^{-1} quando comparado ao ácido $14,6 \text{ mol L}^{-1}$.

Diversos estudos relatam os efeitos do aumento da concentração de ácido fosfórico nos voltamogramas cíclicos. Gruver e Kunz (1978) observaram que nas medidas com ácido fosfórico tem-se uma diminuição da corrente de troca com o aumento da concentração do eletrólito, associado ao efeito de uma possível redução da atividade do próton hidrogênio, uma mudança na adsorção de ânions e o fundamental papel da água na redução de oxigênio (GRUVER; KUNZ, 1978). Hsueh e colaboradores (1984) relataram em seus estudos com ácido fosfórico que a carga total para formação e redução de óxido diminui com o aumento da concentração do ácido a partir de uma concentração igual a 4 mol L^{-1} . Atribuíram esse resultado a solubilidade de oxigênio na solução, atividade de próton e modificações na estrutura da dupla camada (HSUEH; GONZÁLEZ ; SRINIVASAN, 1984). Sena e colaboradores (1992) concluíram que o ácido fosfórico tem uma diminuição da queda ôhmica com aumento da concentração, no entanto para uma concentração de ácido igual a 5 mol L^{-1} observaram uma inflexão nos valores da queda ôhmica juntamente com a concentração, ao atingir aproximadamente uma concentração de ácido de 10 mol L^{-1} e para concentrações superiores os valores seguiram inalterados (SENA; GONZÁLEZ; TICIANELLI, 1992).

Ao observar os voltamogramas apresentados na Figura 23 tem-se uma redução da corrente com o aumento da concentração do ácido. A região de potencial no intervalo de 0,05 a 0,3 V apresenta um decréscimo na corrente com o aumento da concentração do ácido fosfórico. Conforme descrito anteriormente, este evento está associado à maior atividade do próton. Para o potencial de formação e redução de óxido nota-se uma redução com o aumento da concentração do ácido fosfórico devido à menor força de adsorção de ânions, o aumento da solubilidade de oxigênio e o decréscimo na resistência da solução do ácido. Acredita-se que o efeito está ligado a quantidade de ânions em solução, nota-se na região de hidrogênio, da varredura catódica, os picos deslocados para menores potenciais em concentração de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ em comparação com 5 mol L^{-1} . Isto evidencia a necessidade de potenciais mais baixos para a saída dos ânions e adsorção do hidrogênio, com presença maior dos ânions em solução concentrada. Outra evidencia são os picos de formação e redução de óxidos, Pt-OH e Pt-O, onde a presença do anion compete com a adsorção da água e a formação dos óxidos.

A Figura 24 mostra em detalhes os picos de oxidação que ocorreram na varredura anódica em Pt policristalina, com o aumento da temperatura para os experimentos em ácido fosfórico.

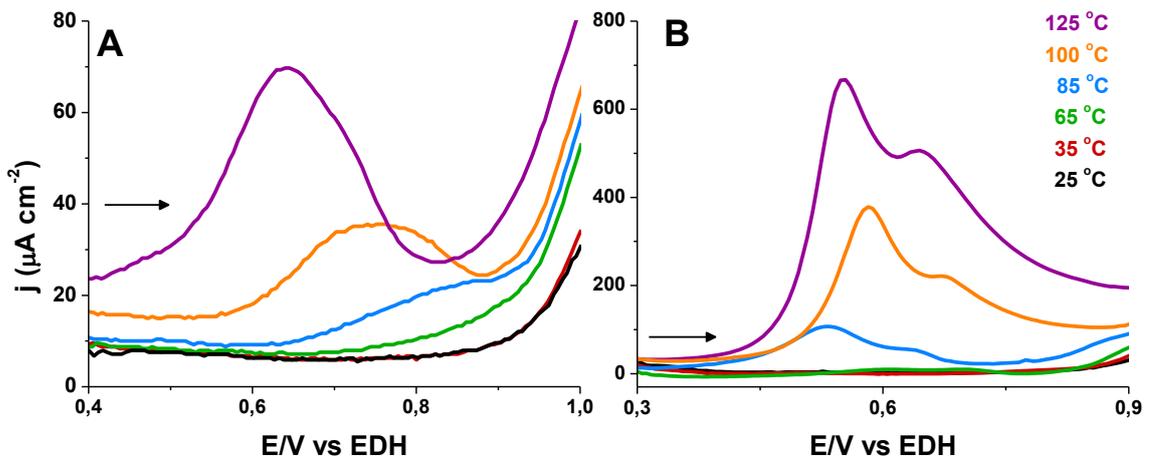


Figura 24: Detalhe da varredura anódica de potencial da Pt policristalina em ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e 5 mol L^{-1} (B), velocidade de varredura 20 mV s^{-1} e pressão de 18 - 20 atm.

Observando-se a Figura 24 em uma varredura anódica nota-se um aparecimento do pico de oxidação na região de 0,8 V em torno da temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Com o aumento da temperatura ocorre uma intensificação da corrente, com deslocamento do pico para potenciais menores.

Vogel e Baris observaram o mesmo efeito com o ácido fosfórico. Sugeriram que a desprotonação do fósforo pode levar a formação fosfina (PH_3) e a oxiácidos como o ácido fosforoso (H_3PO_3) (VOGEL; BARIS, 1978). A fim de se entender este fato, alguns pesquisadores (HUANG; SEM; YEAGER, 1979; SUGISHIMA; HINATSU; FOULKES, 1994) adicionaram H_3PO_3 na solução de ácido fosfórico e observaram um pico de corrente semelhante ao mostrado na Figura 24. Este fato pode ser atribuído ao pico de oxidação da espécie formada no ácido. No presente estudo, este efeito foi mais pronunciado para a solução de ácido 5 mol L^{-1} , conforme pode-se observar na Figura 24 B.

Este resultado pode ser devido a uma melhora na resposta da corrente para a solução de ácido 5 mol L⁻¹.

Outro fator observado foi em relação a mudanças na redução de óxido conforme mostrado na Figura 25.

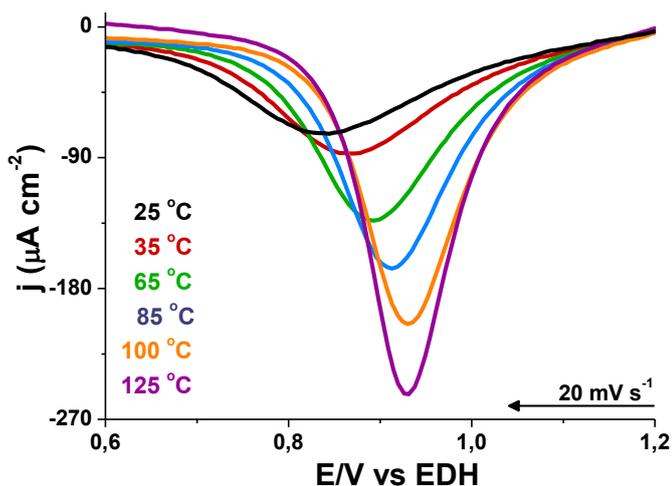


Figura 25: Região de redução de óxido no eletrodo de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹.

Na Figura 25 observa-se o pico de redução de óxido presente na varredura catódica para o ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹. A análise dessa mesma região não foi possível para a solução de ácido 5 mol L⁻¹ devido à distorção da região.

Nota-se na Figura 25 uma intensificação da corrente de redução de óxido, o que está associado a uma maior quantidade de óxido formado com o aumento da temperatura. Este aumento foi de 64 % na carga de redução de óxido (0,12 $\mu\text{C cm}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para medidas quando a temperatura foi aumentada de 25 para 125 $^\circ\text{C}$. Outro efeito importante a ser observado é o pico de corrente deslocado para potenciais maiores, de aproximadamente

0,9 mV. °C⁻¹. Conforme descrito por Cohen e colaboradores que realizaram estudos da oxidação de metanol em meio alcalino e ácido, relataram um aumento da região de redução de óxido com a temperatura e um deslocamento do pico de corrente para potenciais positivos (COHEN; VOLPE; ABRUÑA, 2007).

A Figura 26 apresenta a porcentagem de recobrimento por óxido do eletrodo de Pt versus o potencial de acordo com a variação da temperatura, calculado por meio da integral da área referente ao pico de redução do óxido.

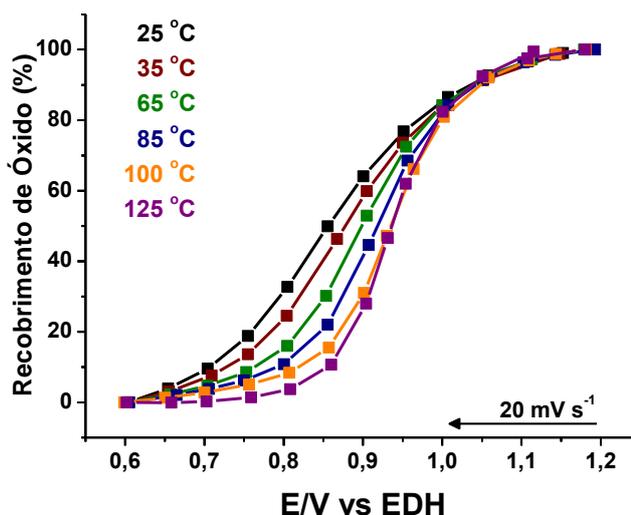


Figura 26: Porcentagem de recobrimento de óxido do eletrodo de Pt policristalina versus o potencial em solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹.

Na Figura 26 observa-se uma maior quantidade de óxido para temperaturas mais elevadas, com sua redução completa em maiores potenciais. Para a redução total de óxido na temperatura de 125 °C é necessário atingir um potencial de 0,75 V, enquanto que para a temperatura de 25 °C um potencial de 0,6 V. Este óxido que está presente na superfície

tem influência direta no pico de corrente da varredura catódica, pois as reações que ocorrem na superfície do eletrodo necessitam de sítios disponíveis para chegada de etanol e espécies.

Cohen e colaboradores observaram que a oxidação de álcool, metanol neste caso, o óxido presente na superfície da Pt auxilia na oxidação, com base na corrente gerada no pico de oxidação na varredura catódica, sendo a maior intensidade registrada quando presente 30 % de óxido na superfície do eletrodo (COHEN; VOLPE; ABRUÑA, 2007).

Após observar o comportamento do eletrólito suporte foi efetuado o estudo da reação de eletro-oxidação de etanol. Na Figura 27 observam-se os voltamogramas cíclicos do ácido fosfórico 14,6 e 5 mol L⁻¹ (voltamogramas em linha preta) e na presença de etanol 1 mol L⁻¹ (voltamogramas em linha verde).

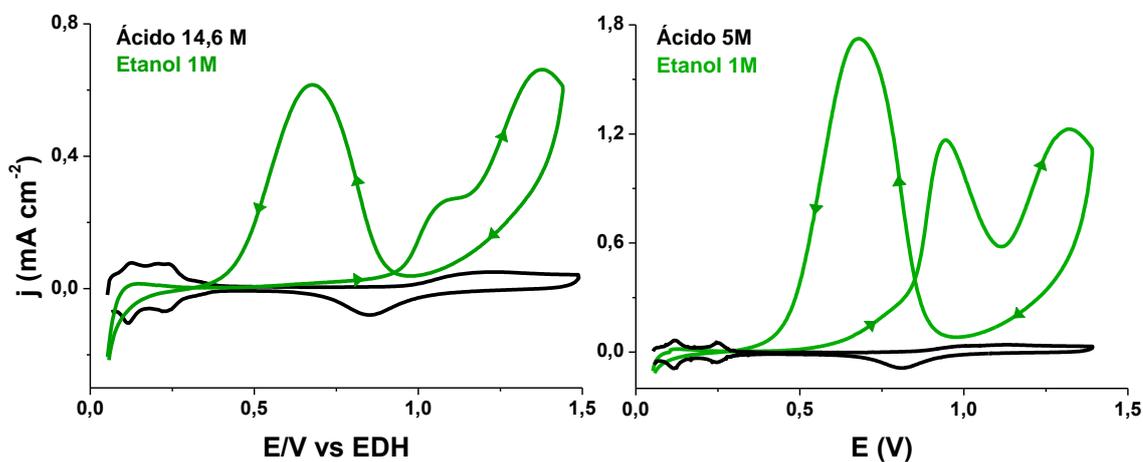


Figura 27: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ e 5 mol L⁻¹ (— preta) e após a adição de etanol 1 mol L⁻¹ (— verde), velocidade de varredura 20 mV.s⁻¹, temperatura 25 °C e pressão de 11 atm.

Observa-se uma dependência na forma dos voltamogramas na Figura 27 com a concentração do ácido. Na presença de etanol nota-se a inibição dos picos da região do hidrogênio e do pico de redução de óxido. Adicionalmente ocorre o aparecimento de outros três picos de oxidação, sendo dois deles na varredura anódica, e outro na varredura catódica.

Com o intuito de se compreender a oxidação de etanol, Gomes avaliou os produtos voláteis referentes à reação de eletro-oxidação de etanol em nanopartículas de platina, por meio da técnica de espectrometria de massas diferencial eletroquímica *on line* (DEMS). Os resultados mostraram que a maioria dos intermediários da reação de oxidação de etanol são formados em baixos potenciais, em torno de 0,05 V (GOMES, 2007). Este resultado evidencia a presença de espécies que contaminam os sítios da Pt logo após a adição de etanol na solução. Pesquisas mostraram que a presença dos produtos provenientes da adsorção dissociativa do etanol e do acetaldeído estão fortemente adsorvidos em baixos potenciais (FARIAS et al., 2007; LAI et al., 2008). Conforme se pode observar na Figura 27 ocorre um desaparecimento dos picos na região de hidrogênio quando o etanol em solução está presente, pois as espécies provenientes do etanol adsorvidas nos sítios da Pt inibem o processo de adsorção/dessorção de hidrogênio.

Importante destacar o desaparecimento do pico referente à redução de óxido na varredura catódica na solução de ácido fosfórico tanto na concentrada como na diluída (Figura 27, linha preta). Nota-se que a elevada corrente gerada na eletro-oxidação de etanol (Figura 27, linha verde) camufla a região de redução de óxido, levando-se conta a formação de óxidos na superfície da Pt a potenciais elevados.

O efeito da concentração de eletrólito na eletro-oxidação de etanol é representado na Figura 28, sendo (A) referente à sobreposição de voltamogramas e a diferença na corrente gerada, e (B) referente à comparação entre os picos de corrente gerados na reação de eletro-oxidação de etanol.

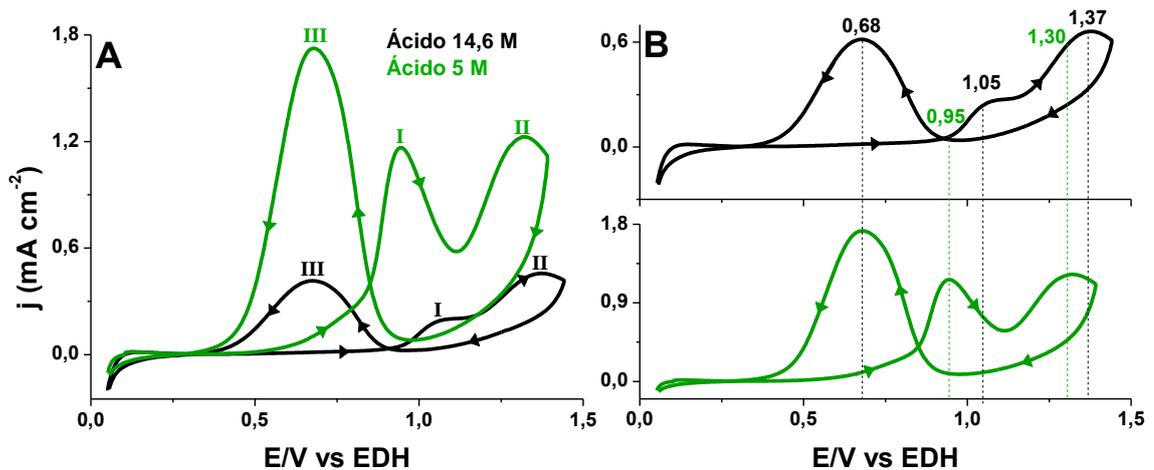


Figura 28: Voltamograma cíclico da solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ e 5 mol L⁻¹ em etanol 1 mol L⁻¹ para Pt policristalina. Sendo apresentados em (A) a diferença na corrente e em (B) a diferença nos picos de corrente para a reação de oxidação. Velocidade de varredura 20 mV s⁻¹, T = 25 °C, P = 11 atm.

Conforme ilustrado na Figura 28 pode se notar o efeito da concentração de eletrólito na eletro-oxidação de etanol. A Figura 28 A mostra o aumento da corrente de oxidação e Figura 28 B apresenta o deslocamento dos picos de corrente nas concentrações de ácido fosfórico 14,6 e 5 mol L⁻¹. A Tabela 3 mostra os valores obtidos para potencial e corrente a partir da Figura 7Figura 28.

Tabela 3: Valores de potenciais e correntes obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos

Concentração de H_3PO_4	Pico	Potencial (mV)	Corrente (μA)
14,6 mol L⁻¹	I	1080	200
	II	1375	455
	III	675	415
5 mol L⁻¹	I	940	1165
	II	1320	1225
	III	680	1725

Analisando os valores apresentados na Tabela 3 conjuntamente com a Figura 28 tem-se que a oxidação do etanol ocorre em menores potenciais para uma varredura anódica quando em menor concentração de eletrólito, com intensificação da corrente gerada. Ao comparar a solução de ácido fosfórico 14,6 e 5 mol L⁻¹ observa-se um deslocamento de 140 mV no primeiro pico de oxidação (I). No segundo pico de oxidação (II) o deslocamento no potencial foi menos pronunciado, de apenas 50 mV. A corrente de eletro-oxidação de etanol foi superior na solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ com seu pico de corrente I semelhante ao pico de corrente II. Para a solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ observa-se o aparecimento de um discreto pico de corrente I, formando um ombro no pico de maior corrente II. Assim como o potencial em que se iniciou a reação foi menor para a solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹. Portanto é evidente que a presença da água influencia nas etapas de oxidação de etanol, conforme evidenciado pela Figura 28 A em I.

Lai e colaboradores relataram a análise dos produtos dissociados da eletro-oxidação de etanol por meio de espectroscopia SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). Os resultados mostraram que mesmo em baixos potenciais ocorre a presença de espécies fortemente adsorvidas na superfície da Pt, causando a contaminação do eletrodo (LAI et al., 2008). Farias e colaboradores estudaram a eletro-oxidação de acetaldeído, analisando os produtos formados por espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR). Foi constatado que a água adsorvida atua como doador de oxigênio na oxidação das espécies CO_{ads} e CHx_{ads} e para a oxidação da espécie CHx_{ads} é necessário uma maior quantidade de água adsorvida (FARIAS et al., 2007).

Com base na literatura descrita, supõe-se que a superfície da Pt (Figura 28) está parcialmente tomada por espécies de CO_{ads} e $\text{CH}_{3\text{ads}}$. Uma presença maior de moléculas de água provenientes da solução de ácido fosfórico 5 mol L^{-1} auxiliam na oxidação das espécies em menores potenciais com maior eficiência, evidenciado pela diferença dos voltamogramas apresentados na Figura 28.

Na varredura catódica o único pico de corrente em III da eletro-oxidação do etanol permanece sem alterações significativas em seu potencial, porém a corrente registrada foi superior, no caso da solução diluída de eletrólito. Acredita-se que a concentração de ânions provenientes do eletrólito pode dificultar a adsorção das espécies, gerando uma menor corrente na eletro-oxidação.

A fim de se melhorar a corrente gerada por meio da eletro-oxidação de etanol, um aumento da temperatura foi utilizado nos experimentos. A

Figura 29 apresenta os resultados da varredura linear de potencial para as análises da solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol 1 mol L^{-1} , com o aumento da temperatura. Os voltamogramas foram separados para serem melhores visualizados.

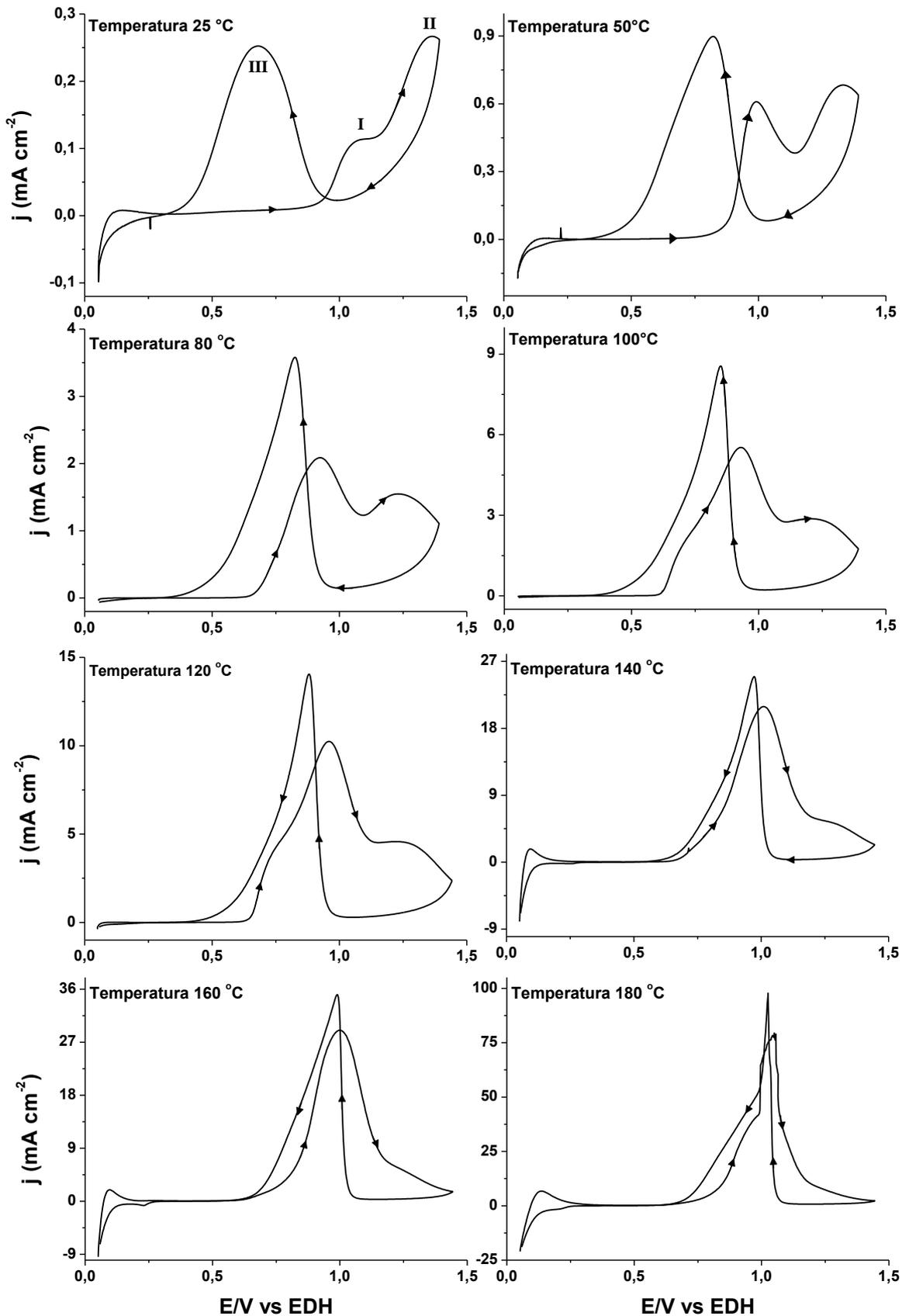


Figura 29: Voltamogramas cíclicos de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ a diferentes temperaturas, velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, pressão 18 à 24 atm.

É notável a mudança no perfil dos voltamogramas cíclicos da eletro-oxidação de etanol com o aumento da temperatura conforme ilustrado na Figura 29. Nota-se na varredura anódica que o aumento da temperatura atua na corrente, aumentando a corrente do primeiro pico de oxidação (I) com um discreto aumento no segundo pico de corrente (II), sendo sobreposto em temperaturas mais elevadas. Para a varredura catódica, observa-se um aumento significativo na corrente e o estreitamento do pico de corrente III com o aumento da temperatura.

A corrente é discreta no pico de corrente I da oxidação de etanol na varredura anódica à temperatura de 25 °C, com um aumento significativo na temperatura de 50 °C superando a corrente do pico de corrente II em temperaturas superiores e aproximando-se da corrente gerada no pico III da varredura catódica na temperatura de 140 °C. O pico de corrente II de oxidação tem valor semelhante ao pico de corrente III à temperatura de 25 °C, porém o aumento de temperatura não interferiu de forma significativa, como ocorreu nos pico de corrente I e III. O aumento foi discreto sendo sobreposto pelos picos de corrente I na temperatura próxima de 140 °C. O único pico de corrente (III) referente à varredura catódica apresenta a maior corrente na oxidação do etanol e subespécies, sendo assim pode-se concluir que a temperatura influencia de forma intensa essa etapa da reação de eletro-oxidação.

Nota-se na Figura 29 referente a eletro-oxidação de etanol em ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹, na varredura anódica a temperatura além de aumentar à corrente deslocou o início da oxidação do etanol para potenciais menos positivos.

A mudança no perfil dos voltamogramas pode ser devido a eletrosseletividade do eletrodo de Pt com o aumento da temperatura, gerando uma oxidação preferencial de uma determinada espécie. Segundo Madden e Stuve (2003) para o metanol em meio ácido o aumento da temperatura gera menor quantidade de produtos parcialmente oxidados e tem-se um aumento na seletividade do caminho reacional.

O aumento observado na corrente dos voltamogramas apresentados na Figura 29, provenientes da oxidação de etanol com o aumento da temperatura, pode ser atribuído ao aumento no número de sítios livres da Pt, devido a redução do recobrimento por CO_{ads} , isto é, a redução do potencial de oxidação do principal intermediário na superfície do eletrodo. Pesquisas mostraram a dependência da temperatura na oxidação do CO_{ads} na superfície da Pt em meio ácido. Puderam observar que o aumento da temperatura resulta numa redução do potencial de oxidação do monóxido de carbono adsorvido, assim como uma redução do recobrimento da superfície, causado pela dessorção termal (HERRERO; FELIU, 2000; HERRERO et al., 2004; BEHM; JUSYS, 2006). Portanto a temperatura facilita a oxidação das espécies de CO_{ads} na superfície da Pt, aumentando o número de sítios livres da Pt, favorecendo a oxidação do etanol via CO_2 e tendo como resultado um aumento na eficiência da reação.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol 1 mol L^{-1} a diferentes temperaturas conforme apresentado na Figura 29, a fim de se observar o efeito da temperatura no potencial dos picos de corrente.

Tabela 4: Valores obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 29.

Temperatura (°C)	E (mV)		
	I	II	III
25	1090	1360	680
50	990	1300	820
80	925	1230	825
100	930	1200	850
120	915	1160	860
140	895	-	855
160	870	-	855
170	850	-	855

Por meio da Tabela 4 pode-se observar que o pico de corrente I referente à oxidação de etanol na varredura anódica tem um decréscimo maior ($3 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$) no potencial no intervalo de temperatura de 25 a $80 \text{ } ^\circ\text{C}$. Posteriormente observa-se um aumento discreto de $1,1 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$. O pico de corrente II sofre redução contínua em seu potencial de $2,1 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 25 à $120 \text{ } ^\circ\text{C}$, sendo a partir dessa temperatura que ocorre uma sobreposição, o que torna difícil uma comparação dos dados. O único pico de corrente (III) de eletro-oxidação da varredura catódica tem seu deslocamento para potencias mais positivos de $2,3 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 25 à $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ e em seguida permanece constante no potencial.

A Figura 30 apresenta uma varredura linear de potencial para solução de ácido fosfórico 5 mol L^{-1} e etanol 1 mol L^{-1} com o aumento da

temperatura. Os voltamogramas foram separados para serem melhores visualizados.

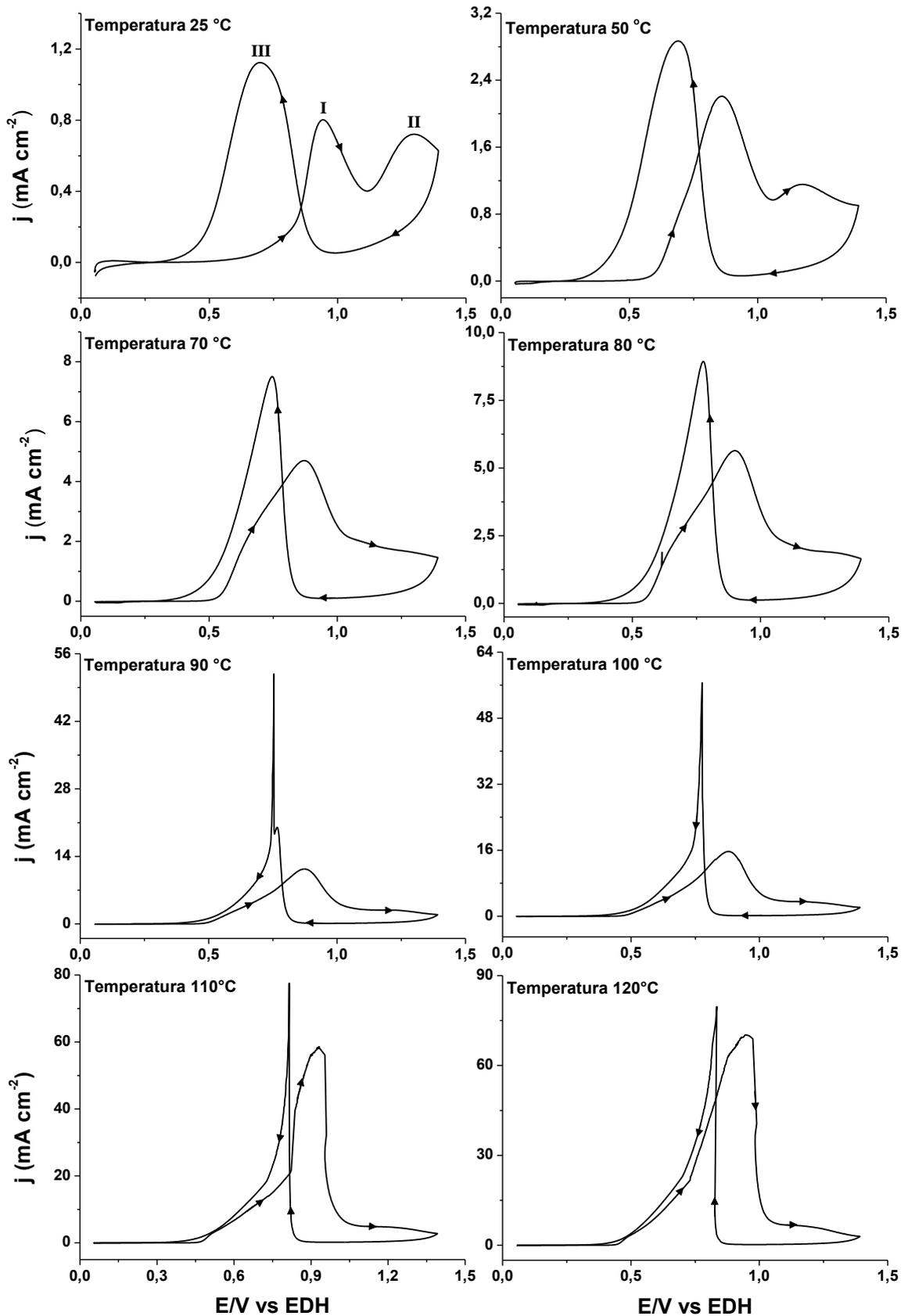


Figura 30: Voltamogramas cíclicos de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ a diferentes temperaturas (velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, pressão 11 a 24 atm).

Os voltamogramas cíclicos para solução de ácido fosfórico 5 mol L^{-1} (Figura 30) apresentam comportamento diferenciado quando comparado com o voltamograma obtido para a solução de ácido $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 29). Esta diferença pode ser atribuída à presença de água que melhora a eletro-oxidação do etanol. Adicionalmente, um aumento significativo do fluxo de corrente gerado na oxidação de etanol ocorre na solução de ácido fosfórico 5 mol L^{-1} em relação a solução $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito.

Analisando a Figura 30, observa-se que o pico de corrente I de oxidação na varredura anódica apresenta um valor próximo do pico de corrente II à temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Com o aumento da temperatura, o valor da corrente no pico II eleva-se continuamente, porém ao atingir a temperatura de $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tem-se um aumento brusco na corrente, melhorando assim a oxidação de etanol de forma significativa. O pico de corrente I tem valor equivalente ao pico de corrente III da varredura catódica, acima da temperatura de $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à alta corrente gerada. Podem-se observar grandes distorções no voltamograma, o que torna impossível a varredura em potenciais acima de $0,85 \text{ V}$ em temperaturas superiores. O pico de corrente II de oxidação sofre sobreposição a baixas temperaturas, em torno de $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, impedindo assim melhores comparações em sua corrente. O único pico de corrente (III) de oxidação na varredura catódica tem corrente superior aos demais, com um aumento gradativo até atingir a temperatura de $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, acima desta temperatura pode-se verificar uma mudança no perfil do voltamograma, decorrente da alta corrente gerada na eletro-oxidação numa faixa pequena de potencial, estreitando o pico no intervalo de temperatura de 90 a $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ no voltamograma.

Observa-se na Figura 30 referente a eletro-oxidação de etanol em ácido fosfórico 5 mol L⁻¹, na varredura anódica a temperatura, assim como na solução de ácido 14,6 mol L⁻¹, aumenta a corrente e desloca o início da oxidação do etanol para menores potenciais.

Na tentativa de se melhorar a eficiência e também compreender a eletro-oxidação de etanol em Pt, Sun e colaboradores estudaram o sistema à alta temperatura e pressão pela técnica de DEMS *on line*. Puderam observar que o comportamento da reação de eletro-oxidação do etanol até 60 °C a baixos potenciais é inibida pela presença de intermediários adsorvidos. Com o aumento de potencial, os adsorbatos são oxidados reduzindo-se o recobrimento da superfície para a formação das espécies OH_{ads}, que auxiliam na oxidação atuando como doadores de oxigênio para as espécies. Com o aumento da temperatura, o potencial de oxidação é reduzido com aumento da corrente nos picos, conforme pode ser observado nas Figura 29 e Figura 30. Este aumento pode estar relacionado ao processo de oxidação dos intermediários da reação de etanol e na formação de OH_{ads} (SUN et al., 2009).

Sun e colaboradores (2009) observaram que o aumento da temperatura resulta na redução do potencial de oxidação de etanol, gerando sítios vagos a baixos potenciais, facilitando a quebra da ligação C-C e formação de CO_{ads} e CH_{3ads}. Em contrapartida, verifica-se o aumento da oxidação incompleta que resulta numa maior quantidade de subespécies como acetaldeído e ácido acético. Na varredura catódica, a oxidação de CO_{ads} é rápida para potenciais maiores que 0,7 V. A formação de CO₂ aumenta, assim como o aumento na quebra da ligação C-C, oxidando assim

rapidamente as espécies (SUN et al., 2009). Isto pode ter gerado o aparecimento de um pico estreito na varredura catódica que pode ser observado nas Figura 29 e Figura 30.

Outro fator importante observado experimentalmente por Sun e colaboradores (2009), por meio de medidas de DEMS *on line*, o aumento da temperatura resulta numa melhor eficiência da corrente de CO₂, atingindo valores próximos a 45 % no pico de corrente à temperatura de 100 °C, enquanto que a baixas temperaturas, menores que 60 °C, a eficiência é de apenas 5 % no máximo.

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ a diferentes temperaturas conforme apresentado na Figura 30. A fim de se avaliar os efeitos da temperatura nos picos de oxidação.

Tabela 5: Valores obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 30.

Temperatura (°C)	E (mV)		
	I	II	III
25	945	1300	700
50	860	1170	690
70	870	-	745
80	900	-	775
90	875	-	765
100	880	-	765
110	890	-	795
120	930	-	835

O pico de corrente I de oxidação, na varredura anódica, sofreu variados deslocamentos no potencial, com uma variação máxima de 85 mV, permanecendo na mesma região de potencial, a corrente aumenta em 87 vezes no intervalo de temperatura de 25 a 120 °C. O pico de corrente II de oxidação apresentou apenas dois valores e não pode ser analisado. O pico de corrente III da oxidação, na varredura catódica, apresenta duas regiões de aumento 2,8 mV °C⁻¹ (intervalo de temperatura 50 a 80 °C) e 3,5 mV °C⁻¹ (intervalo de temperatura 100 a 120 °C), sendo o aumento na corrente de 66 vezes comparado com a temperatura inicial e de 120 °C.

4.5.1.2 Cronoamperometria

Para uma melhor avaliação da corrente gerada na reação de eletro-oxidação de etanol com variação da temperatura, medidas de cronoamperometria foram realizadas com Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol 1 mol L^{-1} , conforme mostra a Figura 31.

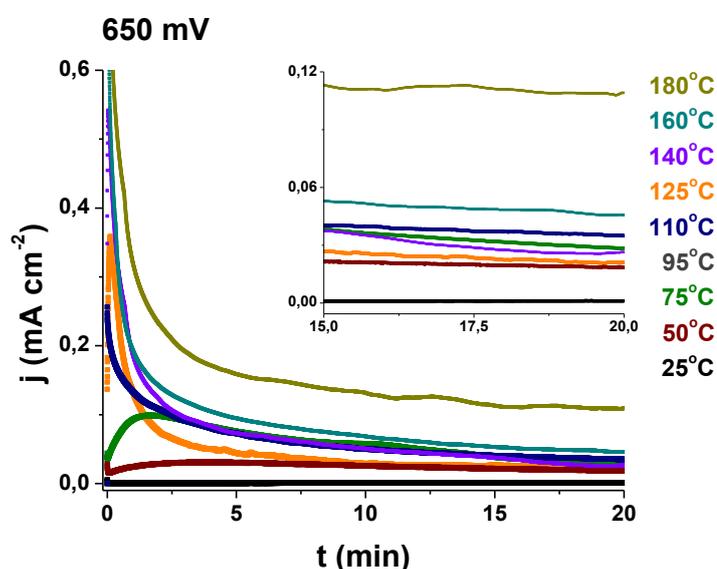


Figura 31: Curvas de cronoamperometria de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol 1 mol L^{-1} (potencial inicial $0,05 \text{ V}$).

Observando as curvas mostradas na Figura 31, verifica-se que estas apresentam o início da reação com um alto fluxo de corrente seguido de um decréscimo de acordo com o tempo, permanecendo constante. Esse fato é devido à forte adsorção de etanol e subespécies formadas na superfície do eletrodo, isto é, o potencial aplicado é insuficiente para oxidar as espécies adsorvidas no eletrodo bloqueando seus sítios, gerando uma redução na corrente. Resultados semelhantes foram obtidos por Cohen e colaboradores

em medidas de cronoamperometria para a eletro-oxidação do metanol em meio ácido e alcalino (COHEN; VOLPE; ABRUÑA, 2007).

A Figura 32 mostra as curvas de cronoamperometria da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹.

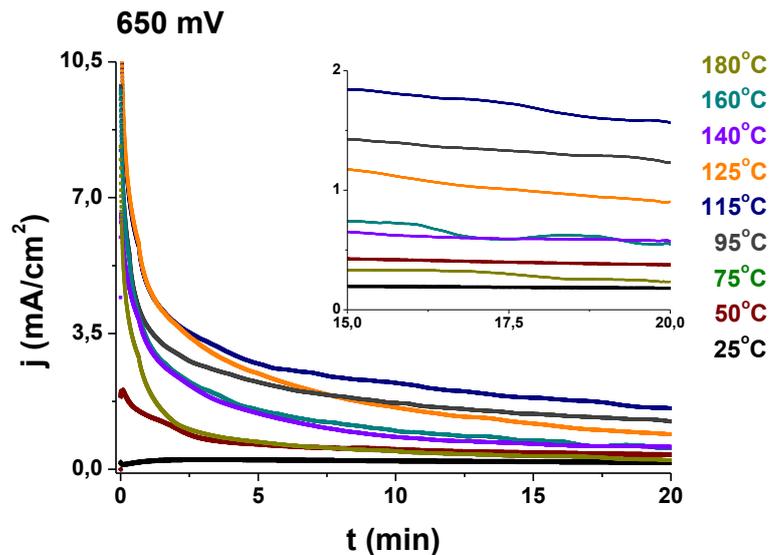


Figura 32: Curvas de cronoamperometria de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ (potencial inicial 0,05 V)

As curvas de cronoamperometria de Pt policristalina em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ para um potencial estacionário de 650 mV (Figura 32) apresentam perfis semelhantes a das curvas apresentadas na Figura 31, ou seja, alta corrente inicial, seguido de um decaimento até permanecerem constantes. No entanto a temperatura de 115 °C obteve-se uma maior corrente em relação às outras curvas, com o aumento da temperatura. Acima de 115 °C ocorre um decréscimo no fluxo de corrente provavelmente devido uma presença maior de espécies fortemente

adsorvida na superfície do eletrodo, geradas em maiores proporções com o aumento da temperatura.

Em seus estudos, Sun e colaboradores, observaram que nas curvas de potencial estacionário há um aumento significativo da eficiência de corrente para formação de CO_2 sendo próximo a 90 % a baixos potenciais dependendo da concentração (SUN et al., 2009).

A Figura 33 apresenta os valores das correntes no seu estado estacionário, onde se pode observar com maior clareza os resultados das curvas de cronoamperometria estudadas anteriormente.

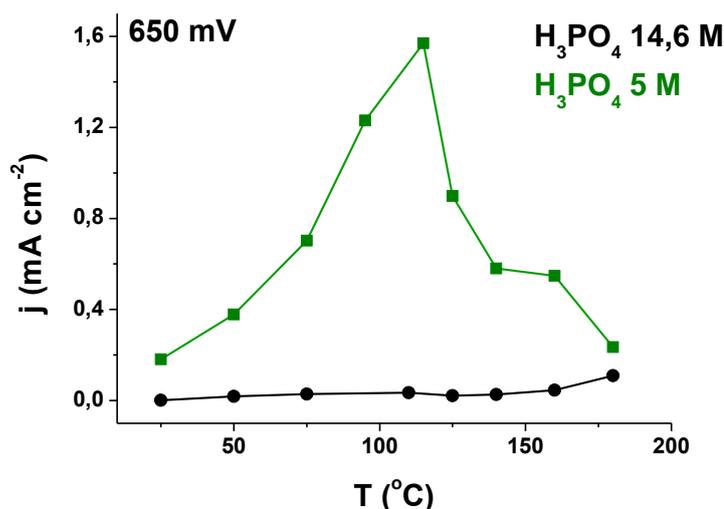


Figura 33: Gráfico dos valores das correntes estacionárias registradas nas curvas de cronoamperometria para a reação de eletro-oxidação das soluções de etanol 1 mol L^{-1} e ácido fosfórico $14,6$ e 5 mol L^{-1} em Pt policristalina com o aumento da temperatura.

A Figura 33 compara os resultados das correntes da reação de eletro-oxidação do etanol referentes às curvas de cronoamperometria obtidas a partir da Pt policristalina em solução de ácido fosfórico $14,6$ e 5 mol L^{-1} com variação da temperatura.

Para a corrente estacionária de 650 mV, a solução de ácido fosfórico 14,6 mol L⁻¹ mostra um aumento de 100 vezes no valor da corrente, no intervalo de temperatura de 25 a 180 °C, já a solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹, o aumento na corrente foi 8 vezes para um intervalo de temperatura menor (25 a 115 °C) e em seguida sofre decréscimo de 6 vezes no intervalo de temperatura até 180 °C. Mesmo com um acréscimo inferior, a solução de ácido 5 mol L⁻¹ na temperatura de 115 °C, a corrente foi 45 vezes maior quando comparado com o ácido 14,6 mol L⁻¹ nas mesmas condições.

4.5.2 Ligas Catalisadoras

4.5.2.1 Voltamogramas

A oxidação de etanol foi estudada sobre eletrodos Pt₃Ru₂, PtRh e PtSn, a fim de se obter melhores desempenhos na reação com o aumento da temperatura associado a um efeito catalítico.

A Figura 34 mostra os perfis voltamétricos normalizado pela área ativa em eletrólito suporte de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ da Pt policristalina e das ligas PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂.

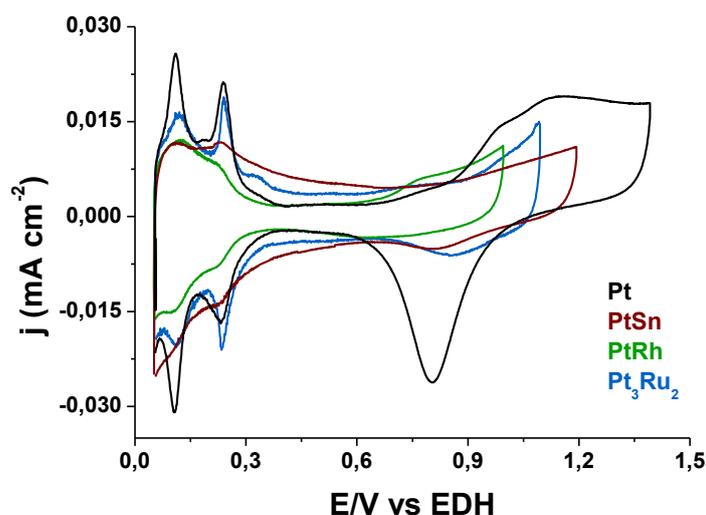


Figura 34: Voltamogramas cíclicos em ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ para os eletrodos de Pt, PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, temperatura e pressão ambiente.

A Figura 34 apresenta os perfis voltamétricos da Pt e dos catalisadores binários. Os materiais binários apresentam uma redução da carga de adsorção/dessorção de hidrogênio e uma modificação na região de óxido quando comparado à Pt, devido a contribuição dos metais nas ligas. Afim de não perder os elementos Sn, Ru e Rh o estudo do efeito catalítico das ligas na oxidação de etanol foram realizados em intervalos menores de potenciais quando comparados a Pt policristalina.

A Figura 35 mostra a reação de eletro-oxidação de etanol na liga PtRh, conjuntamente apresenta-se o início da reação de oxidação na varredura anódica.

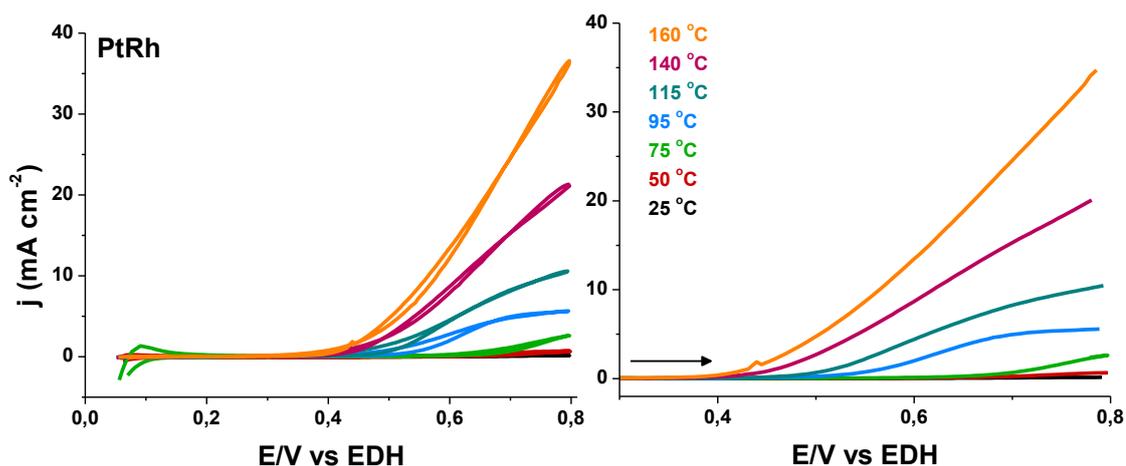


Figura 35: Voltamogramas cíclicos da liga PtRh em solução de etanol 1 mol L⁻¹ e ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ (velocidade de varredura 50 mV s⁻¹, pressão de 11 a 24 atm). À esquerda detalhe da varredura anódica.

A Figura 35 apresenta os valores das correntes provenientes da eletro-oxidação de etanol para a liga PtRh. Nota-se um aumento significativo na corrente proporcionalmente ao aumento da temperatura. Comportamento similar pode ser observado para corrente anódica e catódica, assim com o aumento da corrente observa-se um deslocamento no início da corrente de oxidação para menores potenciais.

A Figura 36 apresenta a reação de eletro-oxidação de etanol para a liga Pt₃Ru₂, no intervalo de temperatura de 25 a 180 °C.

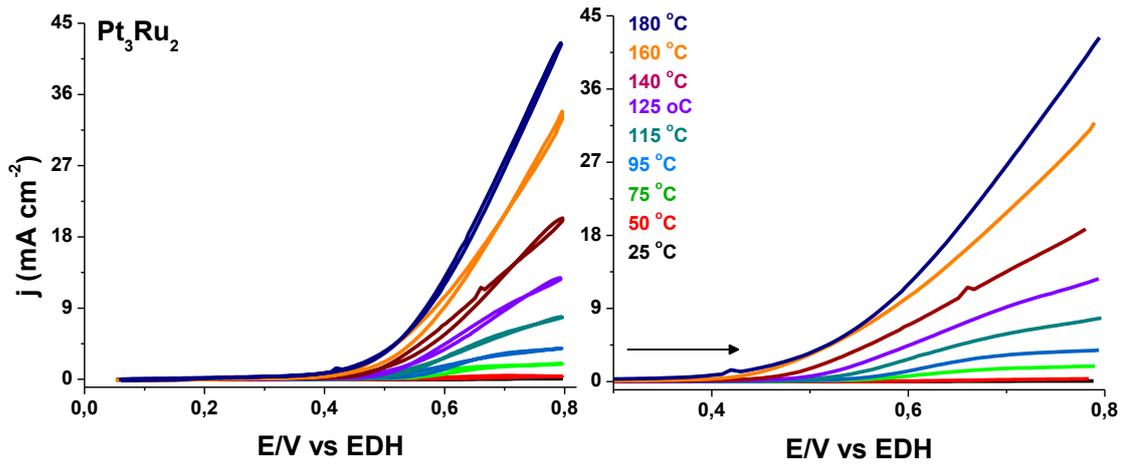


Figura 36: Voltamogramas cíclicos da liga Pt_3Ru_2 em solução de etanol 1 mol L^{-1} e ácido fosfórico 5 mol L^{-1} (velocidade de varredura 50 mV s^{-1} , pressão de 11 a 24 atm) À esquerda detalhe da varredura anódica.

Os voltamogramas apresentados na Figura 36 para a liga Pt_3Ru_2 apresentam comportamentos semelhantes ao apresentado na Figura 35 para a liga PtRh . A corrente, o potencial e a temperatura aumentam proporcionalmente como pode ser observado na Figura 36, assim como o deslocamento no início da oxidação do etanol para menores potenciais.

A Figura 37 apresenta a reação de eletro-oxidação de etanol para a liga PtSn , no intervalo de temperatura de 25 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

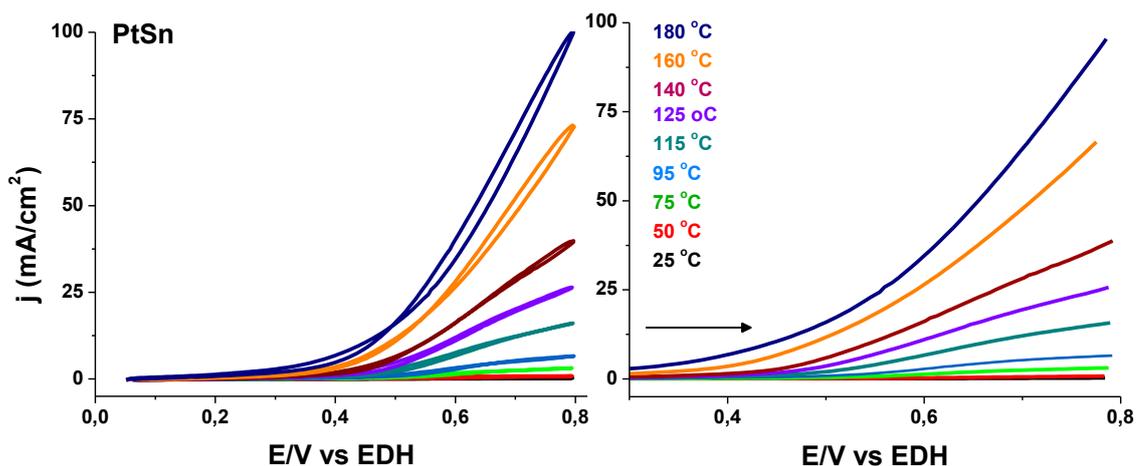


Figura 37: Voltamogramas cíclicos da liga PtSn em solução de etanol 1 mol L^{-1} e ácido fosfórico 5 mol L^{-1} (velocidade de varredura 50 mV s^{-1} , pressão de 11 a 24 atm) À esquerda detalhe da varredura anódica.

A partir dos voltamogramas da Figura 37 pode-se notar uma melhora na corrente de eletro-oxidação do etanol para a liga de PtSn aparentemente superior em relação as demais ligas apresentadas. A varredura anódica mostra que o aumento da temperatura favorece o início da reação de oxidação do etanol, assim como o início da oxidação do álcool em potenciais menos positivos.

4.5.2.2 Valores de Cronoamperometria

Para melhor avaliar a geração de corrente da reação de eletro-oxidação de etanol nas ligas catalisadoras foram realizadas medidas de cronoamperometria, para potenciais estacionários de 500 e 650 mV, variando-se a temperatura.

A Figura 38 apresenta as curvas de cronoamperometria no potencial de 500 mV para a eletro-oxidação em etanol 1 mol L^{-1} e ácido fosfórico 5 mol

L⁻¹ utilizando como eletrodos a Pt, Pt₃Ru₂, PtRh e PtSn, variando a temperatura de 25 a 180 °C.

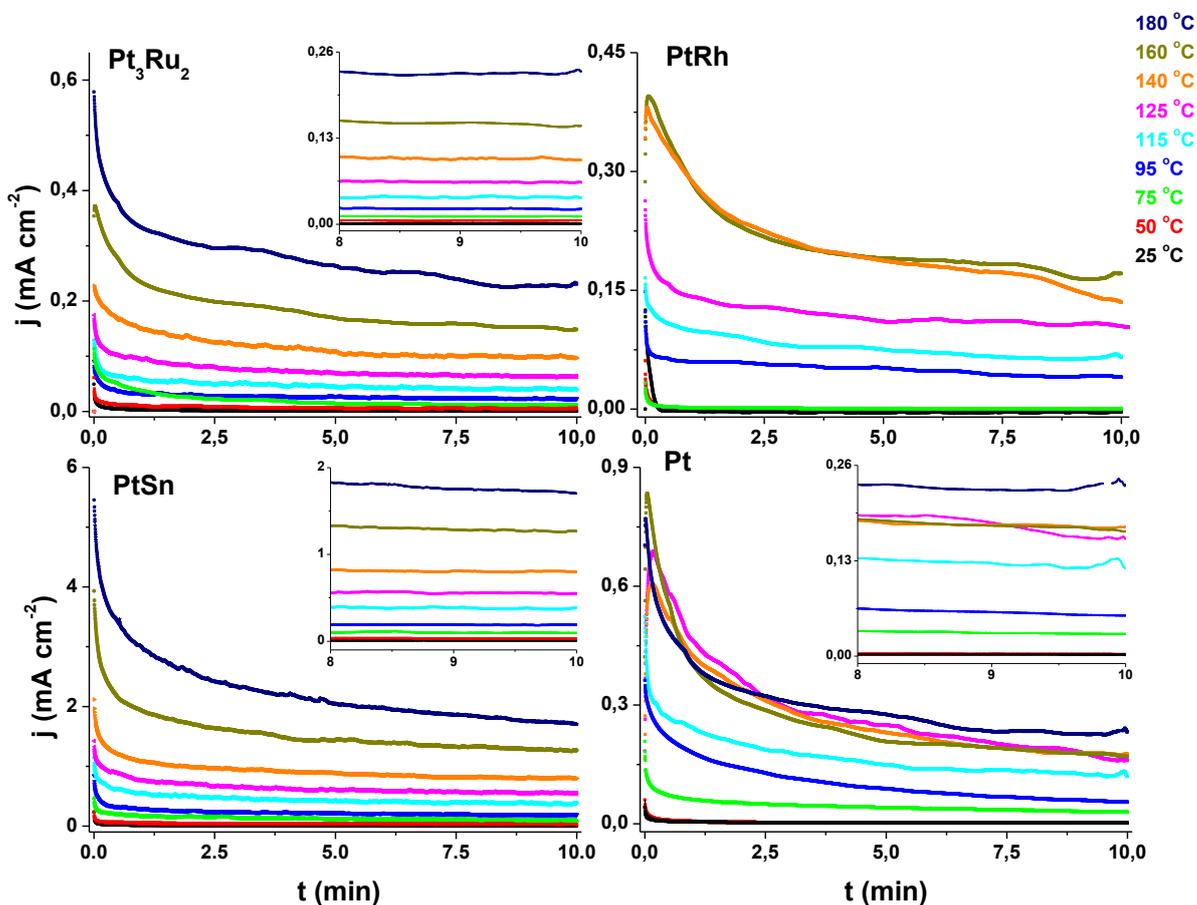


Figura 38: Curvas de cronoamperometria a 500 mV da Pt e das ligas em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ (potencial inicial 0,05 V).

A Figura 38 mostra o comportamento da platina e das ligas bimetálicas nas curvas de cronoamperometria a 500 mV na reação de eletro-oxidação de etanol 1 mol L⁻¹ em ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ com o aumento da temperatura. Nota-se pequenas oscilações na corrente da Pt policristalina acima da temperatura de 115 °C e nas ligas de Pt₃Ru₂ e PtRh em temperaturas mais elevadas.

Para uma melhor comparação das correntes geradas nas cronoamperometria da Figura 38 entre os materiais, as correntes foram colocadas em função da temperatura, como mostra a Figura 39.

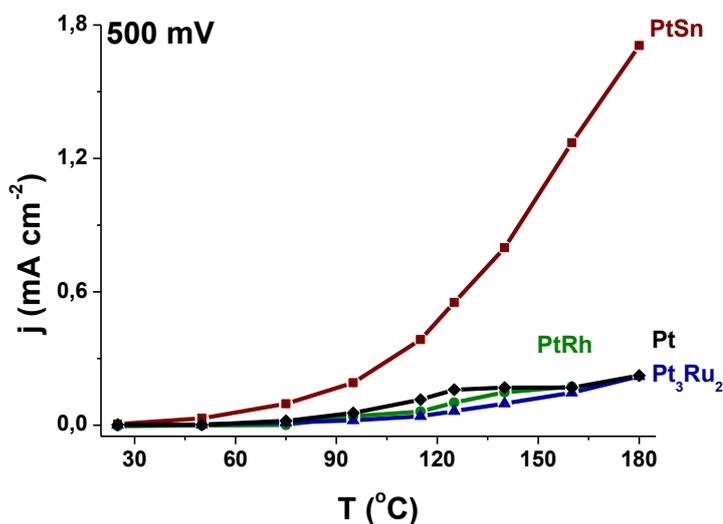


Figura 39: Valores das Cronoamperometria a potencial estacionário de 500 mV para a Pt policristalina e ligas catalisadoras PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂ a diferentes temperaturas

A Figura 39 apresenta os valores das correntes referentes às curvas de cronoamperometria no potencial estacionário de 500 mV para a reação de eletro-oxidação de etanol em Pt policristalina e ligas PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂, nas diferentes temperaturas.

Como se pode notar na Figura 39 por meio das medidas de cronoamperometria a liga PtSn apresentou boa eficiência no potencial de 500 mV para a reação, com valores de corrente superior a Pt policristalina e ligas PtRh e Pt₃Ru₂. O aumento da temperatura elevou a corrente de 0,0055 mA a 25 °C para 1,7 mA à temperatura de 180 °C na reação de eletro-oxidação de etanol em PtSn, ou seja, um aumento de 310 vezes do valor inicial. Comparando sua corrente aos demais materiais, observa-se uma

corrente sete vezes maior na temperatura de 180 °C, com valor de 1,7 mA para a liga PtSn comparado as outros materiais analisados que apresentaram valores próximos a 0,22 mA.

Na Figura 40 as curvas de cronoamperometria no potencial de 650 mV referentes à reação de eletro-oxidação de etanol 1M em ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ em Pt e ligas PtRh, PtSn e Pt₃Ru₂ a diferentes temperaturas.

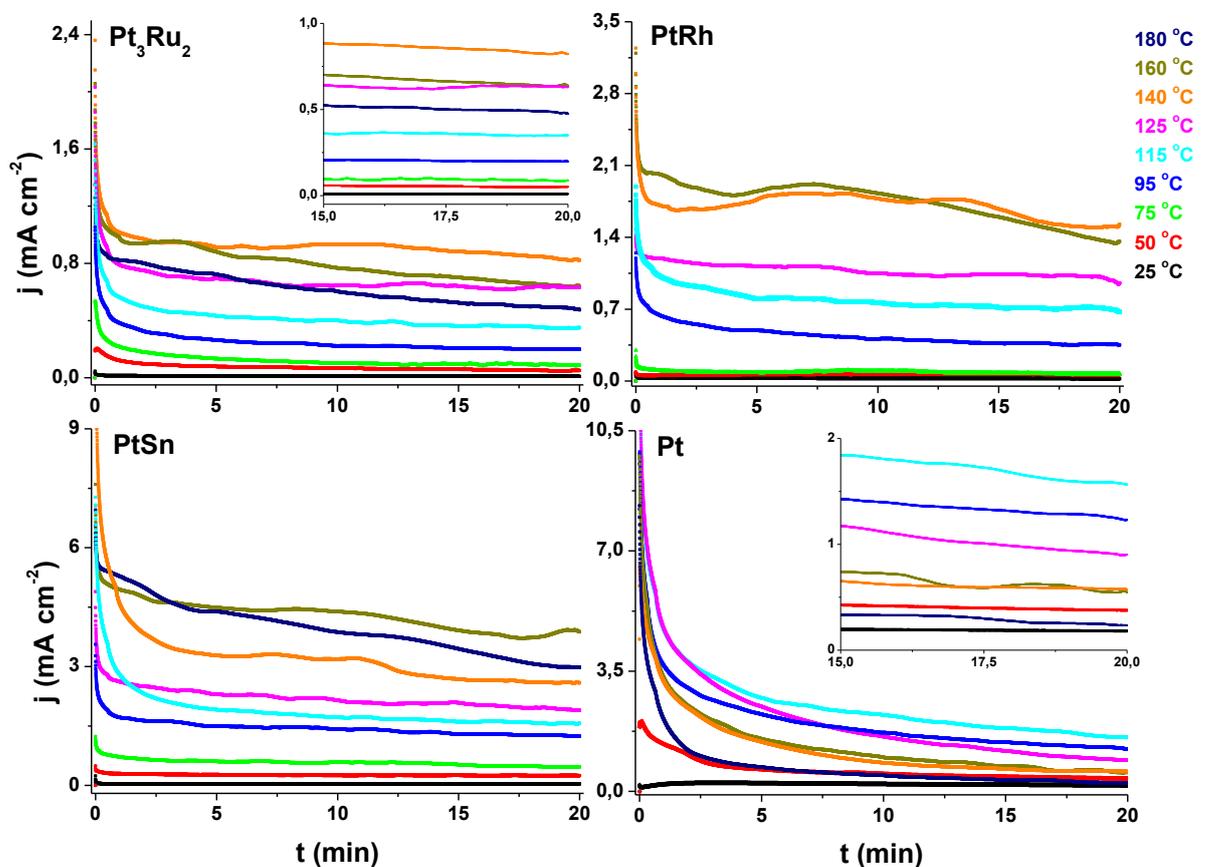


Figura 40: Curvas de cronoamperometria a 650 mV da Pt policristalina e das ligas em solução de ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ e etanol 1 mol L⁻¹ (potencial inicial 0,05 V).

Observa-se na Figura 40 na reação de eletro-oxidação de etanol em Pt e nas ligas um aumento na corrente juntamente com a temperatura, apresentando oscilações em maiores temperaturas.

Os valores das correntes referentes às curvas de cronoamperometria de potencial estacionário a 650 mV são apresentados na Figura 41 para a Pt policristalina e para ligas PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂ no intervalo de temperatura de 25 a 180 °C

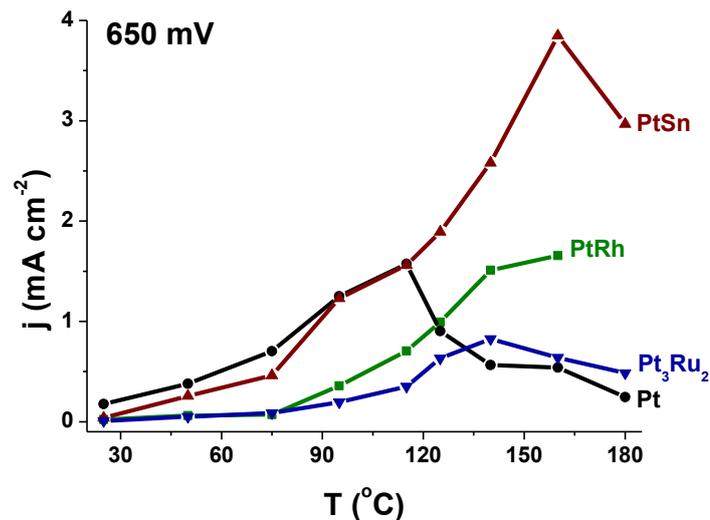


Figura 41: Valores das Cronoamperometria a potencial estacionário de 650 mV para a Pt policristalina e ligas catalisadoras PtSn, PtRh e Pt₃Ru₂ a diferentes temperaturas

Por meio da Figura 41 que contém os valores das correntes referentes às curvas de cronoamperometria no potencial de 650 mV a diferentes temperaturas, observa-se a baixa eficiência das ligas PtRh e Pt₃Ru₂ na geração de corrente, apenas com uma melhora para a liga PtRh em temperaturas mais elevadas. A Pt policristalina apresentou bons resultados em temperaturas abaixo de 115 °C, porém em temperaturas maiores o valor da corrente diminuiu conforme mostra a Figura 41. A liga PtSn apresenta um desempenho intermediário até a temperatura de 95 °C, onde assemelha-se aos valores de corrente da Pt policristalina com o melhor desempenho em temperaturas maiores. Acima da temperatura de 115 °C, a

liga PtSn apresenta a melhor eficiência na geração de corrente entre as ligas estudadas e a Pt policristalina. A liga PtSn apresenta corrente de 3,85 mA a temperatura de 170 °C, isto é, duas vezes maior que a liga PtRh que gerou uma corrente de 1,65 mA, e sete vezes maior que a corrente da liga de Pt policristalina (0,54 mA).

Desta forma com base na análise das correntes de cronoamperometria, pode-se afirmar que a liga PtSn apresentou a melhor eficiência na geração de corrente referente a reação de eletro-oxidação de etanol no potencial estacionário de 500 mV. Para um potencial de 650 mV a liga PtSn mostrou-se mais eficiente em temperaturas elevadas, sendo somente superada pela Pt policristalina a baixas temperaturas.

4.6 Energia de Ativação aparente (E_a)

O efeito da temperatura pode ser descrito em termos da energia de ativação aparente (E_a) sendo calculada por meio da equação de Arrhenius em curvas: $\ln j$ vs. $1/T$ (curva de Arrhenius).

A Figura 42 apresenta a curva de Arrhenius para a reação de eletro-oxidação de etanol 1 mol L⁻¹ e ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ em eletrodo de PtSn, utilizando os valores de corrente referentes as curvas de cronoamperometria a 500 mV.

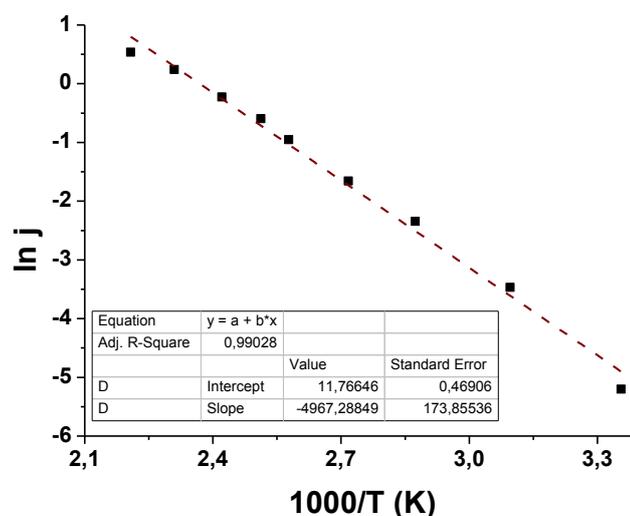


Figura 42: Curva de Arrhenius referente a valores de correntes da curva de cronoamperometria a 500 mV para a reação de eletro-oxidação de etanol 1 mol L⁻¹ em ácido fosfórico 5 mol L⁻¹ em da liga PtSn.

A partir da regressão linear da curva de Arrhenius referente à liga de PtSn na reação de eletro-oxidação de etanol a 500 mV, Figura 42, calculou-se a energia de ativação por meio do coeficiente angular da reta conforme descrito na parte experimental (item 3.6). De forma semelhante calculou-se a E_a para as demais amostras de Pt, PtRh e Pt₃Ru₂, utilizando as curvas de cronoamperometria de 500 e 650 mV (tópico 4.5.2.2). Neste sentido, é importante ressaltar que o valor da energia de ativação aparente reflete a contribuição da etapa mais lenta para a reação de eletro-oxidação do etanol em um potencial determinado. (ATKINS; DE PAULA, 2006; CASTELLAN, 1983; GIZ; TREMILOSI-FILHO; GONZÁLEZ, 1994).

No potencial de 500 mV, a liga de PtSn apresentou o valor de E_a igual a 41,3 kJ mol⁻¹ para todo intervalo de temperatura analisado (25-180 °C). As ligas Pt, PtRh e Pt₃Ru₂ apresentaram mudanças na E_a dependendo da faixa de temperatura analisada. A Pt policristalina apresentou valores de E_a de 5,9

kJ mol^{-1} na temperatura de 25 a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, de $43,9\text{ kJ mol}^{-1}$ de 95 a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $8,3\text{ kJ mol}^{-1}$ de $125\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a liga de PtRh, a E_a foi de $46,5\text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de 25 a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $11,6\text{ kJ mol}^{-1}$ acima de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$. A E_a para a reação em Pt_3Ru_2 foi de $58,4\text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de 25 a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 38 kJ mol^{-1} acima de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para o potencial de 650 mV, todas as amostras analisadas apresentaram mudanças na E_a para a reação de eletro-oxidação de etanol. A Pt policristalina obteve E_a de $19,0\text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de 25 a $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-35,1\text{ kJ mol}^{-1}$ acima de $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. A liga PtSn apresentou valores de E_a de $42,8\text{ kJ mol}^{-1}$ no intervalo de 25 a $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $28,1\text{ kJ mol}^{-1}$ acima de $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os valores da E_a para a PtRh foram de $38,3\text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de 25 a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $6,8\text{ kJ mol}^{-1}$ acima de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a liga Pt_3Ru_2 as E_a foram de $38,7\text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de 25 a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-20,6\text{ kJ mol}^{-1}$ acima de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nota-se valores negativos na E_a tanto para a Pt policristalina como para a liga Pt_3Ru_2 em uma determinada faixa de temperatura, assim como valores de E_a menores com o aumento da temperatura. Alguns estudos apresentaram o efeito negativo da temperatura nas reações. Este comportamento é sinal de que a reação apresenta um mecanismo complexo (MOZURKEWICH; BENSON, 1984; MOZURKEWICH; LAMB; BENSON; 1984; LAMB; MOZURKEWICH; BENSON; 1984; SMITH; ZELLNER; 1973).

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais referentes a eletro-oxidação de etanol 1 mol L⁻¹ em solução de ácido fosfórico utilizando eletrodo de Pt policristalina apresentou um aumento significativo da corrente quando a temperatura foi alterada. A comparação entre os resultados de ácido fosfórico 14,6 e 5 mol L⁻¹ mostraram o importante papel da água para a oxidação do álcool, onde observaram-se valores de corrente superiores para solução diluída de eletrólito, o qual possui maior presença de água.

O método de fusão dos metais utilizado no presente trabalho produziu as razões desejadas para as ligas binárias. Os resultados das curvas de cronoamperometria no potencial de 500 mV, decorrentes da reação de eletro-oxidação de etanol 1 mol L⁻¹ em ácido fosfórico 5 mol L⁻¹, pode-se afirmar que a liga PtSn apresentou a melhor eficiência na geração de corrente. No potencial de 650 mV, a liga PtSn mostrou-se mais eficiente em temperaturas elevadas, sendo somente superada pela Pt policristalina a baixas temperaturas.

Por meio das correntes geradas nas curvas de cronoamperometria foi possível determinar os valores de energia de ativação aparente. Os resultados obtidos mostraram diferentes valores de energia dependendo do intervalo de temperatura e potencial para a Pt policristalina assim como para as ligas bimetálicas. Estes apresentaram diversos valores de energia em um mesmo potencial dependendo da faixa de temperatura analisada. Observaram-se em alguns casos valores negativos para E_a, sendo um

indicativo do efeito negativo ou nulo da temperatura no comportamento da reação.

Apesar das dificuldades experimentais é de fundamental importância a utilização de outras técnicas associadas para identificação das espécies formadas na reação. De um modo geral a eletro-oxidação do etanol em temperaturas elevadas apresentou resultados promissores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARICÒ, A. S.; CRETÌ, P.; ANTONUCCI, P. L.; ANTONUCCIA, V. Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 1, n. 2, p. 66-68, 1998.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. New York: Oxford University Press, 2006. 1064 p.

BEHM, R. J.; JUSYS, Z. The potential of model studies for the understanding of catalyst poisoning and temperature effects in polymer electrolyte fuel cell reactions. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 327–342, 2006.

BOGDANOVIĆ, B.; SCWICKARDI, M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 1-9, 1997.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications**. New York: Oxford Science Publications, 1993. 464 p.

CAMARA, G. A.; IWASITA, T.; Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315–321, 2005.

CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, n. 6, p. 812–815, 2004.

CANTANE, Daniel Augusto. **Aspectos sobre a eletro-oxidação de etanol catalisadas por nanopartículas de platina e platina-ródio não suportadas**. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

CASTELLAN, G. W. **Physical Chemistry**: Third edition. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1983. 1033 p.

COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA, H. D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 49–77, 2007.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZÁLEZ, E. R. Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt₅₀Sn₅₀ alloy catalyst. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 591–599, 2008.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZÁLEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 106–115, 2007.

COLMENARES, L.; WANG, H.; JUSYS, Z.; JIANG, L.; YAN, S.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts—Model studies under defined diffusion conditions. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 221–233, 2006.

CONWAY, B. E.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; SHARP, W. B. A. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes Part 1. - Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 74, p. 1373-1389, 1978.

CONWAY, B. E.; CURRIE, J. C. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes Part 2. - Volume of adsorbed H and oxygen species at Pt and Au. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 74, p. 1390-1402, 1978.

CONWAY, B. E.; WILKINSON, D. P. Non-isothermal cell potentials and evaluation of entropies of ions and of activation for single electrode processes in non-aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 7, p. 997-1013, 1993.

DINCĂ, M.; DAILLY, A.; LIU, Y.; BROWN, C. M.; NEUMANN, D. A.; LONG, J. R. Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. **Journal American Chemical Society**, v. 128, p. 16876-16883, 2006.

DOS ANJOS, Daniela Marques. **Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M₁ (M, M₁ = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletro-oxidação de etanol com aplicações em DEFC.** 2007. 109 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FARIAS, M. J. S.; CAMARA, G. A.; TANAKA, A. A.; IWASITA, T. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 600, p. 236–242, 2007.

GAO, P.; CHANG, C. S.; ZHOU, Z.; WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 212, p. 161-178, 1989.

GINER, J. A practical reference electrode. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 111, n. 3, p. 376- 377, 1964.

GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZÁLEZ, E. R. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1775-1779, 1994.

GOMES, Janaina Fernandes. **Estudo de adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequência.** 2007. 109 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

GOMES NETO, E. H. **Hidrogênio evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível.** Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell energy, 2005, 240 p.

GONZÁLEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. **Eletroquímica: Princípios e aplicações.** São Paulo: EDUSP, 1998. 220 p.

GOOTZEN, J. F. E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, p. 5076-5082, 1996.

HERRERO, E.; ÁLVAREZ, B.; FELIU, J. M.; BLAIS, B.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. Temperature dependence of the COads oxidation process on Pt (1 1 1), Pt (1 0 0), and Pt (1 1 0) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, p. 139–149, 2004.

HERRERO, E.; FELIU, J. M.; Temperature dependence of CO chemisorption and its oxidative desorption on the Pt(111) electrode. **Langmuir**, v. 16, p. 4779-4783, 2000.

HONMA, I.; TODA, T. Temperature dependence of kinetics of methanol electro-oxidation on PtSn alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 12, p. A1689-A1692, 2003.

HSUEH, K.-L.; GONZOLEZ, E. R.; SRINIVASAN, S.; CHIN, D.-T. Effects of phosphoric acid concentration on oxygen reduction kinetics at platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 131, n. 4, p. 823- 828, 1984.

HUANG, J. C.; SEN, R. K.; YEAGER, E. Oxygen reduction on platinum in 85% orthophosphoric acid. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 126, n. 5, p. 786- 792, 1979.

IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 401-409, 2002.

KARDASH, D.; HUANG, J.; KORZENIEWSKI, C. Surface electrochemistry of CO and methanol at 25-75 °C Probed in situ by Infrared spectroscopy. **Langmuir**, v. 16, p. 2019-2023, 2000.

KARDASH, D.; KORZENIEWSKI, C. Temperature effects on methanol dissociative chemisorption and water activation at polycrystalline platinum electrodes. **Langmuir**, v. 16, p. 8419-8425, 2000.

KAWAGUCHI, T.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y. Temperature dependence of the oxidation of carbon monoxide on carbon supported Pt, Ru, and PtRu. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 480–483, 2004.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. New York: Willey, 1996. 375 p.

- KUNZ, H. R.; GRUVER, G. A. The effect of electrolyte concentration on the catalytic activity of platinum for electrochemical oxygen reduction in phosphoric acid. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 219-222, 1978.
- LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, 2008.
- LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 399-416, p. 19080-19087, 2008.
- LAMB, J. J.; MOZURKEWICH, M.; BENSON, S. W. Negative Activation Energies and Curved Arrhenius Plots. 3. OH + HNO₃ and OH + HNO₄. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 6441-6448, 1984.
- LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.
- LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- LAMY, C.; ROSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- LEE, S. M.; LEE, Y. H. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2877-2879, 2000.
- LEUNG, L. W. H.; CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 266, p. 317-336, 1997.
- LIMA, F. H. B.; GONZÁLEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 341-346, 2008b.

- LIMA, F. H. B.; GONZÁLEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963–2971, 2008a.
- LOPES, Pietro Papa. **Estudo da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO no sistema eletrocatalítico Pt-Ru/C**. 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- MADDEN, T. H.; STUVE, E. M. II. Mechanisms of elevated temperature methanol electro-oxidation and poisoning on Pt/C-Nafion catalyst layers. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 11, p. E571-E577, 2003.
- MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, p. 10432-10436, 2006.
- MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J. L.; ARÉVALO, M. C.; PASTOR, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. **Langmuir**, v. 18, p. 763-772, 2002.
- MOZURKEWICH, M.; BENSON, S. W. Negative Activation Energies and Curved Arrhenius Plots. 1. Theory of Reactions over Potential Wells. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 6429-6435, 1984.
- MOZURKEWICH, M.; LAMB, J. J.; BENSON, S. W. Negative Activation Energies and Curved Arrhenius Plots. 2. OH + CO. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 6435-6441, 1984.
- NART, Francisco Carlos. **Caracterização da estrutura e propriedades da interface eletrodo/solução por espectroscopia de infravermelho**. 1991. 158 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- NONAKA, H.; MATSUMURA, Y. Electrochemical oxidation of carbon monoxide, methanol, formic acid, ethanol, and acetic acid on a platinum electrode under hot aqueous conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, p. 101–110, 2002.

ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J. M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18–24, 2006.

SCHMIDT, V. M.; IANNIELLO, R.; PASTOR, E.; GONZÁLEZ, S. R. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/reduction reactions in 1M HClO₄. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 17901-17908, 1996.

SENA, D.R.; GONZÁLEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; Effect of phosphoric acid concentration on the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions at gas diffusion electrode. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 10, p. 1855-1858, 1992.

SILVA-CHONG, J.; MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J. L.; ARÉVALO, M. C.; PASTOR, E. Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acidic media. A DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1441–1449, 2002.

SMITH, I. W. M.; ZELLNER, R. Rate Measurements of Reactions of OH by Resonance Absorption. Part 2.- Reactions of OH with CO, C₂H₄ and C₂H₂. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 69, p. 1617-1627, 1973.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, p. 17–49, 2002.

SOUZA, J. P. I.; IWASITA, T.; NART, F. C.; VIELSTICH, W. Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 43-48, 2000.

SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZÁLEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9825 9830, 2002.

SUGISHIMA, N.; HINATSU, N. J.; FOULKES, F. R. Phosphorous acid impurities in phosphoric acid fuel cell electrolytes I. Voltammetric study of impurity formation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 12, 1994.

SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 2–13, 2009.

TANAKA, S.; UMEDA, M.; OJIMA, H.; USUI, Y.; KIMURA, O.; UCHIDA, I. Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 34–39, 2005.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A.. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A (Eds.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Weinheim: Wiley, 2003. v. 4.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81–89, 2004b.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 34, p. 439–446, 2004a.

VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, 2006.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.

VOGEL, W. M.; BARIS, J. M. Changes in the surface of platinum in hot concentrated phosphoric acid at low potentials. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 463-466, 1978.

WANG, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 1–15, 2005.

WANG, F.; HICKNER, M.; KIM, Y. S.; ZAWODZINSKI, T. A.; McGRATH, J. E. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 197, p. 231–242, 2002.

WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol and acetaldehyde adsorption on a Carbon-supported Pt catalyst: A comparative DEMS study. **Fuel Cells**, v. 4, n. 1-2, p. 113-125, 2004a.

WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 19413-19424, 2004b.

WANG, J. X.; MARINKOVIĆ, N. S.; ZAJONZ, H.; OCKO, B. M.; ADŽIĆ, R. R. In Situ X-ray reflectivity and voltammetry study of Ru (0001) surface oxidation in electrolyte solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2809-2814, 2001.

WANG, J.; LI, N.; CUI, Z.; ZHANG, S.; XING, W. Blends based on sulfonated poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] and poly(vinylidene fluoride) for polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 341, p. 155–162, 2009.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms Part II Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanalytical Chemistry and Interracial Electrochemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

WILDGOOSE, G. G.; GIOVANELLI, D.; LAWRENCE, N. S.; COMPTON, R. G. High-temperature electrochemistry: A review. **Electroanalysis**, v. 16, n. 6, p. 421-433, 2004.

WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, p. 27-35, 1985.

XIA, X. H.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233-240, 1997.

ZHANG, L.; ZHANG, J. J.; WILKINSON, D. P.; WANG, H. J. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 171–182, 2006.