

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

“Desenvolvimento de catalisadores de composições binárias e ternárias preparados pelo método Sol-gel para células a combustível de etanol direto”

Milena Elias Teixeira

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

São Carlos

2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 18 / 06 / 2007

Milena Elias Teixeira

Aos meus pais, José Roberto e Frô, com todo amor e carinho.

Aos meus irmãos Andre e Rafael.

A Deus.

A Seta e o Alvo

*Eu falo de amor à vida,
você de medo da morte.
Eu falo da força do acaso
e você de azar ou sorte.
Eu ando num labirinto
e você numa estrada em linha reta.
Te chamo pra festa,
mas você só quer atingir sua meta.*

*Sua meta é a seta no alvo,
mas o alvo, na certa, não te espera.*

*Eu olho pro infinito
e você de óculos escuros.
Eu digo: "Te amo!"
e você só acredita quando eu juro.
Eu lanço minha alma no espaço,
você pisa os pés na terra.
Eu experimento o futuro
e você só lamenta não ser o que era.*

*E o que era?
Era a seta no alvo,
mas o alvo, na certa, não te espera.*

*Eu grito por liberdade,
você deixa a porta se fechar.
Eu quero saber a verdade
e você se preocupa em não se machucar.
Eu corro todos os riscos,
você diz que não tem mais vontade.
Eu me ofereço inteiro
e você se satisfaz com metade.*

*É a meta de uma seta no alvo,
mas o alvo, na certa não te espera!*

*Então me diz qual é a graça
de já saber o fim da estrada,
quando se parte rumo ao nada?
Sempre a meta de uma seta no alvo,
mas o alvo, na certa, não te espera.*

*Então me diz qual é a graça
de já saber o fim da estrada,
quando se parte rumo ao nada?*

(Paulinho Moska e Nilo Romero)

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, por estes anos de amizade, pelo apoio incondicional, pela orientação e por ter participado efetivamente na minha formação.
- ✓ Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pela amizade e pela transmissão de conhecimentos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade.
- ✓ Ao João Tiengo, pela presteza em ajudar sempre que necessário, fazendo com que tudo funcione no laboratório e pela grande amizade.
- ✓ Ao Dr. Marcelo L. Calegaro, pela grande amizade, pela paciência e por ter me guiado no trabalho do laboratório desde a minha chegada ao mesmo.
- ✓ Aos meus pais, pelo amor, paciência e excelente exemplo que sempre me brindaram, sem os quais eu não poderia jamais ter chegado até aqui.
- ✓ Aos meus irmãos, pela paciência, compreensão e apoio nas minhas decisões.
- ✓ Aos amigos do GMEME: Hugo, Robson, Murilo, Renata, Josiane, Marisa, Claudia Breda, Claudia Razzino, Andressa, Gustavo, Michele, Raquel, Rafael, Marcelina, Valber, Giancarlo, Katlin, Juliana, Fernando, Alexandra, Fabiano, Inês, Lúcia, Djenaine, Eliana, Osmair, Andréia e Poliana.
- ✓ Aos amigos: Ivana, Ju Bárbia, Rita, Mileninha, Haruo, Ana Paula, Cau, Karen, Sherlan, Agnaldo, Mauro, Kathia, Paulinha, Albérico, Alvaro, Daniel Cabral, Daniel Ribeiro, Douglas Miwa, Elke, Marcelo, Lafon e Ednilsom.
- ✓ Aos meus amigos e amigas do Grupo Diversidade - Jazz Moderno.
- ✓ A todos os meus amigos de Porto Ferreira.
- ✓ À Turma 98 e agregados.
- ✓ Aos meus amigos da UNESP.
- ✓ Às minhas grandes amigas de república: Maria Gabriela, Paula, Sonia e Priscilla, que foram essenciais durante minha vida em São Carlos.
- ✓ À Silvia e à Andréia, da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e eficiência.
- ✓ À Deus por todos os momentos da minha vida.
- ✓ À CAPES, pela bolsa de mestrado.
- ✓ À USP e ao IQSC, pela excelente infra-estrutura.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
I- INTRODUÇÃO	01
I.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	02
I.1.1. Aspectos básicos das células a combustível.....	02
I.1.2. Tipos de células a combustível.....	07
I.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES.....	09
I.3. MÉTODO SOL-GEL.....	10
I.4. A OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.....	13
I.5. ESTADO DA ARTE DAS PEMFCs.....	17
II- OBJETIVOS	21
III- MATERIAIS E MÉTODOS	24
III.1. MATERIAIS.....	25
III.1.1. Eletrodos.....	25
III.1.2. Célula Eletroquímica.....	26
III.1.3. Soluções de Trabalho.....	27
III.1.4. Equipamentos e Softwares utilizados.....	29
III.2. MÉTODOS.....	29
III.2.1. Preparação dos catalisadores.....	29
III.2.2. Preparação de eletrodos de trabalho.....	30
III.2.3. Caracterização e Estudos da Atividade Eletrocatalítica dos Compósitos.....	31

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
IV.1. CATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL.....	33
IV.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS PÓS MODIFICADOS.....	33
IV.2.1. Catalisadores Binários.....	33
IV.2.2. Catalisadores Ternários.....	38
IV.3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	41
IV.3.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	43
IV.3.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	45
IV.4. OXIDAÇÃO DE ETANOL EM HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	47
IV.5. MEDIDAS COMPARATIVAS ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS	53
IV.5.1. Curvas de Polarização no modo potencioestático.....	53
IV.5.2. Eletrólises a potencial constante.....	59
V-CONCLUSÕES	62
VI-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2	03
Figura 2. Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2	05
Figura 3. Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. i de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial.....	06
Figura 4. Esquema reacional da oxidação de etanol.....	15
Figura 5. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.....	25
Figura 6. Esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de eletrooxidação de etanol: (1) eletrodo de referência EHMS – (2) eletrodo de trabalho de camada fina porosa – (3) entrada de gases – (4) membrana de Nafion – (5) contra eletrodo de Pt – (6) saída de gases.....	27
Figura 7. Difratomogramas de raios-X obtidos para os compósitos de pó de carbono $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$, $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$ (Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua). As linhas verticais pontilhadas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.....	34
Figura 8. Difratomogramas de raios-X obtidos para Pt/C , Ru/C , Rh/C e Ir/C preparados por Sol-gel (Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua).....	35
Figura 9. Análise por Energia Dispersiva de raios-X dos compósitos $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$, $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$	37
Figura 10. Difratomogramas de raios-X obtidos para os compósitos de pó de carbono (A) $Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,25}/C$ – (B) $Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,5}/C$ – (C) $Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C$ – (D) $Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C$ – (E) $Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,5}/C$ – (F) $Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,75}/C$ (Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua). As linhas verticais pontilhadas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.....	39
Figura 11. Análise por Energia Dispersiva de raios-X dos compósitos de pó de carbono (A) $Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,25}/C$ – (B) $Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,5}/C$ – (C) $Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C$ – (D) $Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C$ – (E) $Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,5}/C$ – (F) $Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,75}/C$	40
Figura 12. Voltametria cíclica (segundo ciclo) sobre um eletrodo de Pt/C (10% de Pt) em solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de $5mVs^{-1}$	42
Figura 13. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) dos catalisadores binários $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$, $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$ em solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de $5mVs^{-1}$	4

Figura 14. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) dos catalisadores ternários Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,5} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,5} /C e Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,75} /C em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	46
Figura 15. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) dos catalisadores ternários Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,5} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,5} /C e Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,75} /C em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	46
Figura 16. Voltamograma cíclico (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol no catalisador Pt/C (E-TEK) em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	47
Figura 17. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol nos catalisadores binários Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C, Pt _{0,75} -Rh _{0,25} /C e Pt _{0,75} -Ir _{0,25} /C em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	48
Figura 18. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol nos catalisadores ternários Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,5} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,5} /C e Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,75} /C em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	51
Figura 19. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol nos catalisadores ternários Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,5} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,5} /C e Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,75} /C em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	52
Figura 20. Curvas de Polarização para a oxidação de CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ em meio ácido (HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹) obtidas em modo potenciostático para os compósitos binários Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C, Pt _{0,75} -Rh _{0,25} /C e Pt _{0,75} -Ir _{0,25} /C e Pt/C (E-TEK).....	54
Figura 21. Curvas de Polarização para a oxidação de CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ em meio ácido (HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹) obtidas em modo potenciostático para os compósitos ternários Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,5} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,5} /C e Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,75} /C e Pt/C da E-TEK.....	55
Figura 22. Curvas de Polarização para a oxidação de CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ em meio ácido (HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹) obtidas em modo potenciostático para os compósitos ternários Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,5} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,5} /C e Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,75} /C e Pt/C da E-TEK.....	57
Figura 23. Comparação das Curvas de Polarização para a oxidação de CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ em meio ácido (HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹) obtidas em modo potenciostático para os compósitos Pt _{0,75} (Ru _{0,5} -Ir _{0,5}) _{0,25} /C, Pt _{0,25} (Ru _{0,5} -Rh _{0,5}) _{0,75} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C e Pt/C da E-TEK.....	59
Figura 24. Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo de eletrólise a potencial constante (0,5 V vs EHMS) para a oxidação de CH ₃ CH ₂ OH 1,0 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em diversos catalisadores.....	60

Figura 25. Variação de Carbono Orgânico Total nos catalisadores ternários comparados com Pt/C da E-TEK durante as eletrólises a potencial constante.....	61
Figura 26. Evolução das diferentes fontes de energia na demanda mundial.....	78
Figura 27. Evolução do consumo final de energia frente à oferta interna de energia [108].....	80
Figura 28. Produção do setor sucroalcooleiro de 1994 a 2004 (milhões de litros).....	81
Figura 29. Balanço do petróleo (consumo <i>versus</i> produção) no Brasil, em milhões de barris/dia (mb/d).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células a combustível.....	08
Tabela 2. Procedência e Pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.....	28
Tabela 3. EDX - Composições percentuais relativas dos metais presentes nos compósitos binários e dimensões dos cristalitos obtidas a partir dos DRX, com o auxílio do programa WinFit 1.2.....	37
Tabela 4. EDX - Composições percentuais relativas dos metais presentes nos compósitos ternários e dimensões dos cristalitos obtidas a partir dos DRX, com o auxílio do programa Winfit 1.2.....	41
Tabela 5. Demanda da Energia Primária Mundial (Mtep) [106].....	77

LISTA DE ABREVIATURAS

Aneel	Agência Nacional de Energia Elétrica
bmc	bilhões de metros cúbicos
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DRX	Difratometria de raios-X
EDX	Energia Dispersiva de raios-X
EHMS	Eletrodo de Hidrogênio na Mesma Solução
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
GW	Gigawatt
JCPDS	Joint Committee of Power Diffraction Standards
mb/d	milhões de barris por dia
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
OIE	Oferta Interna de Energia
ONS	Operador Nacional do Sistema
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca protônica, do inglês <i>Próton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PPT	Programa Prioritário de Termelétricas
SPC	Secretaria de Produção e Comercialização
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
TWh	Terawatt-hora
XPS	X Rays Photoelectron Spectroscopy

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e a caracterização de novos materiais catalíticos para a oxidação de etanol em células a combustível. Os materiais foram preparados pela incorporação de diferentes metais nobres, tais como Pt, Ru, Rh e/ou Ir, no carbono Vulcan[®] XC-72 de alta área superficial, como misturas binárias e ternárias, usando o método Sol-gel. Os sistemas usados na investigação incluíram as misturas binárias (Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C, Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C e Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C) e as misturas ternárias (Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,25}/C, Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,5}/C, Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C, Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C, Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,5}/C e Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,75}/C). Todos esses compósitos foram preparados usando uma quantidade fixa de 10% de Pt (m/m) em relação ao pó de carbono.

Os compósitos foram inicialmente caracterizados por medidas de Difratomia de raios-X e Energia Dispersiva de raios-X, com o objetivo de determinar as estruturas cristalográficas e as dimensões dos cristalitos, bem como a composição aproximada dos catalisadores depositados.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em uma célula de dois compartimentos, usando uma configuração de camada fina porosa como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de Pt e um eletrodo de Hidrogênio na mesma solução como referência. Métodos como Voltametria cíclica, Curvas de polarização e eletrólises a potencial constante, junto com medidas do Carbono Orgânico Total durante as eletrólises, foram empregados para determinar a eficiência dos metais frente à oxidação de etanol. Para comparação, foram realizados experimentos análogos utilizando Pt/C 10% comercial da E-TEK.

Resultados iniciais sobre as curvas de polarização mostraram que as misturas binárias foram consideravelmente mais catalíticas para a oxidação de etanol do que a amostra

comercial, enquanto que as misturas ternárias, praticamente em todos os casos, foram as mais ativas para essa reação.

Os dois materiais que apresentaram as maiores atividades nesses experimentos foram $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$, apresentando também uma conversão de $\approx 60\%$ para $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ da concentração inicial de etanol durante as eletrólises a potencial constante.

ABSTRACT

This work describes the development and characterization of new catalytic materials for the oxidation of ethanol in fuel cells. The materials were prepared by incorporating different noble metals such as Pt, Ru, Rh and/or Ir as binary and ternary mixtures on the large surface area carbon Vulcan® XC-72 using the sol-gel method. The systems used in this investigation included the binary mixtures (Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C, Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C and Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C) and the ternary mixtures (Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,25}/C, Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,5}/C, Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C, Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C, Pt_{0,5}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,5}/C and Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,75}/C). All those composites were prepared using a fixed amount of 10% Pt (w/w) in relation to the carbon powder.

The composites were initially characterized by X-Ray Diffraction and Dispersive X-Ray Energy measurements aiming to determine the crystallographic structures and the crystallites dimensions as well as the approximate composition of the deposited catalysts.

The electrochemical measurements were carried out in HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ solutions in a two-compartment cell using a porous thin layer configuration for the working electrode, a Pt counter electrode and a Hydrogen electrode in the same solution as the reference. Cyclic voltammetry, polarization curves and constant potential electrolyses methods together with measurements of the Total Organic Carbon during the electrolyses were employed to determine the efficiency of the materials towards ethanol oxidation. For comparison, analogous experiments were carried out using a commercial 10% Pt/C catalyst from E-TEK.

Initial results from the polarization curves showed that the binary mixtures were considerably more catalytic for ethanol oxidation than the commercial sample while the ternary mixtures were, in practicality all cases, the most active ones for the reaction.

The two materials that presented the higher activities in those experiments were $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$ and $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$, showing also a $\approx 60\%$ conversion to $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ of the initial ethanol concentration during the electrolyses at constant potential.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

I.1.1. Aspectos básicos das células a combustível

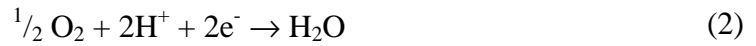
O uso de combustíveis fósseis, como o petróleo, além de levar a um comprometimento das condições ambientais e de submeter os países à instabilidade de preços, um dia será inviabilizado pelo seu esgotamento. Diante da previsão do limitado tempo de vida das reservas de petróleo, aliada às recentes crises energéticas e de conflitos armados, novas tecnologias devem ser desenvolvidas para obtenção ou transformação de energia (ver a seção ANEXO).

Dentre estas novas tecnologias podem-se destacar os dispositivos conhecidos por células a combustível. As células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível (por exemplo, hidrogênio) e de um oxidante (por exemplo, oxigênio) diretamente em energia elétrica [1]. O desenvolvimento foi lento no princípio, e a maior parte dos trabalhos realizados eram dedicados ao estudo da chamada célula a combustível de hidrogênio.

Um esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 é dado na **Figura 1**, onde o gás hidrogênio atravessa o eletrodo de difusão de gás no compartimento anódico e encontra os sítios ativos de platina na camada catalisadora, onde é oxidado a H^+ .



Os elétrons são transportados através do circuito externo e os prótons através da membrana trocadora de prótons até o catodo, onde reagem com o oxigênio para formar água segundo a reação:



A reação global pode ser escrita da seguinte maneira:

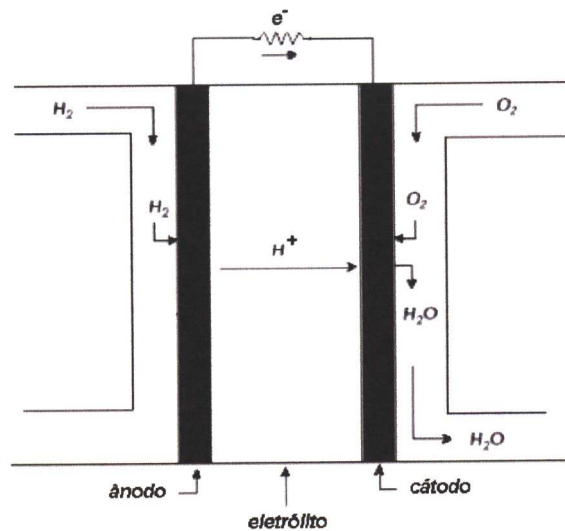


Figura 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H₂/O₂.

A utilização de hidrogênio como combustível oferece diversas vantagens, como a ausência de subprodutos tóxicos (o único subproduto, no caso, é a água), e a alta reversibilidade quando forem utilizados catalisadores adequados. As elevadas densidades de corrente de troca que podem ser obtidas a partir da reação de oxidação de hidrogênio sobre catalisadores do grupo da platina, particularmente Pt e Pd, fazem destes os materiais mais adequados para serem utilizados como catalisadores para comporem o anodo de células a combustível em eletrólitos ácidos.

Genericamente, a conversão de energia química de um combustível em energia elétrica pode ser feita tanto se utilizando uma célula a combustível quanto uma máquina térmica. No entanto, a conversão de energia por meio das células a combustível ocorre de forma direta e por este motivo oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo de energia, quando comparada com os sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta. A eficiência teórica η de qualquer processo de produção de energia eletroquímica é dada por:

$$\eta = \Delta G/\Delta H = \Delta H - (T\Delta S)/\Delta H = 1 - (T\Delta S/\Delta H) \quad (4)$$

Na **Figura 2** são apresentados os valores de η para a reação apresentada anteriormente (Eq. 3) segundo o processo eletroquímico em comparação ao ciclo de Carnot. A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86% a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000 °C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente em temperaturas superiores a 1000 °C é maior que a eficiência eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que as máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Enquanto a eficiência termodinâmica das células a combustível está próxima de 90%, nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40% [2], nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas.

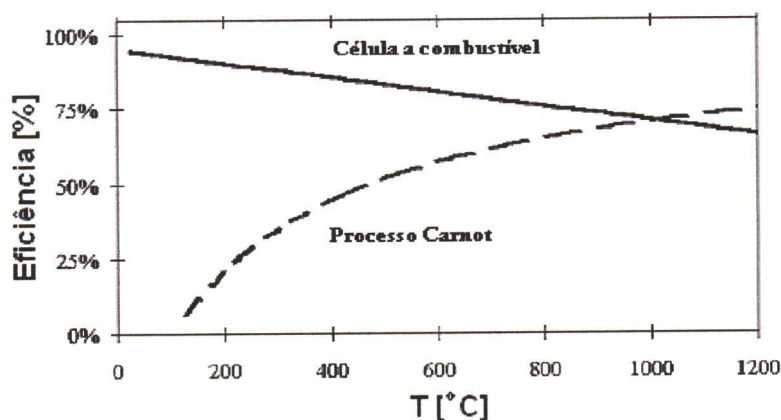


Figura 2. Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2 .

Em baixas densidades de corrente ($i \rightarrow 0$) obtém-se o trabalho máximo de uma célula a combustível, o qual está diretamente relacionado à energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) pela seguinte equação:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação global, F a constante de Faraday e E° o potencial circuito aberto para reagentes e produtos em seus estados-padrões [2].

Na prática, o potencial de uma célula é sempre menor que o potencial reversível termodinâmico e, quando a corrente circulada na célula aumenta, o potencial diminui. Em termos gerais, isto acontece porque uma certa quantidade de energia é gasta dentro da célula para vencer resistências ao fluxo de corrente. Esses fatores podem ser melhor compreendidos analisando-se a **Figura 3**, que mostra esquematicamente as características da curva de polarização, potencial *versus* corrente, de uma célula a combustível.

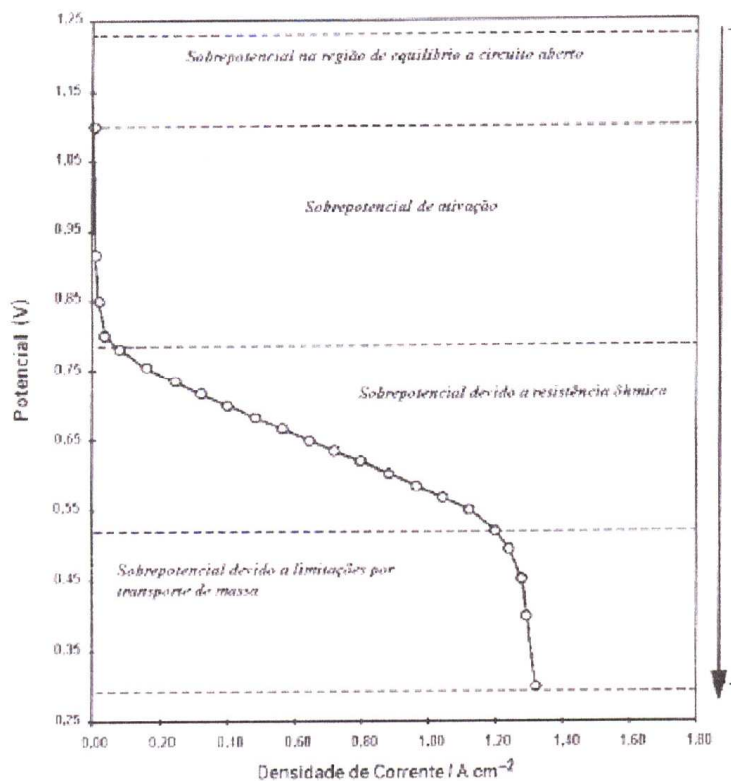


Figura 3. Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. i de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial.

Em baixas densidades de corrente, o potencial da célula situa-se próximo a 1,23 V. Na prática, mesmo sobre os melhores catalisadores conhecidos, a eficiência de conversão de reagentes em produtos não é de 100% e assim, em baixas densidades de corrente, uma diminuição no potencial da célula de 0,2 a 0,3 V é observada num processo conhecido como polarização anódica.

Em densidades de correntes mais altas, perdas ôhmicas devidas a resistências finitas da célula, contribuem com um fator adicional de 0,1 a 0,3 V. Finalmente, em densidades de corrente suficientemente altas (1 a 4 A/cm²), os gases reagentes podem apresentar dificuldades para atingir os sítios catalíticos (polarização por transporte de massa), limitando a velocidade do processo e fazendo com que o potencial caia rapidamente a zero. A soma de

todos os sobrepotenciais, ativação, ôhmico e por transporte de massa em uma dada densidade de corrente, representa a perda total de potencial.

I.1.2. Tipos de células a combustível

As células a combustível representam um dos mais atrativos sistemas em estudo da eletroquímica moderna, mas um entrave imediato está relacionado ao combustível a ser utilizado para sua alimentação – hidrogênio – usualmente relacionado com problemas de manuseio e armazenamento. Há várias tentativas de direcionar o uso de células a combustível a partir de álcoois (metanol/etanol). Outras tendem a focar seu uso a partir do hidrogênio obtido por reforma de hidrocarbonetos. Estes desafios têm concentrado esforços de pesquisadores para construir sistemas de células a combustível que sejam atrativos comercial e tecnicamente.

Assim, diferentes tipos de células a combustível estão sendo desenvolvidos: alcalina, membrana de troca iônica, ácido fosfórico, carbonato fundido e óxido sólido. A diferença fundamental destes sistemas diz respeito ao eletrólito utilizado e à temperatura de operação da célula, conforme verificado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Tipos de células a combustível

<i>Tipo</i>	<i>Eletrólito</i>	<i>Temperatura de operação</i> (°C)
Alcalina	Hidróxido de potássio	50 – 90
Membrana de troca iônica	Membrana polimérica	50 – 100
Ácido fosfórico	Ácido ortofosfórico	190 – 210
Carbonato fundido	Mistura de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	600 – 650
Óxido sólido	Zircônia	900 – 1000

- **Alcalina (AFC):** adequadas para aplicações onde se dispõem de hidrogênio puro ou purificado e onde se requer alta densidade de potência, como em veículos elétricos.
- **Membrana de troca iônica (PEMFC):** as características são similares às da célula alcalina, com a vantagem de não exigirem combustível puro e com a desvantagem de serem menos eficientes e de exigirem metais nobres nos eletrodos.
- **Ácido fosfórico (PAFC):** adequadas para aplicações estacionárias em centros integrados (200kW).
- **Carbonato fundido (MCFC):** adequadas para aplicações estacionárias em larga escala (MW).
- **Óxido sólido (SOFC):** destinam-se a aplicações estacionárias em larga escala.

Obviamente, cada tipo de célula destina-se a aplicações específicas, de acordo com as suas características. No entanto, as células do tipo PEMFC têm-se mostrado as mais promissoras para aplicações residenciais, em conjuntos integrados ou em veículos elétricos [3-7]. Este tipo de sistema é conhecido desde os tempos iniciais do desenvolvimento da

pesquisa de células a combustível, mas somente com a introdução da membrana do tipo Nafion[®], bastante resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho em longo prazo [1].

As desvantagens deste tipo de sistema estão relacionadas ao custo da membrana e menor tolerância ao CO devido à baixa temperatura de operação (~ 80 °C). Dentre as suas vantagens podem-se citar a ausência de líquidos e partes móveis no seu interior, densidades de potência elevadas, temperaturas de operação relativamente baixas e vida útil de milhares de horas.

I.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Na última década, melhoras significativas foram alcançadas no desenvolvimento de materiais anódicos ativos utilizados como catalisadores nas reações de oxidação de pequenas moléculas orgânicas (particularmente o metanol) em células a combustível. Tanto a natureza química dos componentes como o método de preparação são fatores indispensáveis no desenvolvimento desses catalisadores [8]. Diferentes grupos de pesquisa vêm trabalhando na produção de compósitos, baseados em metais e óxidos metálicos (suportados ou não em pó de carbono), com o objetivo de produzir anodos eficientes e de alta área eletroativa e que possam ser utilizados em células a combustível para a oxidação de hidrogênio, metanol, etanol e outros compostos. As metodologias de preparação destes compósitos nem sempre são simples e requerem etapas de produção elaboradas.

Os catalisadores usados em células a combustível são normalmente preparados na forma de partículas dispersas em carbono de alta área superficial. Diversos métodos têm sido usados para depositar partículas catalisadoras sobre esse substrato, incluindo a redução química de sais inorgânicos contendo metais de interesse com ácido fórmico [9] e mais

recentemente, o método de Bönnemann [10]. Este último método envolve a redução de um sal metálico inorgânico apropriado, usualmente um cloreto, em um meio orgânico redutor (hidrotriorganoboratos alcalinos).

O método de Bönnemann é muito atrativo, pois permite a produção de partículas nanoestruturadas altamente homogêneas, características essenciais para a produção de catalisadores. Entretanto, esse método é extremamente complexo, envolvendo várias etapas e o uso de aparelho sofisticado.

Outra alternativa muito atrativa e que apresenta as características necessárias para a produção de catalisadores eficientes para células a combustível é o método Sol-gel, que é baseado em procedimentos experimentais muito simples, altamente reprodutíveis e que permitem a obtenção de materiais altamente homogêneos, compostos por partículas nanométricas.

Por esses motivos e pelo o que será descrito a seguir, o método Sol-gel foi escolhido para a preparação dos catalisadores utilizados neste trabalho.

I.3. MÉTODO SOL-GEL

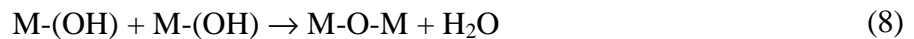
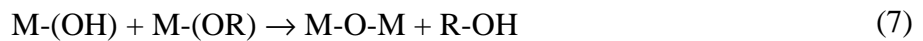
Nos anos 80, Trasati dedicou-se ao estudo dos anodos dimensionalmente estáveis, com ênfase no desenvolvimento de catalisadores para as reações de desprendimento de hidrogênio, cloro gasoso e oxigênio [11-12]. Estes estudos enfocaram também os problemas superficiais e os aspectos de estabilidade destes depósitos. Desde então, diversos materiais apareceram descritos na literatura, sendo os mais investigados os dióxidos de rutílio [13], espinelios [14] e perovskitas [15].

Uma das formas de preparo destes anodos é pelo método Sol-gel e diversos autores utilizam esta técnica para a fabricação de revestimentos cerâmicos [16], produção de sensores

[17], dentre outros dispositivos, usualmente depositando os óxidos sobre substratos planos como placas de titânio [18], carbono vítreo [19], níquel [20], dentre outros.

O método Sol-gel consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetilacetatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido à facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico. Devido à especificidade química de cada precursor, a proporção dos solventes deve ser alterada pelo fato da cinética de hidrólise do processo ser diretamente relacionado ao tipo de precursor.

De modo geral, as reações envolvidas no método Sol-gel podem ser resumidas como mostrado a seguir:



A reação de hidrólise está representada pela equação (6), ocorrendo a substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação M-O-M, originando o processo de gelatinização (equações (7) e (8)).

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelatinização, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas (etapa também conhecida por processo de densificação). Geralmente, utilizam-se diferentes técnicas de transferência das soluções

precursoras para os substratos, como “spin-coating” [21], “dip-coating” [22] e pincelamento [23].

O método Sol-gel permite a síntese de uma ampla gama de materiais diferentes e complexas composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico de densificação (temperatura, tempo e atmosfera) [24]. O oxigênio atmosférico não é utilizado para formar óxidos. Outra vantagem do método Sol-gel é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos com uma elevada pureza e a facilidade do controle da estequiometria [25], que são difíceis de serem preparados por outras técnicas. Uma desvantagem do método está relacionada à utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O método Sol-gel tem sido amplamente utilizado no nosso grupo de pesquisa com o intuito de produzir recobrimentos contra a corrosão [25-33] e de materiais eletrocatalíticos para as reações de decomposição da água [23,34]. A possibilidade de utilização de alcóxidos (acetilacetatos, etóxidos, propóxidos, entre outros) como precursores e densificados em atmosfera isenta de oxigênio foi reportada inicialmente pelo nosso grupo [31]; os depósitos assim formados mostraram excelente qualidade e pureza, já que estes alcóxidos contêm quantidades suficientes de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos. Esta metodologia permite a deposição de óxidos metálicos pelo método Sol-gel em substâncias que são reativas com o oxigênio, como é o caso do carbono grafite, utilizado neste trabalho. Neste sentido, Caïres [35] desenvolveu uma metodologia para a modificação de partículas de carbono com óxidos metálicos pelo método Sol-gel.

Desta forma, torna-se bastante interessante a utilização de uma metodologia que possibilite a renovação superficial de uma maneira simples, rápida e eficiente. A literatura apresenta uma série de trabalhos nos quais superfícies de carbono, como grafite pirolítico ou

carbono vítreo, são modificadas indiretamente a partir da fixação de compósitos de pó de carbono que sofreram algum tipo de deposição ou agregação de modificantes [36-39].

I.4. A OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Algumas substâncias orgânicas são consideradas alternativas promissoras como combustíveis para a conversão de energia eletroquímica. A oxidação eletroquímica de metanol e etanol tem recebido grande atenção em muitos grupos de pesquisa, justificado pelo desenvolvimento de sistemas eletroquímicos de conversão de energia mais eficientes e menos poluentes. Do ponto de vista tecnológico, a oxidação de álcoois representada diretamente pelo metanol e etanol (DMFC e DEFC, siglas do inglês “Direct Methanol (or Ethanol) Fuel Cells”), vem recebendo bastante atenção nos últimos anos [40-44].

O metanol tem sido considerado um bom combustível para aplicações em células a combustível por ser líquido à temperatura ambiente, o que facilita a sua manipulação e armazenamento em comparação ao hidrogênio. Neste sentido, o etanol tem as mesmas boas características apresentadas pelo metanol e adicionalmente, é menos tóxico e facilmente obtido valendo-se de processos de fermentação de biomassa proveniente de colheitas agrícolas que evitam o aumento das emissões de CO₂, em comparação com o petróleo, na atmosfera. Além disso, a permeabilidade do etanol em membranas de Nafion[®] é muito menor do que a apresentada pelo metanol [45], minimizando o “*crossover*” do combustível que causa a despolarização do catodo. O uso do etanol é especialmente interessante no Brasil pela alta disponibilidade deste biocombustível. Entretanto, a oxidação completa de etanol é mais difícil de acontecer.

As células a combustível DMFC e DEFC são dispositivos nos quais ocorre a oxidação de um álcool no anodo e a redução do oxigênio no catodo, produzindo energia elétrica. Um

dos maiores problemas a serem superados nestes dispositivos está relacionado à baixa performance dos eletrocatalisadores utilizados como anodos.

Neste sentido, diferentes trabalhos são desenvolvidos com o único objetivo de encontrar um material anódico catalítico, ou seja, que oxide álcoois em baixos sobrepotenciais com corrente significativa [46-50]. Assim, os maiores avanços observados foram no sentido de combinar Pt com um segundo ou um terceiro metal de modo a modificar as suas propriedades eletrocatalíticas e aumentar a eficiência da reação. Entre os metais mais utilizados encontra-se o rutênio que, por um mecanismo denominado bifuncional [51], ativa as moléculas de água e provê locais preferenciais para a adsorção de -OH_{ads} a potenciais menos positivos do que a Pt. Abundantes espécies -OH_{ads} são necessárias para oxidar completamente os intermediários adsorvidos até CO_2 . Alguns outros autores propõem que o Ru incrementa a velocidade de oxidação de metanol mediante um efeito eletrônico sobre os átomos de Pt vizinhos. Este efeito é conhecido como o efeito ligante [52-53] e propõe que o Ru pode acelerar a adsorção e dehidrogenação do metanol sobre sítios de Pt a baixos potenciais, ou que pode debilitar a ligação Pt-CO permitindo a oxidação de CO a potenciais mais baixos.

Entretanto, alguns trabalhos publicados pelo grupo de Rolison [54-56] mostraram que um eletrocatalisador contendo Pt e óxidos de rutênio hidratados apresenta uma atividade catalítica, para a reação de oxidação de metanol, várias ordens de magnitude maior do que a liga metálica Pt-Ru. Do mesmo modo, recentemente Santos e colaboradores [57], usando a técnica de nanobalança eletroquímica de quartzo, demonstraram que a oxidação de metanol ocorre sem a participação do CO adsorvido nem de outros intermediários também adsorvidos sobre um filme fino de RuO_2 , obtido pelo método Sol-gel, depositado sobre um substrato de Pt no cristal de quartzo. Em outro trabalho recente, Profeti e colaboradores [58] observaram uma contribuição benéfica do RuO_2 para a oxidação de metanol realizada sobre catalisadores

em pó de Pt–RuO₂ preparados pela técnica de decomposição térmica de precursores poliméricos. Estas publicações reforçam a necessidade de estudar a atividade eletrocatalítica de óxidos metálicos frente às reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

Por outro lado, muitos pesquisadores têm mostrado um grande interesse em produzir e aperfeiçoar as células a combustível que operam diretamente com etanol. Assim, Wang e colaboradores [59] realizaram um estudo em que foi promovida uma comparação entre uma célula a combustível que possuía um anodo de Pt-Ru operando com metanol ou etanol. A conclusão foi que o desempenho da célula operando com qualquer um dos dois combustíveis era bastante semelhante, atestando a viabilidade do uso do etanol para este tipo de utilização. O desenvolvimento de catalisadores eficientes para a reação de oxidação de etanol certamente pode ser facilitado pelo conhecimento do mecanismo de reação.

Apesar dos avanços com respeito à elucidação dos mecanismos de reação envolvidos no processo de oxidação do etanol, algumas controvérsias surgem na literatura por existirem uma série de intermediários de reação, o que dificulta bastante este tipo de proposição.

A oxidação do etanol pode ser simplificada pelo esquema reacional na **Figura 4** proposto a seguir:

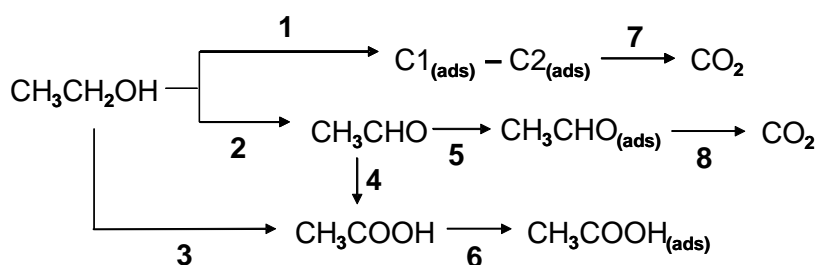


Figura 4. Esquema reacional da oxidação de etanol.

A formação destes intermediários, da mesma forma que para o metanol, vêm sendo confirmada por diferentes técnicas como a cromatografia (líquida e gasosa) [60] e técnicas de espectroscopia de refletância *in situ* [61].

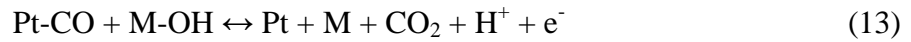
Os requerimentos multifuncionais de catalisadores para a oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas incluem a habilidade de debilitar ou quebrar as ligações C-H, C-O ou ainda C-C, sugerindo que para um bom desempenho será necessário o uso de catalisadores binários, ternários ou ainda quaternários [62]. Neste sentido, de Souza e colaboradores [63] demonstraram que o ródio metálico usado em combinação com a Pt pode incrementar a atividade catalítica para a dissociação da ligação C-C do etanol. Esta característica é muito importante quando se deseja a oxidação completa de etanol, mas não é suficiente para produzir um catalisador eficiente, pois o Rh não diminui significativamente a barreira energética para a oxidação de CO, o que acontece quando usados Pt e Ru juntos no catalisador. Conseqüentemente, um catalisador eficiente para esta reação poderia necessitar a presença de Pt, Rh e Ru para promover a dehidrogenação do etanol, a quebra da ligação C-C e o enfraquecimento da ligação CO-Pt. Também foi reportado recentemente que o catalisador Pt-RuO₂-IrO₂/C preparado pelo método Sol-gel apresenta uma atividade catalítica muito maior à observada sobre o compósito comercial Pt_{0,75}Ru_{0,25}/C (E-Tek) para a oxidação de etanol [8]. Todos estes materiais foram preparados sobre pó de carbono Vulcan[®] XC-72. Portanto, nesta dissertação será estudado o desempenho de catalisadores contendo Pt, Ru, Rh e Ir preparados pelo método Sol-gel no estudo da reação de oxidação de etanol.

I.5. ESTADO DA ARTE DAS PEMFCs

Em princípio, muitos combustíveis mostram-se eletroquimicamente ativos para oxidação e entre eles podem-se destacar o H₂, metanol, etanol, hidrazina e hidrocarbonetos de baixo peso molecular [64]. O combustível ideal para as células a combustível do tipo PEMFC é o hidrogênio puro, mas seu uso é pouco favorecido por causa das dificuldades de armazenamento e manuseio. Mesmo na forma líquida ou ainda na forma de um hidreto metálico, há uma enorme preocupação e severas exigências de medidas de segurança. Uma alternativa a este problema seria que o hidrogênio utilizado na célula fosse produzido “a bordo” pela reforma do gás natural, metanol ou etanol. No entanto, no processo de reforma, além de hidrogênio, também é produzido CO, um potente veneno para o desempenho do catalisador convencional de Pt/C [65] (usado no anodo e no catodo das PEMFC), mesmo quando traços deste contaminante estão presentes [66-70]. Desta forma, a tolerância ao monóxido de carbono é um fator importante na escolha de um catalisador para a oxidação anódica de hidrogênio em células a combustível de membrana de troca de prótons, alimentadas com gás reformado.

Algumas abordagens significantes têm sido propostas para solucionar o problema de contaminação do eletrodo por CO. Uma destas abordagens está relacionada à presença de um segundo elemento além da Pt, como Ru [71-78], Sn [73,74], Mo [79-83] e Os [84,85], formando ligas ou co-depósitos dispersos em carbono, resultando em um incremento significativo na tolerância a CO, quando comparado ao catalisador que é formado por partículas de platina pura. Vários tipos de mecanismos têm sido adotados para explicar a melhor eletrooxidação de H₂ contaminado por CO sobre Pt-Ru, dentre os quais destacam-se o mecanismo bifuncional, citado anteriormente, e o efeito eletrônico (mecanismo intrínseco) [86]. De acordo com o mecanismo bifuncional, a espécie reagente (H₂) e o contaminante (CO)

se adsorvem preferencialmente nos átomos de Pt (Eq. 10-12), enquanto que o outro metal, menos nobre e conseqüentemente mais oxidável, produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante (Eq. 12-13).



A forte adsorção do CO nos sítios de Pt faz com que a corrente elétrica no anodo seja originada da oxidação do combustível que ocorre apenas nas poucas regiões livres de CO. Estas áreas se formam ao redor dos átomos do outro metal, sendo que o restante da área de Pt permanece coberto pela compacta monocamada de CO adsorvido. Também foi mostrado que a polarização do eletrodo de hidrogênio em baixas densidades de corrente é limitada essencialmente pela velocidade máxima de quimissorção dissociativa de hidrogênio em uma pequena fração da superfície do catalisador que se encontra livre de CO [87, 88].

O mecanismo intrínseco postula que a presença do segundo metal causa uma mudança do centro de banda *d* da platina, sendo que a posição do centro da banda *d* é uma medida da energia de adsorção de um adsorbato (por exemplo, CO). Quanto maior a energia do centro da banda *d*, maior será a interação Pt-CO. O aumento da tolerância ao CO para Pt-Ru em relação à Pt pura pode ser atribuído a uma menor energia de adsorção de CO sobre Pt, em razão desta mudança do centro da banda *d* da platina. O efeito da adição de um segundo elemento (metal) à platina tem sido analisado por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) “*in situ*”, sendo observado que, os átomos de Pt nas ligas apresentam alterações tanto no ordenamento

atômico (distância da ligação Pt-Pt, número de coordenação, etc) como nos níveis eletrônicos (ocupação da banda 5-d) quando comparados ao sistema que utiliza Pt pura nas mesmas condições [89-91]. Estes fatores podem influenciar as energias de quimissorção de H₂ e de CO, contribuindo para a menor ação do veneno catalítico sobre a cinética da reação eletródica de interesse.

Dentre os eletrocatalisadores binários, Pt-Ru tem-se destacado como um material promissor para o anodo quando o combustível é obtido por reforma. No entanto, quando este eletrocatalisador é aplicado em células a combustível unitárias, na presença de baixas concentrações de CO (100 ppm), observa-se uma perda de sobrepotencial para a ROH de 270 mV a 1 A cm², o que tem limitado a aplicação de eletrocatalisadores de Pt-Ru/C (liga de Pt-Ru dispersa em carbono) em sistemas práticos [92].

Além da formação de liga, outra abordagem para reduzir os efeitos do envenenamento por CO consiste na aplicação de pulsos de corrente na célula durante sua operação com CO. De maneira simplificada, esta proposta está fundamentada no fato de que aumentando a densidade de corrente da célula durante a aplicação do pulso, o material anódico é forçado a operar transientemente em valores mais positivos de potencial, suficiente para proceder à oxidação eletroquímica do CO, adsorvido sobre a Pt, a CO₂ [93].

Outra abordagem envolve a inserção de uma pequena quantidade de ar (1 a 6% em volume) juntamente com o fluxo de combustível, sendo dessa maneira o CO adsorvido sobre a Pt cataliticamente oxidado a CO₂ [94]. Trabalhos recentes relatam que o uso de óxidos de metais de transição suportado em carbono proporciona uma oxidação mais efetiva do CO a CO₂ quando na presença de ar [95, 96].

Apesar dos avanços na área de células a combustível de membrana de troca protônica, o desenvolvimento de novos materiais eletrocatalisadores e sistemas eletródicos mais

tolerantes ao CO são imperiosos. Portanto, esta é a principal fundamentação sobre o qual apóia-se o presente trabalho de pesquisa.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de catalisadores (anodos) eficientes, que possam ser utilizados em células a combustível que operem com etanol e que sejam altamente eficientes para estas reações. Desta forma, serão sintetizados compósitos de pó de carbono modificados com metais nobres (Pt, Ru, Rh e Ir) pelo método Sol-gel.

Para o cumprimento do objetivo principal, as seguintes etapas específicas foram programadas:

- ❖ Preparação dos modificadores (acetilacetonatos de Pt, Ru, Rh, Ir e suas combinações) pelo método Sol-gel e incorporação dos mesmos sobre o substrato correspondente (Carbono Vulcan[®] XC-72).
- ❖ Caracterização física dos catalisadores por técnicas de Difractometria de raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de raios-X (EDX).
- ❖ Caracterização eletroquímica dos catalisadores pelas técnicas de voltametria cíclica e curvas de polarização.
- ❖ Experimentos de eletrólise a potencial constante.
- ❖ Variação de carbono orgânico total pela técnica de COT gerado a partir dos experimentos de eletrólise a potencial constante, com dados coletados online.

A proposta é fundamentada em resultados muito recentes e bastante expressivos, e que seguem uma tendência apontada com muita ênfase nos principais trabalhos realizados, atualmente, pelos maiores centros de pesquisa do mundo.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. MATERIAIS

III.1.1. Eletrodos

O eletrodo de trabalho foi preparado na forma de eletrodo de camada fina porosa [97]. Para isto, um cilindro de grafite pirolítico ($0,196 \text{ cm}^2$) foi moldado em Teflon, de modo que pudesse ser adaptado a um suporte especialmente construído para se adaptar a um sistema de eletrodo de disco rotatório. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade ($0,3 \text{ mm}$ de profundidade) para a colocação da camada ativa do catalisador disperso. Um esquema deste eletrodo está representado na **Figura 5**.

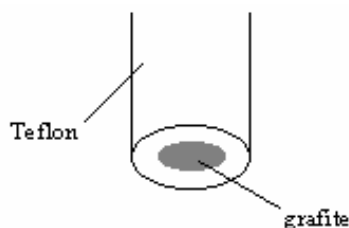


Figura 5. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.

Esta conformação de eletrodo foi desenvolvida originalmente com o objetivo de facilitar a interpretação de resultados e possibilitar a obtenção de parâmetros experimentais, gerados a partir de curvas de polarização, obtidas a partir de reações eletroquímicas presentes em células a combustível (oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio). Esta configuração foi adotada no presente trabalho por ser altamente satisfatória na preparação de eletrodos de trabalho fisicamente estáveis e altamente homogêneos e reprodutíveis.

Utilizou-se como eletrodo auxiliar para todas as medidas eletroquímicas uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina,

embutida em vidro temperado e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações. O contato elétrico constituiu-se de um fio de cobre.

O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS). Para produzir o hidrogênio no eletrodo utilizou-se uma solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente $-3,0 \text{ V}$, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos.

III.1.2. Célula Eletroquímica

Para todos os estudos eletroquímicos realizados sobre o eletrodo de camada fina porosa, modificado com pó de carbono catalisado, utilizou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos, separados por uma membrana de Nafion, confeccionada em vidro Pyrex[®], com tampas em Teflon, as quais possuíam orifícios para o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho, assim como para a entrada e saída de gases, conforme mostrado na representação esquemática da **Figura 6**.

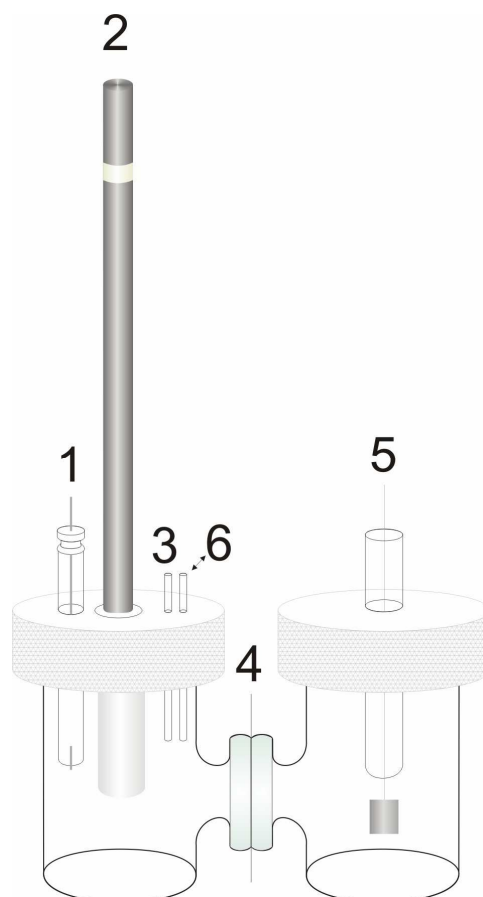


Figura 6. Esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de eletrooxidação de etanol: (1) eletrodo de referência EHMS – (2) eletrodo de trabalho de camada fina porosa – (3) entrada de gases – (4) membrana de Nafion – (5) contra eletrodo de Pt – (6) saída de gases.

Durante os experimentos voltamétricos dos brancos de todos os compósitos, borbulhou-se N_2 na solução de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nos outros experimentos eletroquímicos (oxidações de etanol, curvas de polarização e eletrólises a potencial constante) não houve borbulhamento do gás, e sim, apenas N_2 sobre a solução eletrolítica.

III.1.3. Soluções de Trabalho

Na **Tabela 2** encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas procedências e purezas.

Todas as soluções aquosas deste projeto foram preparadas utilizando água proveniente do sistema Milli-Q da Milipore[®] (sistema de água ultrapura).

As medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas em meio ácido (HClO₄ 0,1 mol L⁻¹).

Tabela 2. Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Procedência	Pureza
Acetilacetato de Irídio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetilacetato de Platina (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetilacetato de Ródio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetilacetato de Rutênio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Ácido Acético Glacial	Merck [®]	P.A. 99,8 %
Ácido Perclórico	QM [®]	70 - 72%
Álcool Etilico Absoluto Anidro	J.T. Baker [®]	P.A.-C.A.S. 99,7 %
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Carbono Vulcan [®] XC-72	Cabot	-

Para realizar os estudos da oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, utilizou-se solução alcoólica com concentração fixa e igual a 1,0 mol L⁻¹, preparada na solução de ácido perclórico, descrita anteriormente.

III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados

As voltametrias cíclicas, curvas de polarização e eletrólises a potencial constante foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador padrão IBM. Os banhos de ultra-som para a homogeneização das soluções foram realizados em um aparelho de ultra-som Thornton[®]. Para o preparo dos catalisadores pelo método Sol-gel utilizou-se o ultra-som de alta potência Sonicator[®] (Sonicator Ultrasonic Processor XL). As medidas da variação de carbono orgânico total foram realizadas em um aparelho Total Organic Carbon Analyzer modelo TOC-V_{CPH} da Shimadzu.

As medidas de Difractometria de raios-X foram realizadas em um equipamento “Carl Zeiss-Jena, URD-6” que opera com radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm) varrendo a 1° min^{-1} para valores de 2θ entre 5° e 100° , enquanto que um “Link Analytical QX-2000 microanalyser” acoplado a um microscópio eletrônico de varredura “LEO Mod. 440” foi utilizado para a realização das medidas de Energia Dispersiva de raios-X (EDX).

III.2. MÉTODOS

III.2.1. Preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores foi feita pela dissolução de uma massa do precursor metálico (acetilacetonato de platina, rutênio, ródio ou irídio) em um determinado volume de álcool isopropílico. A massa de precursor foi calculada com base na massa do substrato a ser utilizada, levando-se em conta a estequiometria e a carga (em massa) desejada do catalisador.

Após dissolução do precursor e visando a obtenção de um sol extremamente homogêneo a esta solução adiciona-se um volume tal de ácido acético glacial de modo que a proporção de álcool isopropílico/ácido acético seja de 3:2 v/v, sendo o conjunto final deixado

sob agitação no sistema de ultra-som Sonicator[®] por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, adiciona-se o substrato (carbono Vulcan[®] XC-72) e o conjunto é novamente colocado sob agitação no Sonicator[®] por mais 30 minutos. Passado este tempo o solvente é evaporado em uma chapa aquecedora para posterior tratamento térmico.

Os materiais resultantes do processo acima descrito foram então submetidos a um tratamento térmico em um forno EDGCON 3P FV-2 da EDG, em atmosfera de Ar, elevando-se a temperatura de 25°C a 400°C, durante 1 hora, a uma velocidade de 30°C/min (até atingir 400°C) para a remoção de resíduos orgânicos originados no processo de poli condensação dos géis poliméricos.

De modo geral, os catalisadores serão apresentados da seguinte maneira: Pt-M/C, no caso de composição binária, onde M representa um metal nobre como modificador e Pt-M-N/C, no caso de catalisadores terciários, onde M e N representam modificadores metálicos.

Assim, foram preparados compósitos de combinações binárias e ternárias, com diferentes proporções em massa dos metais (subscrito), mas mantendo-se em 10% a relação Pt/C. Os compósitos foram:

- (a) Compósitos binários: $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$, $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$.
- (b) Compósitos ternários (separados em dois grupos): (i)Pt-Ru-Rh e (ii)Pt-Ru-Ir, com três estequiometrias diferentes para cada um: (i) $Pt_{0,75}-(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,25}/C$, $Pt_{0,5}-(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,5}/C$ e $Pt_{0,25}-(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C$; e (ii) $Pt_{0,75}-(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C$, $Pt_{0,5}-(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,5}/C$ e $Pt_{0,25}-(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,75}/C$.

III.2.2. Preparação dos eletrodos de trabalho

A fixação dos catalisadores preparados no suporte do eletrodo de trabalho constituiu-se de duas etapas. Primeiramente, adicionaram-se 20 mg do catalisador em 50 mL de água do

Milli-Q e o conjunto foi colocado sob agitação, em um sistema de ultra-som Thornton[®], por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se três gotas de solução de Teflon 10%, retornando-se ao ultra-som por mais 10 minutos. Depois a solução foi filtrada a vácuo e uma pequena porção da mistura ainda úmida foi retirada do papel de filtro e colocada, com o auxílio de uma espátula, sobre a cavidade do eletrodo, fazendo-se uma leve pressão e mantendo a superfície a mais homogênea possível. Finalmente, uma gota de água do Milli-Q é colocada sobre a camada ativa e o eletrodo imediatamente conectado ao sistema rotatório e imerso na solução eletrolítica. O bom desempenho do eletrodo de camada fina porosa é estabelecido pelo perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos na solução do eletrólito suporte.

III.2.3. Caracterização e Estudos da Atividade Eletrocatalítica dos Compósitos

Os compósitos foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de Difractometria de raios-X e Energia Dispersiva de raios-X, com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e a dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semi-quantitativa dos metais depositados.

A atividade eletrocatalítica destes novos materiais para as reações de oxidação eletroquímica de etanol foi testada usando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização, eletrólises a potencial constante (0,5 V vs EHMS) e variação de carbono orgânico total, com o objetivo de avaliar a eficiência dos mesmos frente à oxidação deste álcool. Os resultados obtidos foram confrontados com os de um catalisador de Pt/C de origem comercial (E-TEK) para efeito de comparação.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. CATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

Os compósitos preparados, caracterizados e usados neste trabalho para estudar a oxidação eletroquímica de etanol foram divididos em dois grupos: catalisadores binários e catalisadores ternários, num total de nove diferentes materiais. Os resultados obtidos usando-se estes compósitos (que correspondem aos sistemas que mostraram reprodutibilidade em, pelo menos, duas preparações independentes) serão apresentados separadamente a seguir.

IV.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS PÓS MODIFICADOS

IV.2.1. Catalisadores Binários

A **Figura 7** apresenta os difratogramas de raios-X (radiação $\text{CuK}\alpha$) obtidos para os compósitos $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$. As medidas foram comparadas com as fichas cristalográficas do JCPDS para a determinação dos possíveis compostos formados.

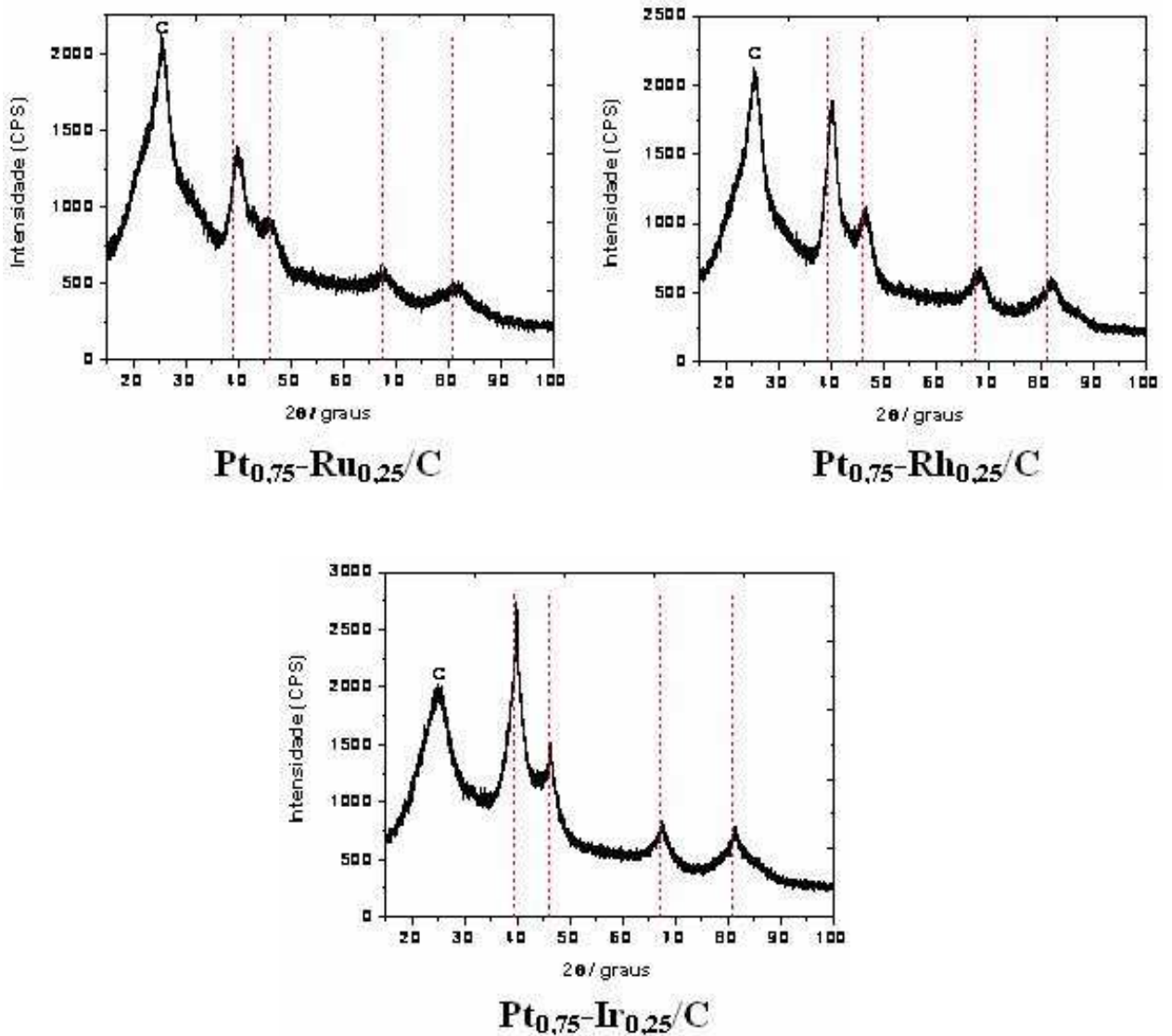


Figura 7. Difratoformas de raios-X obtidos para os compósitos de pó de carbono $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$, $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$ (Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua). As linhas verticais pontilhadas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Para efeito de comparação, a **Figura 8** mostra os difratogramas de raios-X dos compósitos Pt/C, Ru/C, Rh/C e Ir/C preparados pelo método Sol-gel.

Os picos correspondentes aos metais e ao carbono, encontrados nos compósitos (com as suas respectivas fichas cristalográficas), foram os seguintes: Pt (04-0802), Ru (06-0663), Rh (05-0685), Ir (46-1044) e $C_{(grafite)}$ (41-1487). Nos gráficos, símbolos foram utilizados com o objetivo de facilitar a identificação dos picos nos difratogramas.

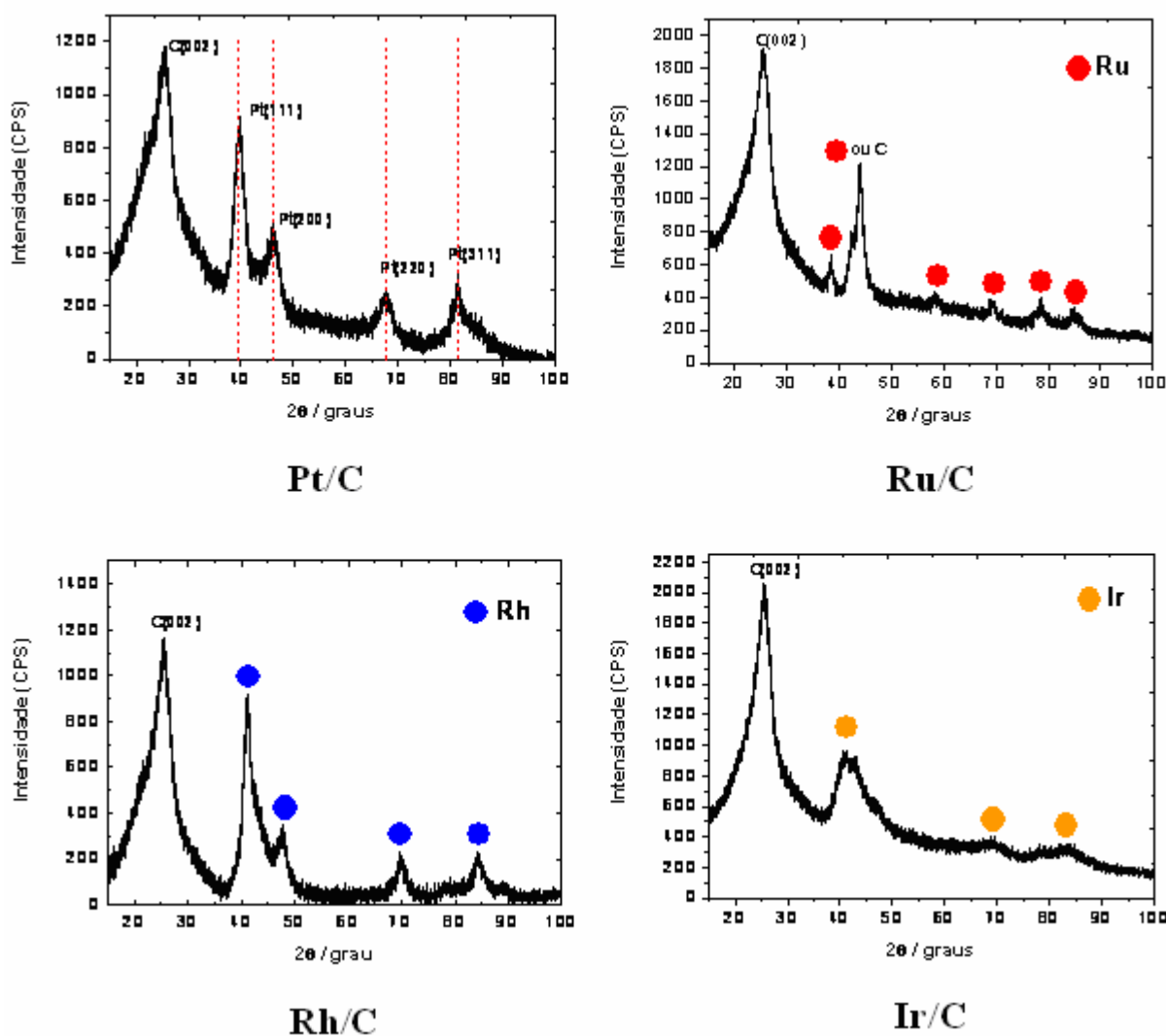


Figura 8. Difratogramas de raios-X obtidos para Pt/C, Ru/C, Rh/C e Ir/C preparados por Sol-gel (Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua).

Nos difratogramas dos compósitos binários contendo PtRu, PtRh e PtIr apresentados na **Figura 7**, nenhum pico correspondente aos metais Ru, Rh e Ir ou aos óxidos (PtO/PtO_2 , RuO_2 , $\text{RhO}_2/\text{Rh}_2\text{O}_3$ e IrO_2) é evidente. Entretanto, tomando-se como base os valores de referência para a Pt policristalina, observa-se um deslocamento dos picos de difração para valores de 2θ mais positivos, especialmente, nos compósitos contendo Ru e Rh. Isto pode ser devido à formação de ligas de Pt-Ru, Pt-Rh e Pt-Ir, havendo nesse caso uma contração da rede cristalina da Pt pela substituição de alguns átomos de Pt por átomos de Ru, Rh ou Ir, que são

menores em tamanho ($r_{\text{Ru}}=0,134$ nm, $r_{\text{Rh}}=0,134$ nm, $r_{\text{Ir}}=0,136$ nm e $r_{\text{Pt}}=0,138$ nm) e também pela elevada porcentagem de Pt.

É importante ressaltar que nos difratogramas dos compósitos Ru/C, Rh/C e Ir/C (**Figura 8**), somente Ru, Rh e Ir metálicos foram observados, enquanto que óxidos metálicos não foram identificados. Isto pode indicar a participação do carbono, face ao seu caráter redutor, no processo de síntese dos catalisadores.

A **Figura 9** apresenta as análises realizadas por EDX dos compósitos binários, indicando a presença dos metais esperados nos compósitos. Também são claramente observados os sinais referentes ao carbono utilizado como substrato.

Os resultados dos estudos semi-quantitativos realizados por EDX sobre os compósitos sintetizados (**Figura 9**) estão apresentados na **Tabela 3**. Nessa tabela observa-se que a composição relativa média é relativamente próxima da composição nominal esperada.

Na **Tabela 3** apresentam-se também as dimensões dos cristalitos, calculadas com o auxílio do software WinFit, versão 1.2, tomando-se por base o pico de difração que aparece em valores de 2θ de aproximadamente 40° . É importante notar pelos valores que o método Sol-gel é capaz de produzir depósitos nanocristalinos sobre o pó de carbono, com uma distribuição de tamanhos de partícula variando entre 2,6 e 3,0 nm. Logo, os catalisadores produzidos por este método apresentam uma alta área eletroativa exposta, característica que é muito importante e desejada em eletrocatalise.

Assim, estes catalisadores foram denominados como $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$, todos com 10% de Pt em relação ao substrato de C.

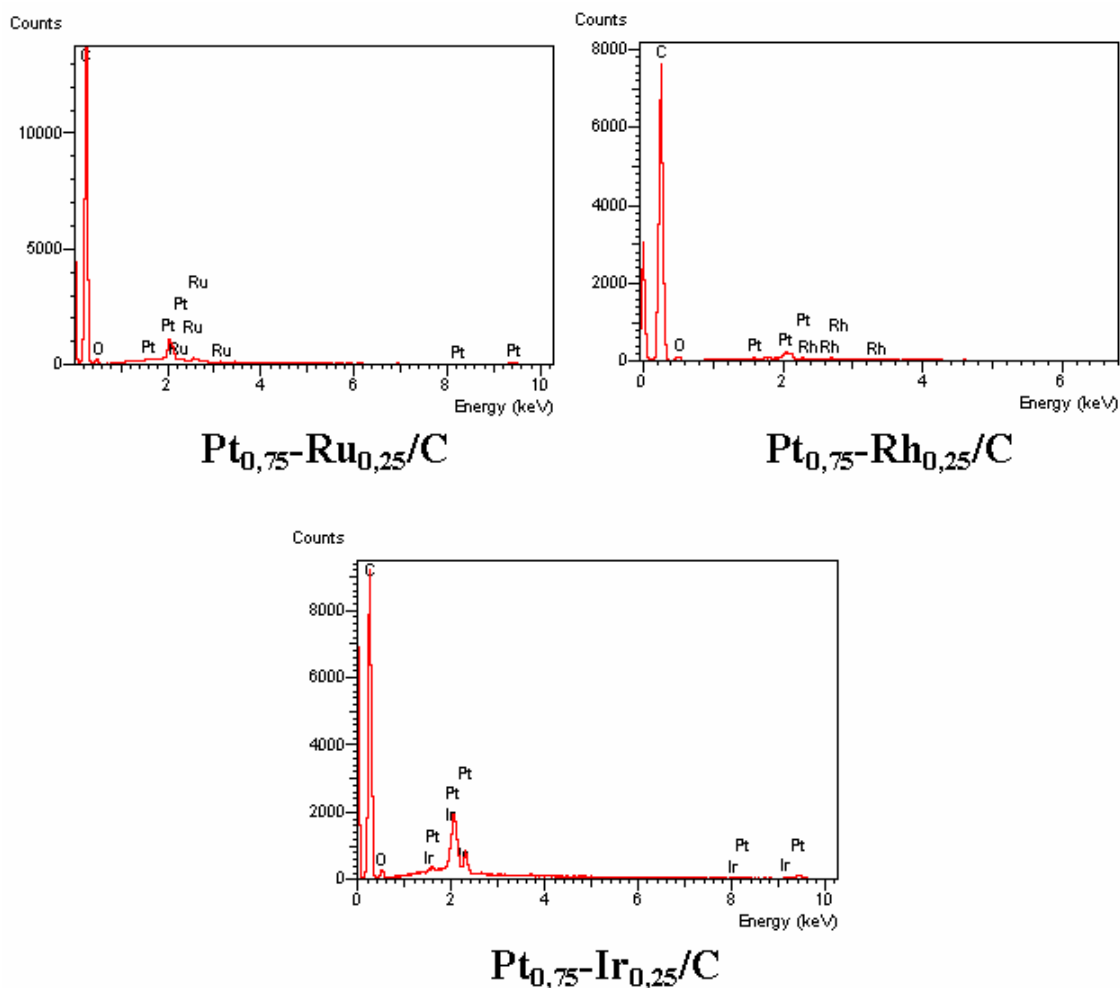


Figura 9. Análise por Energia Dispersiva de raios-X dos compostos Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C, Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C e Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C.

Tabela 3. EDX - Composições percentuais relativas dos metais presentes nos compostos binários e dimensões dos cristallitos obtidas a partir dos DRX, com o auxílio do programa WinFit 1.2.

Composto	Composição Relativa (%)*	Composição Esperada (%)	Dimensão do Cristalito (nm)
Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C (10% de Pt)	80:20	75:25	2,8
Pt _{0,75} -Rh _{0,25} /C (10% de Pt)	72:28	75:25	2,6
Pt _{0,75} -Ir _{0,25} /C (10% de Pt)	77:23	75:25	3,0

*média de 4 pontos, EDX.

IV.2.2. Catalisadores Ternários

A **Figura 10** apresenta os difratogramas obtidos para os compósitos ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$. Da mesma forma que no caso dos compósitos binários, os picos encontrados foram comparados com as fichas cristalográficas enunciadas anteriormente e também com as fichas cristalográficas dos óxidos: RuO_2 (43-1027) e Rh_2O_3 (25-0707).

É interessante notar que os catalisadores com menor proporção de Pt apresentam picos de difração característicos dos outros elementos ou de seus óxidos (**Figura 10C e 10F**). Assim, nota-se a presença de picos de difração de Ru, RuO_2 e Rh_2O_3 na **Figura 10C** e de Ru na **Figura 10F**. Essa característica, em princípio, reforça ainda mais a proposta de formação de ligas de Pt com os demais elementos químicos metálicos dos compósitos conforme já discutido na seção anterior. Dessa forma, a parte excedente dos átomos não participantes da liga formada durante a síntese deposita-se como partículas independentes na forma de metal ou óxido metálico. Uma determinação mais precisa e clara das características físicas e morfológicas dos compósitos preparados experimentalmente, apesar de não ser uma tarefa muito simples, pode ser feita por técnicas como Microscopia Eletrônica de Transmissão e XPS, o que deverá ocorrer em trabalhos futuros.

Portanto, com base nos resultados apresentados nas **Figuras 7 e 10** é possível verificar que catalisadores com alta proporção de Pt (75% e 50%) os depósitos dos metais no substrato de carbono ocorrem com formação de ligas metálicas compostas de nanopartículas dispersas. Por outro lado, compósitos com baixa proporção de Pt (25%) são compostos por depósitos de ligas de Pt com os demais metais componentes, bem como desses mesmos elementos depositados de forma independente como nanopartículas dispersas na forma de metal e/ou óxidos metálicos.

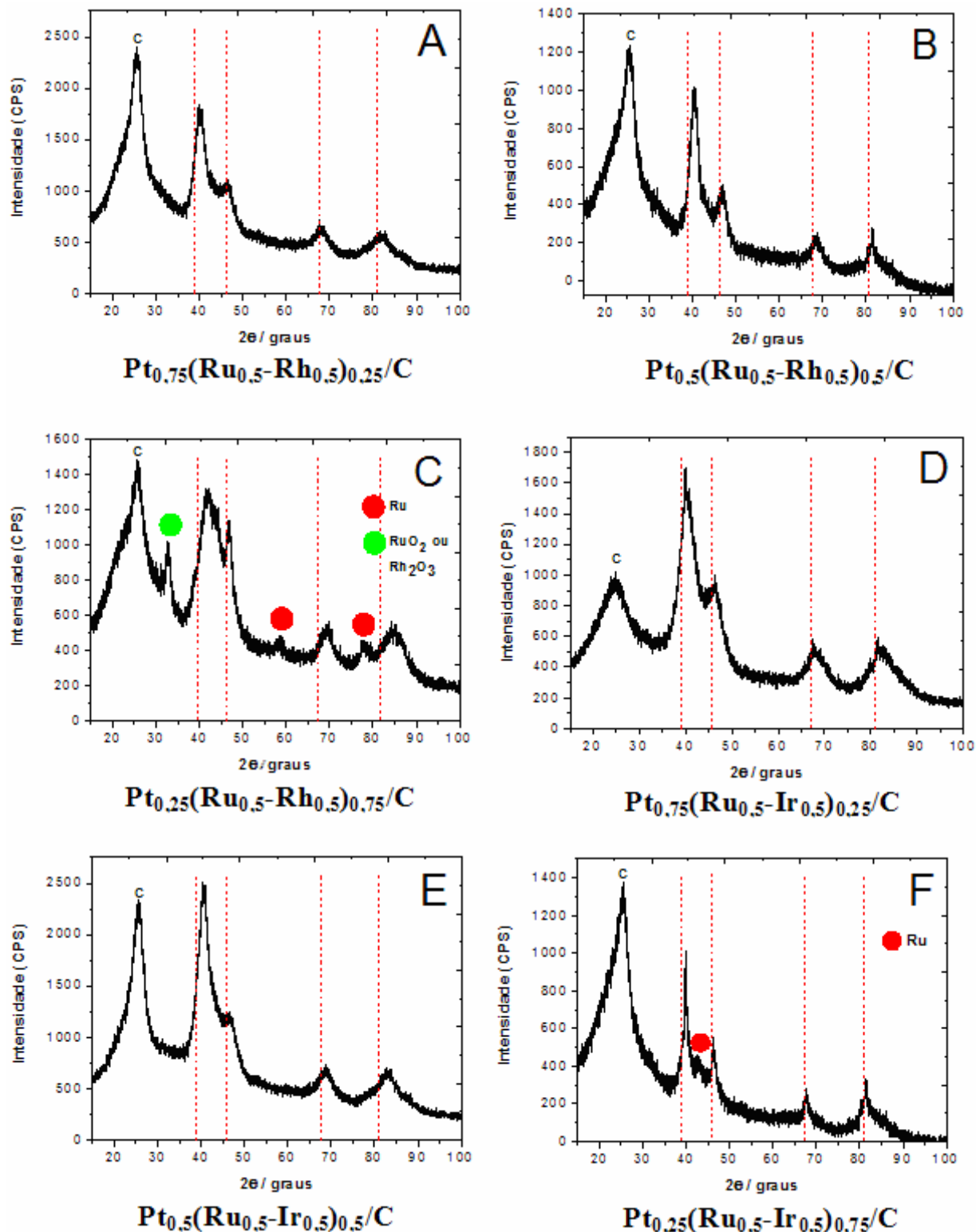


Figura 10. Difratoqramas de raios-X obtidos para os compósitos de pó de carbono (A) $Pt_{0.75}(Ru_{0.5}-Rh_{0.5})_{0.25}/C$ – (B) $Pt_{0.5}(Ru_{0.5}-Rh_{0.5})_{0.5}/C$ – (C) $Pt_{0.25}(Ru_{0.5}-Rh_{0.5})_{0.75}/C$ – (D) $Pt_{0.75}(Ru_{0.5}-Ir_{0.5})_{0.25}/C$ – (E) $Pt_{0.5}(Ru_{0.5}-Ir_{0.5})_{0.5}/C$ – (F) $Pt_{0.25}(Ru_{0.5}-Ir_{0.5})_{0.75}/C$ (Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua). As linhas verticais pontilhadas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

A **Figura 11** apresenta as análises realizadas por EDX sobre os compósitos ternários. Nesta figura observa-se a presença dos metais esperados nos compósitos e os sinais referentes ao carbono utilizado como substrato.

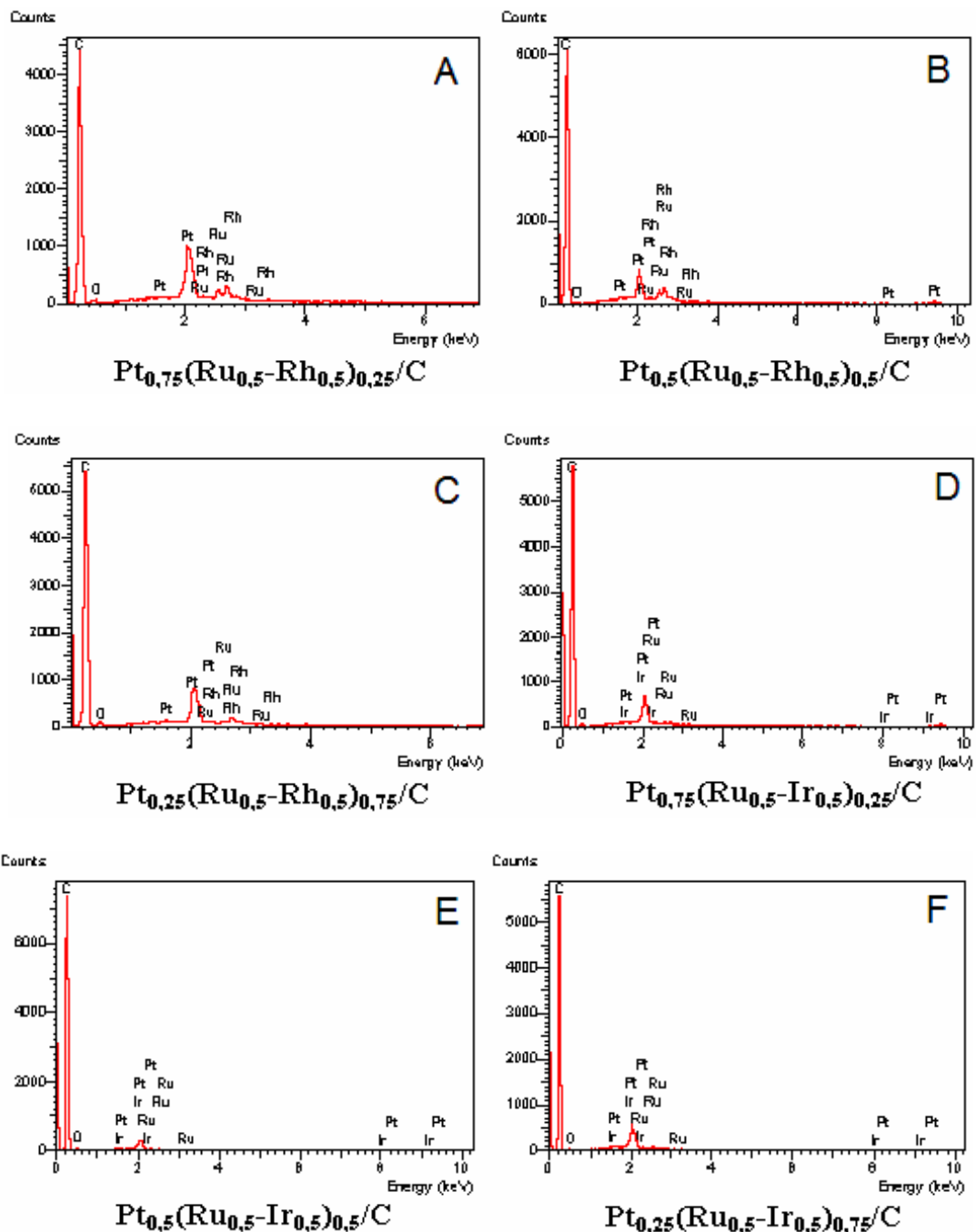


Figura 11. Análise por Energia Dispersiva de raios-X dos compósitos de pó de carbono (A) $Pt_{0.75}(Ru_{0.5}-Rh_{0.5})_{0.25}/C$ – (B) $Pt_{0.5}(Ru_{0.5}-Rh_{0.5})_{0.5}/C$ – (C) $Pt_{0.25}(Ru_{0.5}-Rh_{0.5})_{0.75}/C$ – (D) $Pt_{0.75}(Ru_{0.5}-Ir_{0.5})_{0.25}/C$ – (E) $Pt_{0.5}(Ru_{0.5}-Ir_{0.5})_{0.5}/C$ – (F) $Pt_{0.25}(Ru_{0.5}-Ir_{0.5})_{0.75}/C$.

Os resultados semi-quantitativos das análises por EDX realizadas sobre os compósitos ternários (**Figura 11**) estão apresentados na **Tabela 4**. Nessa tabela observa-se que a composição relativa média encontra-se relativamente próxima da composição esperada e que os catalisadores são nanocristalinos, com valores de dimensão de cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios-X entre 2,4 e 3,2 nm.

Tabela 4. EDX - Composições percentuais relativas dos metais presentes nos compósitos ternários e dimensões dos cristalitos obtidas a partir dos DRX, com o auxílio do programa WinFit 1.2.

Compósito	Composição Relativa (%)*	Composição Esperada (%)	Dimensão do Cristalito (nm)
<i>Pt_{0,75}-(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,25}/C (10% de Pt)</i>	74:12:14	75:12,5:12,5	2,5
<i>Pt_{0,5}-(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,5}/C (10% de Pt)</i>	58:22:20	50:25:25	2,9
<i>Pt_{0,25}-(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C (10% de Pt)</i>	25:39:36	25:37,5:37,5	2,6
<i>Pt_{0,75}-(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C (10% de Pt)</i>	73:15:12	75:12,5:12,5	3,2
<i>Pt_{0,5}-(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,5}/C (10% de Pt)</i>	51:25:24	50:25:25	3,2
<i>Pt_{0,25}-(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,75}/C (10% de Pt)</i>	26:38:36	25:37,5:37,5	2,4

*média de 4 pontos, EDX

IV.3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Com a finalidade de verificar as características eletroquímicas dos catalisadores preparados pelo método Sol-gel, foi preparado um compósito de propriedades conhecidas (Pt/C), o qual foi analisado por voltametria cíclica. Assim, a **Figura 12** apresenta o voltamograma cíclico obtido para este eletrodo no eletrólito de suporte.

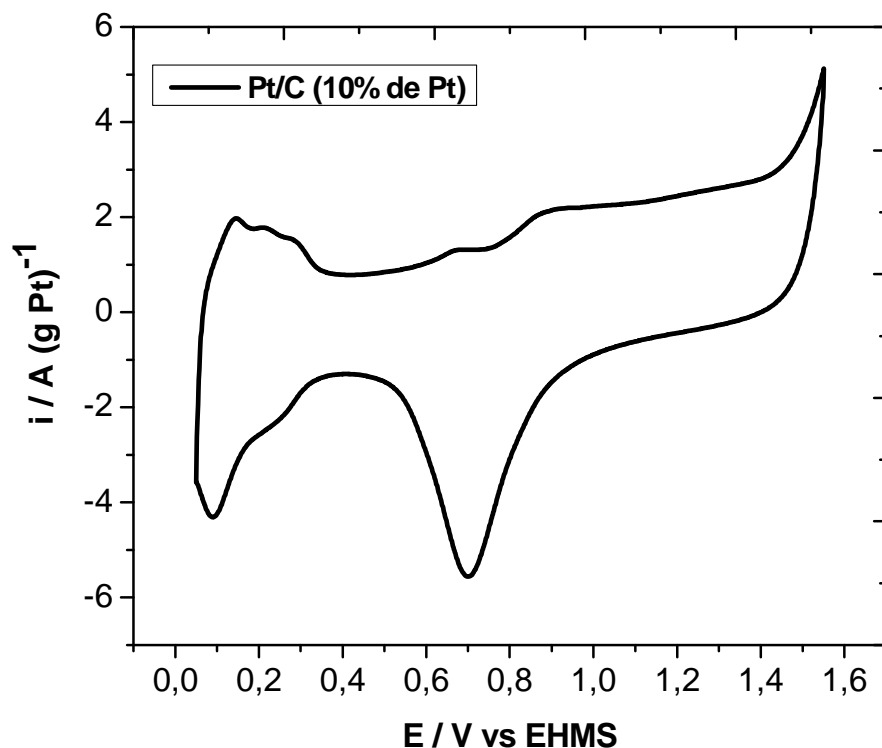


Figura 12. Voltametria cíclica (segundo ciclo) sobre um eletrodo de Pt/C (10% de Pt) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

A curva do branco realizada no eletrólito de suporte a 5 mV s^{-1} e apresentada na **Figura 12** mostra um perfil típico de um eletrodo de Pt/C. Uma boa resolução dos picos voltamétricos da platina pode ser observada mesmo com a baixa carga do metal utilizado e levando-se em conta que o experimento foi executado em eletrólito ácido, onde a presença de picos redox envolvendo espécies adsorvidas nas partículas de carbono [98] introduz algumas dificuldades para uma análise quantitativa dos voltamogramas cíclicos.

O experimento de voltametria cíclica, acima descrito, foi repetido para todos os catalisadores preparados neste trabalho, sendo utilizado o perfil voltamétrico reproduzível como um critério diagnóstico do bom funcionamento do sistema e uma indicação de que os experimentos realizados foram conduzidos sempre nas mesmas condições experimentais.

Esses resultados servem também para comparar a boa reprodutibilidade do método de preparação dos catalisadores.

Todos os compósitos foram sintetizados com carga de Pt fixa e igual a 10% em massa com relação ao carbono. A porcentagem relativa de cada metal será expressa em função da massa para cada caso.

A intenção de sintetizar diferentes materiais é a busca por um anodo eficiente, que apresente atividade catalítica satisfatória e baixos valores de corrente de reativação (o que indica menor grau de envenenamento da superfície).

IV.3.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

A **Figura 13** apresenta os voltamogramas cíclicos dos compósitos $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$, obtidos no eletrólito de suporte.

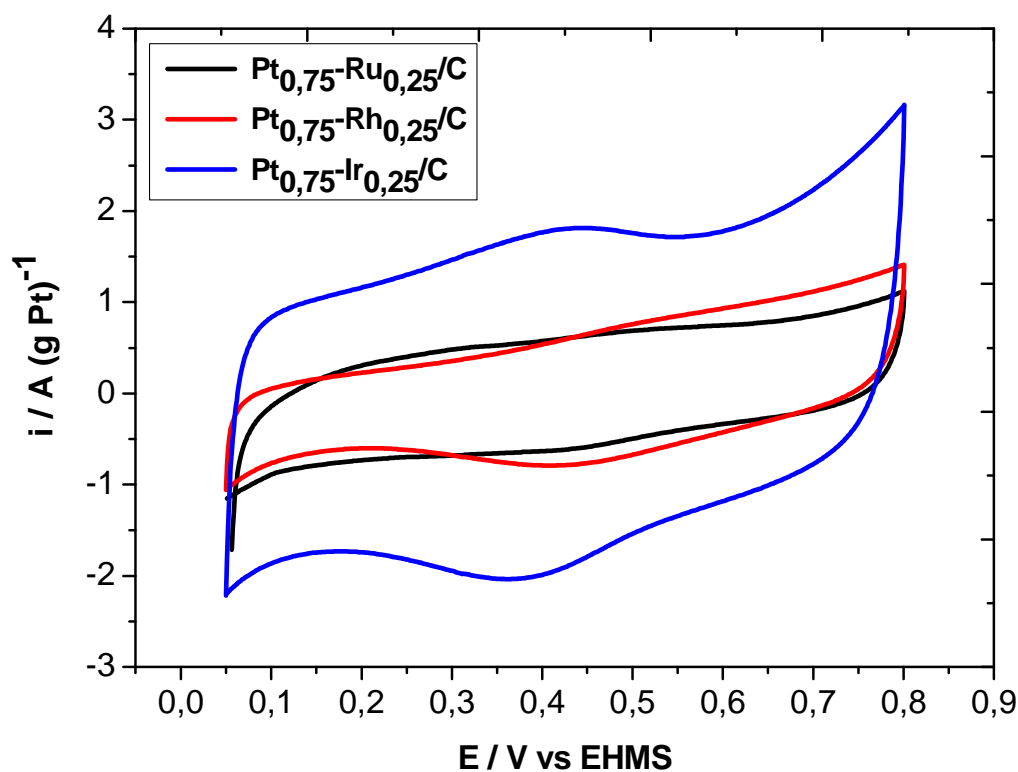


Figura 13. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) dos catalisadores binários $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$, $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$ em solução de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Os perfis voltamétricos mostram a inibição dos processos superficiais típicos do eletrodo de Pt/C devido à incorporação de Ru , Rh ou Ir . Além disso, em alguns casos, algumas características do metal secundário são observadas nos voltamogramas e o efeito do mesmo em alguns processos típicos também é notado.

No caso do eletrodo de $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$, além da inibição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio (devido à incorporação do irídio), nota-se também uma mudança nos potenciais associados à reação de desprendimento de oxigênio para valores menos positivos, pois o Ir é um catalisador mais eficiente do que a Pt para esta reação.

No perfil voltamétrico do eletrodo de $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$ observa-se picos na resposta do branco, devido à ocorrência de processos redox do Ir na faixa de potenciais entre 300 e 600 mV [99]. Por este perfil voltamétrico, nota-se também que a área do eletrodo de $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$ é maior comparada às áreas do eletrodos de $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$.

Para $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ observa-se que a redução dos óxidos superficiais ocorrem em potenciais menos positivos do que os observados para a redução dos óxidos de Pt, o que é característico da presença de Rh no depósito [100].

IV.3.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Em pesquisas realizadas recentemente no nosso grupo [99] foi mostrado que compósitos baseados em combinações de metais e óxidos metálicos contendo Pt, Ru e Ir, dispersos em pó de carbono e gerados pelo método Sol-gel, apresentam excelente atividade catalítica para as reações de oxidação de metanol e etanol em meio ácido, assim como compósitos contendo metais e óxidos metálicos de Pt, Ru e Rh [101].

Baseado nesses resultados, os catalisadores ternários preparados experimentalmente e utilizados neste trabalho foram compostos pela combinação Pt-Ru-M (onde M pode ser Rh ou Ir). A escolha de M baseia-se em resultados de cálculos teóricos que demonstraram que catalisadores compostos pela combinação dos metais indicados devem possuir a melhor atividade catalítica possível para as reações de oxidação de pequenas moléculas orgânicas [86].

A **Figura 14** apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os compósitos ternários compostos de Pt, Ru e Rh e a **Figura 15** apresenta os voltamogramas cíclicos dos catalisadores ternários compostos de Pt, Ru e Ir. Estes compósitos diferem-se entre si pela quantidade de Pt em relação à quantidade de Ru-Rh e Ru-Ir.

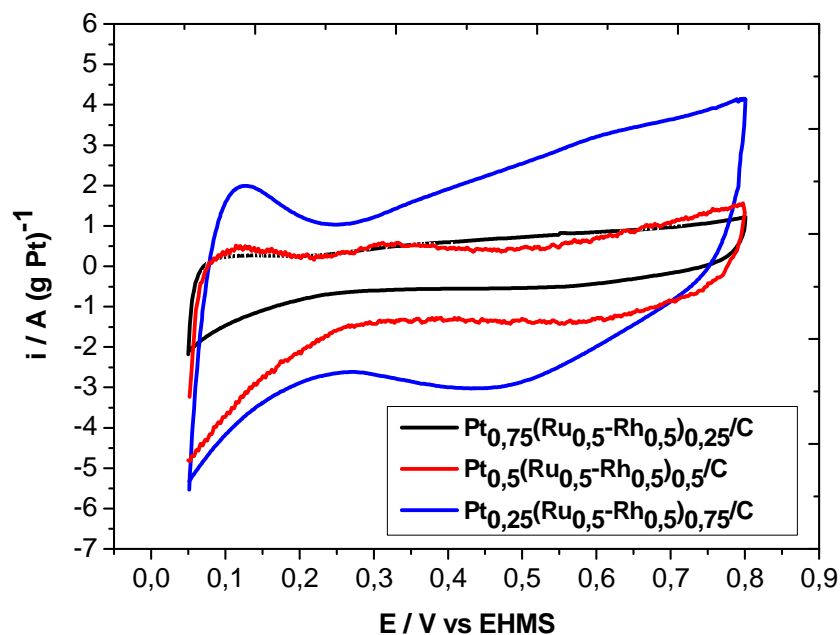


Figura 14. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) dos catalisadores ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

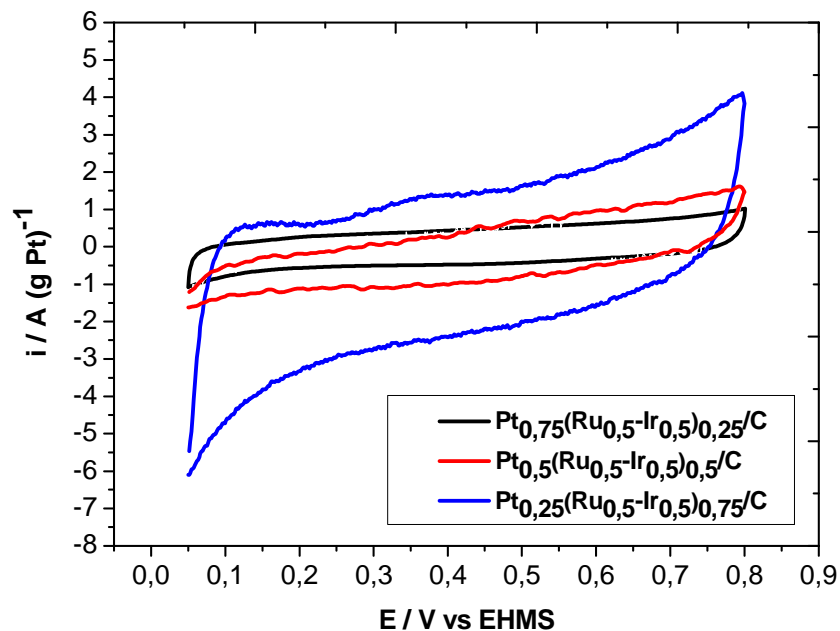


Figura 15. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) dos catalisadores ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

IV.4. OXIDAÇÃO DE ETANOL EM HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

A **Figura 16** apresenta o comportamento voltamétrico da Pt/C de origem comercial da E-TEK frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido, com o objetivo de comparar com os materiais preparados e estudados neste trabalho.

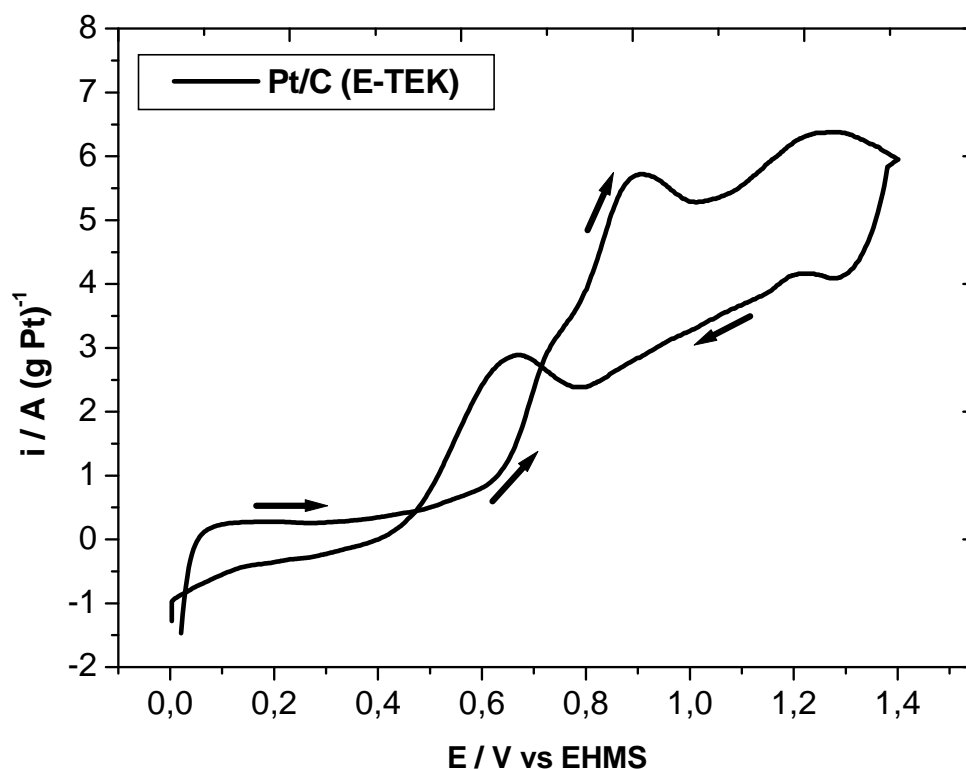


Figura 16. Voltamograma cíclico (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol no catalisador Pt/C (E-TEK) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

O início da reação de oxidação de etanol sobre o catalisador Pt/C (E-TEK) é em $0,65 \text{ V}$ (determinado a $i = 1,0 \text{ A (g Pt)}^{-1}$). Todos os valores do potencial de início das reações de oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido foram determinados a $i = 1,0 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ como no caso do eletrodo Pt/C (E-TEK) apresentado anteriormente.

As reações de oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido foram estudadas sobre os três diferentes materiais eletródicos binários a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , como pode ser observado na **Figuras 17**.

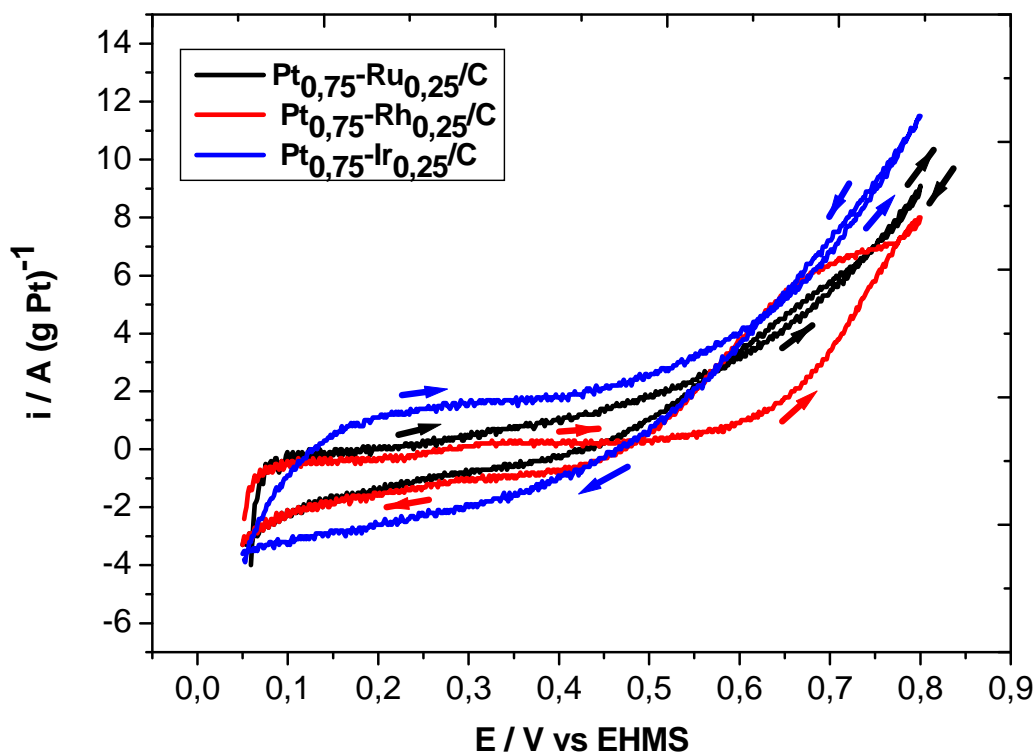


Figura 17. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol nos catalisadores binários $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

O início da reação de oxidação de etanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, preparado pelo método Sol-gel, é em $0,35 \text{ V}$. O mecanismo bifuncional [51] propõe que átomos de Ru gerem espécies OH^- em potenciais muito baixos, se comparados com átomos de Pt. Isso promove a oxidação de intermediários adsorvidos (especialmente CO), minimizando os efeitos indesejáveis do envenenamento da superfície da Pt. Além disso, o mecanismo

bifuncional que acontece na superfície de ligas Pt-Ru é bem descrito na literatura [62] e é caracterizado pela formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais que oxidam o CO_{ads} formado na superfície da Pt. Assim, os potenciais de início da reação de oxidação do etanol sobre o eletrodo modificado com Ru são deslocados para valores menores, e as correntes de reativação das voltametrias cíclicas são menores do que as observadas no catalisador contendo somente Pt. Por conseguinte, as camadas que contêm Ru mostram uma melhor resposta catalítica para estas reações do que a platina pura.

Bergamaski e colaboradores [102] estudaram a oxidação eletroquímica de etanol sobre Pt e eletrodos bimetálicos Pt-Rh, preparados por deposição potenciostática sobre um substrato de Au, através de espectroscopia de massas eletroquímica diferencial (DEMS, sigla do inglês: Differential Electrochemical Mass Spectroscopy). Estes autores reportaram que existe uma boa correlação entre a extensão da reação de dehidrogenação no começo da reação de oxidação de etanol e a produção de CO_2 em eletrodos de Pt-Rh, revelando que uma dehidrogenação mais extensiva desestabiliza a molécula de etanol na superfície do eletrodo, facilitando assim a quebra da ligação C-C.

Além disso, de Souza e colaboradores [63] estudaram a oxidação eletroquímica de etanol usando as técnicas de DEMS e de espectroscopia de infravermelho *in-situ* (FTIR, sigla do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Estes autores mostraram que quando eletrodos bimetálicos de Pt-Ru são usados, a presença do Ru não melhora a produção de CO_2 em relação ao acetaldeído, mas também foi observado que a presença de Rh em eletrodos bimetálicos Pt-Rh melhora efetivamente a produção de CO_2 . Assim, a adição de Rh claramente aumenta a atividade dos catalisadores para a ruptura da ligação C-C, fato não observado em eletrocatalisadores de Pt-Ru.

Adicionalmente, usando experimentos de DEMS, Iwasita e Pastor [103] e Silva-Chong e colaboradores [104] reportaram que metano e etano foram observados durante a posterior

redução dos adsorbatos de envenenamento produzidos na eletrooxidação de etanol e acetaldeído em eletrodos de Pt metálica. Porém, usando as mesmas condições experimentais, somente metano foi detectado sobre eletrodos de Rh metálico por Silva-Chong e colaboradores [104] e por Méndez e colaboradores [105], os quais concluíram que o Rh favorece a desprotonação e quebra da ligação C-C.

Entretanto, o potencial inicial da reação de oxidação eletroquímica de etanol no catalisador $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$ é em 0,6 V, mostrando um baixo desempenho deste catalisador para esta reação, quando comparado com o catalisador de $Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C$.

Assim como o Ru, o Ir é conhecido também por ser capaz de produzir óxidos em potenciais menos positivos do que a Pt [101]. Desta forma, o Ir também gera espécies oxigenadas a baixos potenciais sendo aparentemente menos eficiente que o Ru neste processo. Apesar disso, a adição de Ir ao catalisador contendo Pt desloca o início da reação para menores potenciais que aqueles observados para a Pt.

Assim, o início da oxidação eletroquímica de etanol sobre o catalisador $Pt_{0,75}-Ir_{0,25}/C$ aparece em 0,45 V, mostrando um melhor desempenho do catalisador comparado com o observado sobre o eletrodo $Pt_{0,75}-Rh_{0,25}/C$.

É evidente nos resultados apresentados até aqui que é possível melhorar as propriedades catalíticas da platina frente à reação de oxidação de etanol combinando-a com algum dos metais utilizados (Ru, Rh ou Ir). Entretanto, face à alta complexidade da reação de oxidação de etanol e do grande número e variedade de intermediários reacionais formados, uma combinação da Pt com dois ou mais metais pode conduzir a melhores resultados que aqueles apresentados até aqui.

Além disso, a proporção relativa de cada componente certamente deve levar a diferentes efeitos no desempenho desses catalisadores. Entretanto, a combinação de todas as variáveis na

busca do melhor resultado possível é muito complexa e bastante extensa, e deverá ser objeto de futuros trabalhos.

As **Figuras 18** e **19** mostram os voltamogramas para os catalisadores ternários compostos de Pt, Ru e Rh e Pt, Ru e Ir, respectivamente.

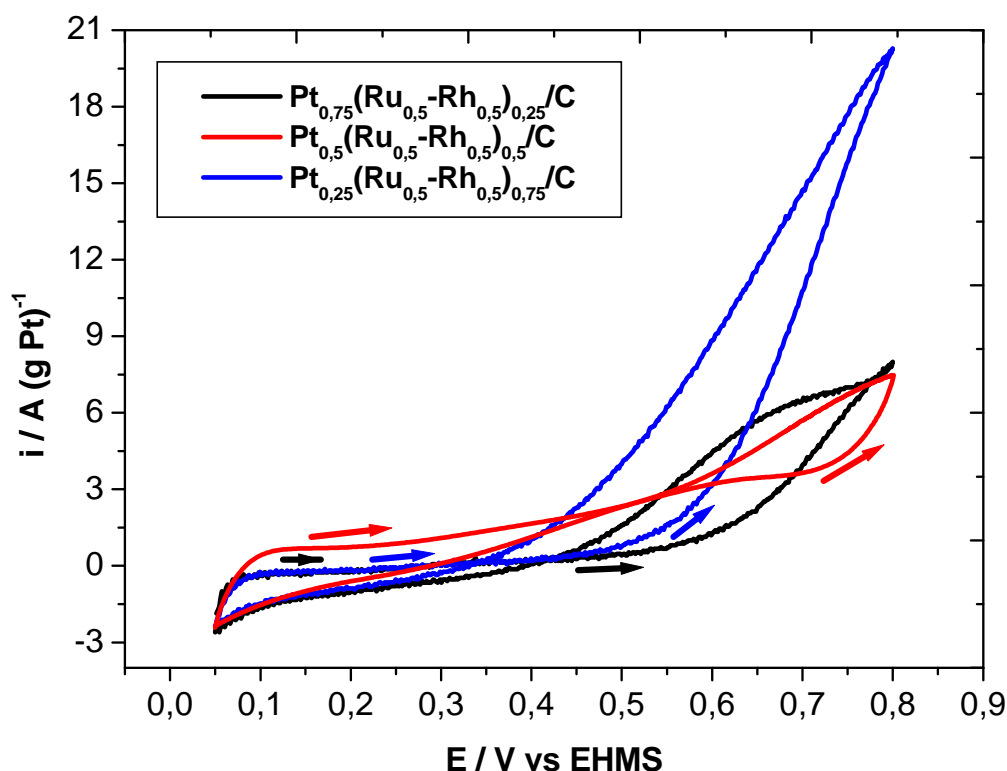


Figura 18. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol nos catalisadores ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Na **Figura 18**, o compósito $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$ apresentou o pior desempenho catalítico. Isso mostra que quanto menor a proporção de Pt em relação ao Ru e ao Rh, melhor o desempenho do catalisador, devido às propriedades do Rh discutidas anteriormente nos catalisadores binários. Já na **Figura 19**, o compósito $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$ apresentou o

melhor desempenho catalítico. Logo, quanto maior a proporção de Pt em relação ao Ru e ao Ir, melhor o desempenho do catalisador.

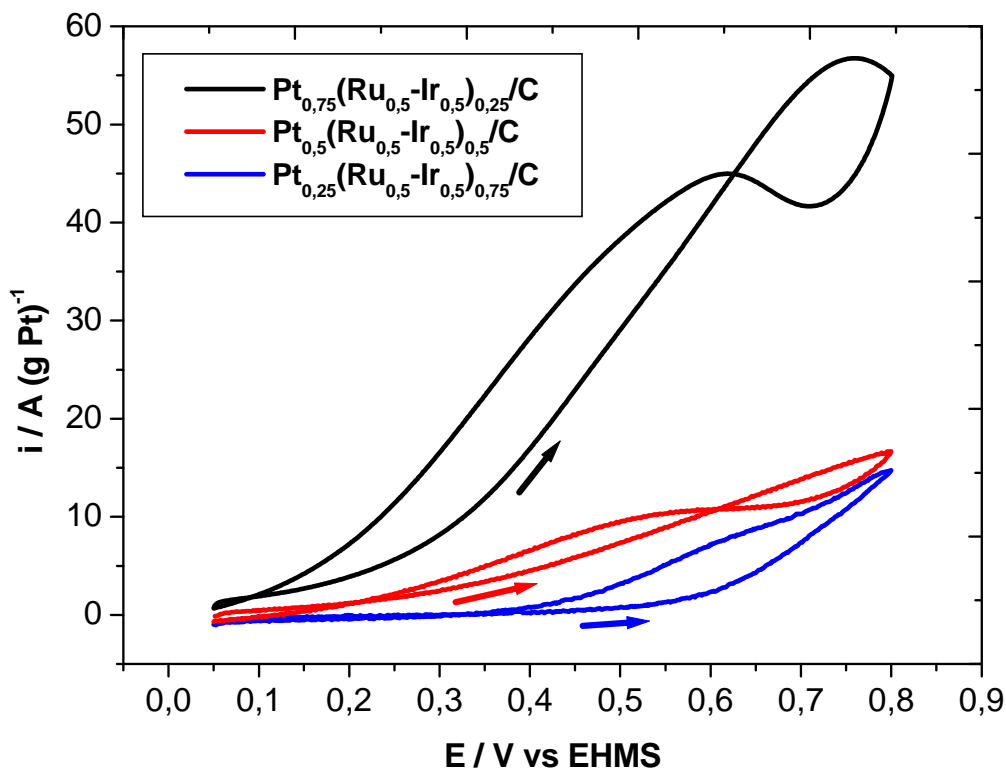


Figura 19. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para oxidação eletroquímica de etanol nos catalisadores ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Contudo, as técnicas voltamétricas fornecem resultados difíceis de analisar quantitativamente. Portanto, para a realização de um confronto mais elaborado, serão apresentadas medidas comparativas entre os catalisadores preparados neste trabalho.

IV.5. MEDIDAS COMPARATIVAS ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS

Foram realizados estudos de curvas de polarização, experimentos de eletrólise a potencial constante (0,5 V vs EHMS) para verificar a variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo ($t = 3$ horas), e resultados da variação de COT (Carbono Orgânico Total) que serão apresentados a seguir. As comparações serão feitas com uma amostra comercial de Pt/C da E-TEK.

IV.5.1. Curvas de Polarização no modo potenciostático

Para a realização de uma comparação mais clara e objetiva do desempenho catalítico dos materiais preparados experimentalmente, foram realizadas curvas de polarização à temperatura ambiente (em torno de 20°C). Este tipo de experimento possibilita uma visualização mais clara dos potenciais de início das reações de oxidação e das atividades eletroquímicas dos compósitos.

Além disso, nessas condições, a contribuição de processos capacitivos é minimizada, e apenas as correntes faradaicas são consideradas nas medidas. Exemplos claros desse fato são as curvas de polarização para a reação de oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido apresentadas na **Figura 20** para os catalisadores binários, comparados com um catalisador de Pt/C de origem comercial (E-TEK).

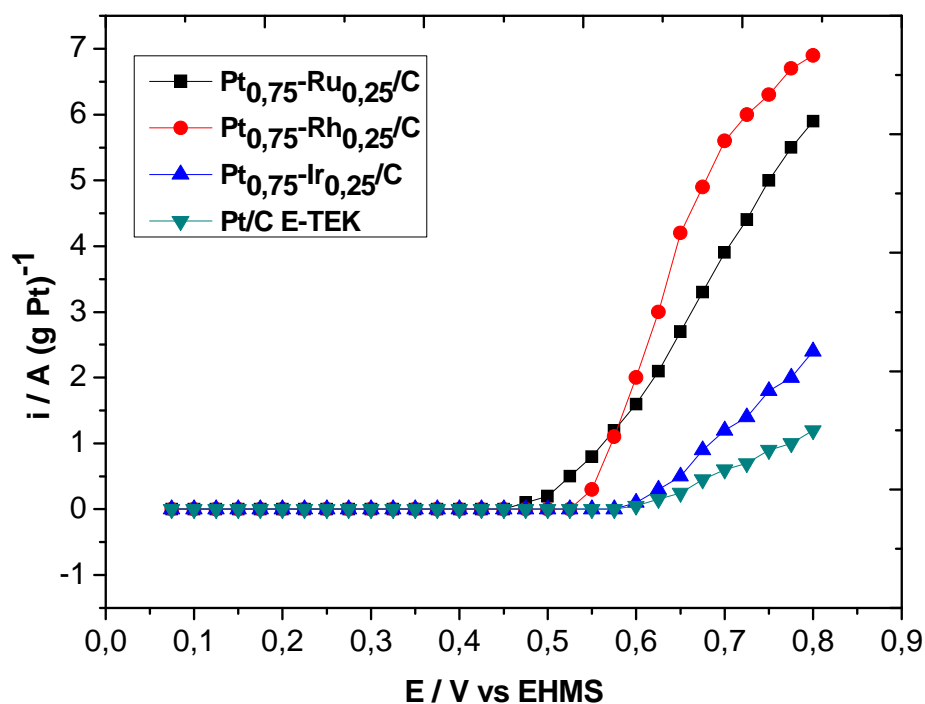


Figura 20. Curvas de Polarização para a oxidação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas em modo potenciostático para os compostos binários $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$ e Pt/C (E-TEK).

De acordo com os resultados de voltametria cíclica (**Figura 17**), o desempenho do catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$ deveria ser superior ao do catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ frente à reação de oxidação de etanol. Fica claro, porém, que parte da corrente observada na voltametria cíclica do catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$ frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido é de origem capacitiva. Nesta **Figura 20** pode-se observar que o comportamento do composto preparado com $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ apresenta uma maior eficiência para a oxidação do etanol, seguido pelo composto preparado com $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$. Em todos os casos, a atividade catalítica dos compostos binários é muito superior à de Pt/C comercial.

A **Figura 21** apresenta as curvas de polarização para a reação de oxidação de etanol em meio ácido sobre catalisadores ternários compostos por Pt-Ru-Rh , comparados com Pt/C

da E-TEK. Os resultados mostram também o efeito da variação do conteúdo de Pt nesse tipo de catalisador frente à reação de oxidação de etanol.

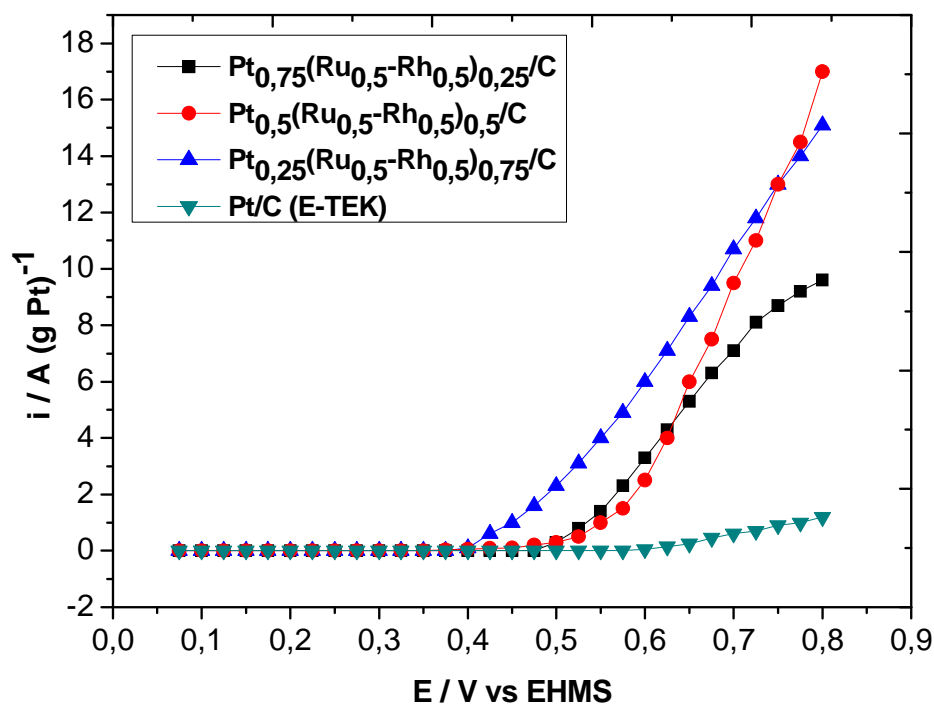


Figura 21. Curvas de Polarização para a oxidação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas em modo potenciostático para os compostos ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$ e Pt/C da E-TEK.

São muito evidentes duas características observadas na **Figura 21**. A primeira é que, independente da composição, todos os catalisadores ternários preparados com Pt, Ru e Rh possuem desempenho muito superior ao dos compostos binários e à Pt/C da E-TEK. Segundo que, no caso desses catalisadores ternários, quanto menor a proporção de Pt em relação ao Ru e ao Rh, melhor o desempenho do catalisador, verificado pelo deslocamento da curva de polarização para menores potenciais. O acentuado desempenho desses catalisadores ternários comparados ao de Pt/C é esperável e explicável, tomando-se como base as propriedades do Rh e do Ru previamente discutidas.

Por outro lado, o comportamento observado para o desempenho dos catalisadores em função do conteúdo de Pt exige uma análise mais minuciosa e elaborada. Tomando-se como base o resultado apresentado na **Figura 22** (ver discussão mais adiante) é bastante razoável assumir que o comportamento observado é certamente relacionado com o papel desempenhado pelo Rh no catalisador. Para tentar compreender o referido resultado, devemos lembrar o esquema para a reação de oxidação de etanol sobre Pt, anteriormente mencionado no Capítulo I (**Figura 4**).

Em altas concentrações de etanol, a produção de intermediários reacionais adsorvidos na Pt ocorre em conjunto com a formação de acetaldeído o qual, nessas condições, é acumulado na solução ou então é oxidado em altos potenciais a ácido acético sobre os sítios reacionais livres da Pt.

Uma das propriedades atribuídas ao Rh é a sua capacidade de quebrar a ligação C-C de moléculas de acetaldeído, as quais se adsorvem fortemente sobre a superfície do Rh e somente são adsorvidas mediante a um forte processo de hidrogenação [104]. Assim, nessas condições, devido a um maior número de sítios ativos de Pt para catalisadores com maior teor desse elemento, maior quantidade de acetaldeído deve ser produzido, o qual se dissocia e fica adsorvido sobre Rh, sendo oxidado posteriormente a maiores potenciais. Assim, dentre os catalisadores preparados compostos de Pt com Ru e Rh, o que apresentou o melhor desempenho catalítico foi $Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C$.

O mesmo tipo de estudo efetuado para os catalisadores compostos pela combinação de Pt com Ru e Rh (**Figura 21**) foi repetido para catalisadores de Pt com Ru e Ir.

A **Figura 22** apresenta as curvas de polarização para a oxidação do etanol em meio ácido sobre esses catalisadores ternários compostos por Pt-Ru-Ir, comparados com Pt/C da E-TEK.

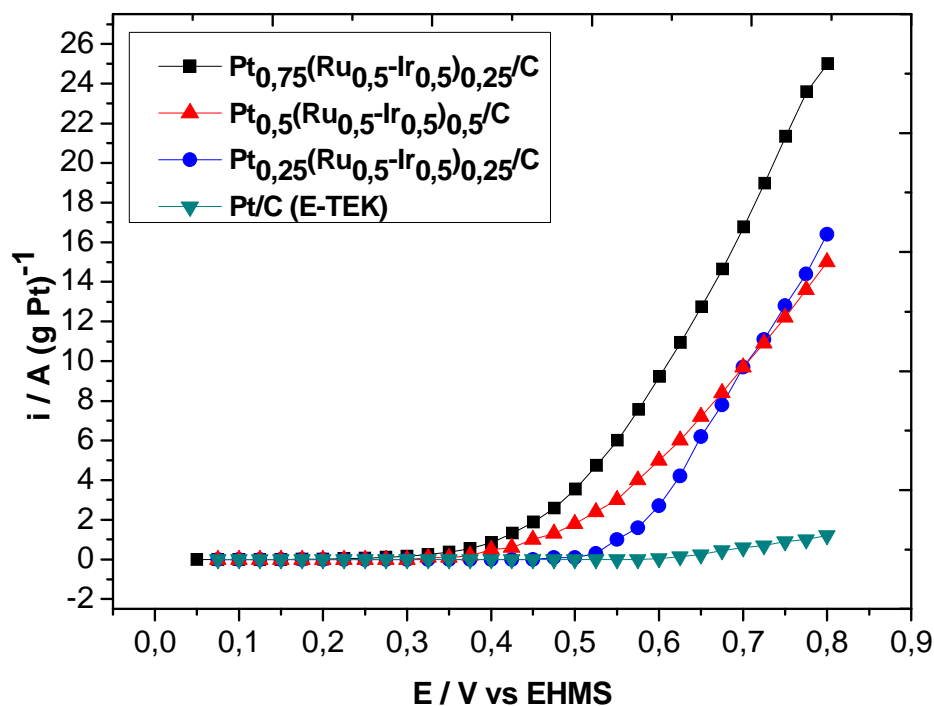


Figura 22. Curvas de Polarização para a oxidação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas em modo potenciostático para os compósitos ternários $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$ e Pt/C da E-TEK.

Ao contrário do observado na **Figura 21**, para estes tipos de compósitos um aumento na proporção de Pt provoca um deslocamento das curvas de polarização para menores valores de potencial, ou seja, uma melhora no desempenho catalítico frente à reação de oxidação de etanol.

A adição de Ir à composição desses catalisadores teve como finalidade algumas de suas propriedades químicas altamente favoráveis para o uso desse elemento como um agente ativo na oxidação de pequenas moléculas orgânicas. Conforme mencionado anteriormente, o Ir tem a capacidade de produzir óxidos superficiais a baixos potenciais [101]. Esses óxidos superficiais são altamente ativos e capazes de oxidar pequenas moléculas orgânicas como aquelas produzidas pela quebra parcial ou completa do etanol.

Entretanto, esse certamente não é o único efeito ocasionado pela adição do irídio na composição dos catalisadores estudados. Esse fato é facilmente observado analisando-se as curvas de polarização apresentadas na **Figura 23** que mostra, comparativamente, o desempenho dos melhores catalisadores estudados neste trabalho. Nota-se claramente por essa figura que os catalisadores compostos pela combinação de Pt, Ru e Ir possuem o melhor desempenho catalítico dentre todos os estudados. Assim, o papel desempenhado pelo irídio nos catalisadores estudados certamente deve estar relacionado a outros fatores que não somente aquele mencionado anteriormente (formação de óxidos ativos a baixos potenciais). Em um trabalho de Gurau e colaboradores [62] foi demonstrado que a adição de pequenas quantidades de Ir a ligas ternárias de Pt-Ru-Os provoca um aumento acentuado da atividade desse catalisador frente à reação de oxidação do metanol em meio ácido. Esse aumento na atividade da liga foi relacionado com algumas propriedades do irídio. As mais importantes são relacionadas com a capacidade do Ir fazer ligações do tipo M-C e M-O, cuja força é maior que as observadas para Pt ou Ru. Além disso, o Ir tem a capacidade de ativar a ligação C-H, desestabilizando as moléculas de etanol e facilitando sua oxidação. A extensão nos quais esses efeitos são determinantes para o aumento da atividade observado para a oxidação de etanol depende de outros estudos que serão realizados em trabalhos futuros.

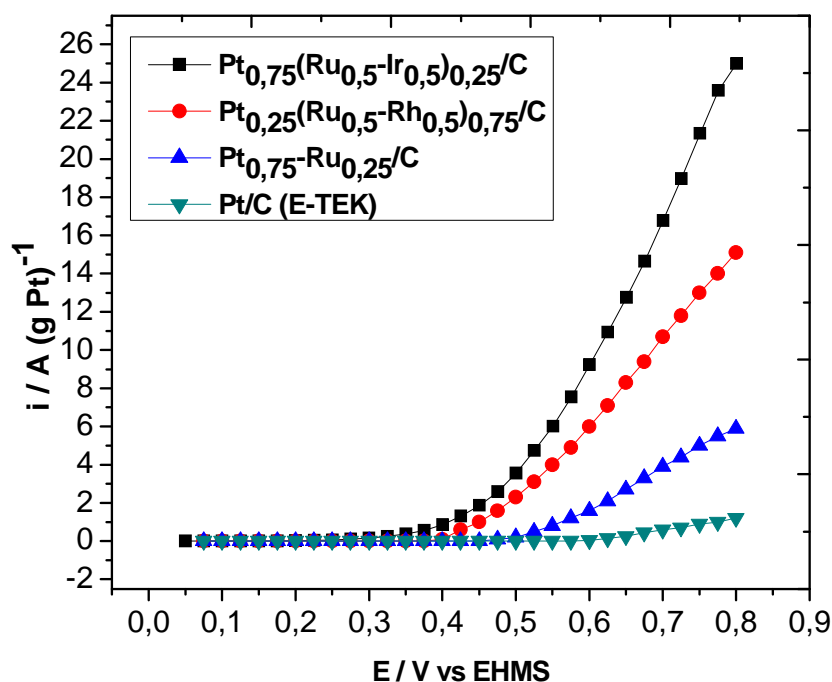


Figura 23. Comparação das Curvas de Polarização para a oxidação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas em modo potenciostático para os compostos $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ e Pt/C da E-TEK.

IV.5.2 Eletrólises a potencial constante

Uma medida muito informativa da rota na qual a reação está sendo conduzida, bem como uma indicação do grau de mineralização do etanol (oxidação completa a CO_2 e H_2O) nos diversos catalisadores estudados, é a variação de carbono orgânico total. Para isso é necessária a avaliação, durante experimentos de eletrólise a potencial constante ($0,5 \text{ V}$ vs EHMS), da variação da corrente normalizada por massa de Pt num tempo de 3 horas, sendo que em determinados intervalos de tempo, alíquotas de 1 mL de solução eram removidas e analisadas.

Nos experimentos de eletrólise a potencial constante utilizou-se a mesma célula de dois compartimentos, usada em todos os experimentos de voltametria cíclica, com solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e sem agitação.

A **Figura 24** apresenta as curvas de eletrólise (feita com agitação) a potencial constante (0,5 V vs EHMS) para os catalisadores estudados que apresentaram os melhores resultados. Como já observado em outros experimentos, a maior magnitude de corrente desenvolvida para a reação de oxidação de etanol sobre o catalisador de $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$ é uma forte indicação das melhores propriedades catalíticas desse material frente à reação de oxidação de etanol.

Esse resultado está de acordo com o que está apresentado na **Figura 25**, mostrando a grande diminuição na concentração de carbono orgânico total durante o experimento de eletrólise.

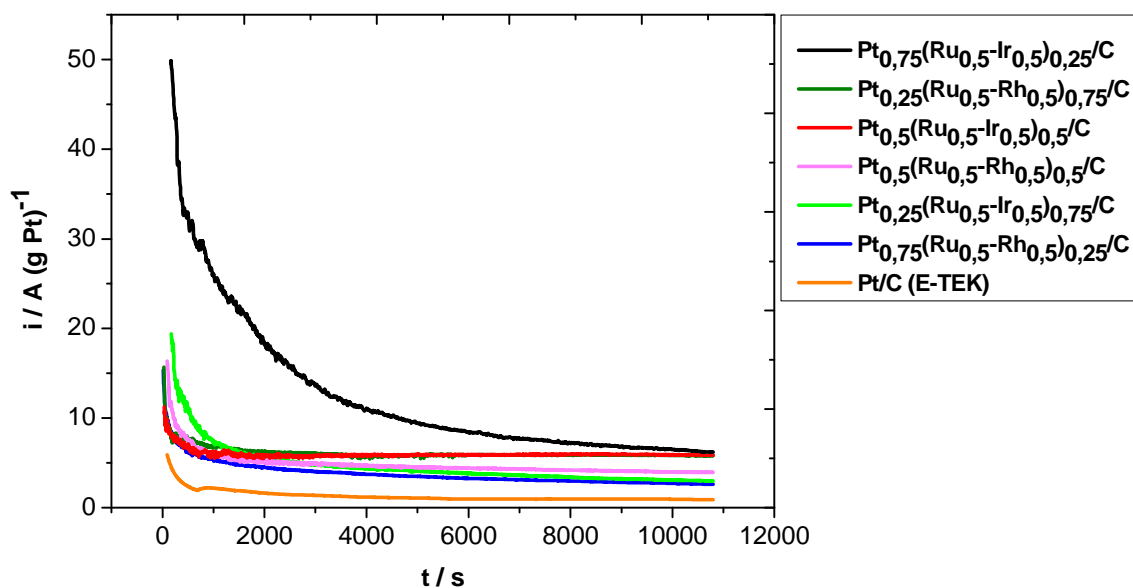


Figura 24. Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo de eletrólise a potencial constante (0,5 V vs EHMS) para a oxidação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diversos catalisadores.

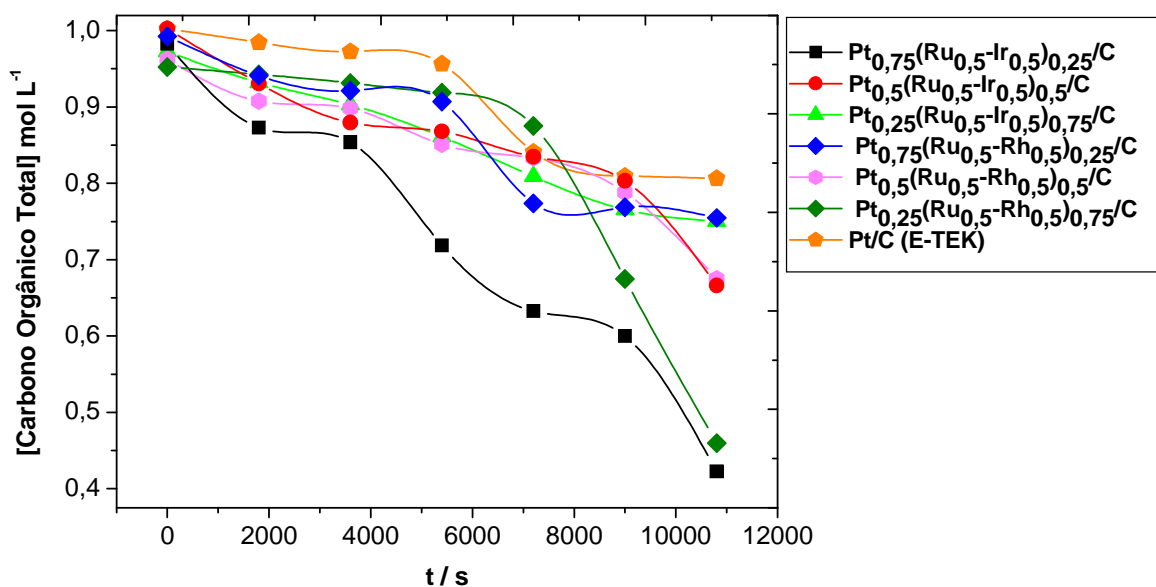


Figura 25. Variação de Carbono Orgânico Total nos catalisadores ternários comparados com Pt/C da E-TEK durante as eletrólises a potencial constante.

Por esse resultado, nas condições da eletrólise, 62% do etanol é convertido a CO₂ usando-se o catalisador Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C. Esse resultado é muito importante e indica que catalisadores de Pt com Ru e Ir são altamente promissores para o desenvolvimento de anodos eficientes de células a combustível operando diretamente com etanol.

Uma análise dos produtos formados na oxidação de etanol sobre esses catalisadores será feita em trabalhos futuros utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, sigla do inglês: High Performance Liquid Chromatography) e cromatografia gasosa (GC, sigla do inglês: Gas Chromatography).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados nos catalisadores preparados neste trabalho, concluiu-se que:

- O método Sol-gel utilizado na preparação dos catalisadores mostrou ser um procedimento experimental muito simples, altamente reprodutível e que permitiu a obtenção de materiais altamente homogêneos, compostos por partículas nanométricas. Assim, os catalisadores produzidos por este método apresentaram uma alta área eletroativa exposta, característica que é muito importante e desejada em eletrocatalise.

- A conformação do eletrodo de trabalho, preparado na forma de eletrodo de camada fina porosa, utilizada nos experimentos eletroquímicos foi altamente satisfatória por produzir eletrodos de trabalho fisicamente estáveis e altamente homogêneos e reprodutíveis.

- Nas caracterizações físicas, os resultados apresentados pelos difratogramas de raios-X para os catalisadores binários ($\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Rh}_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ir}_{0,25}/\text{C}$) mostraram que esses compósitos não apresentaram óxidos dos metais Pt, Ru, Rh ou Ir em suas composições, e os deslocamentos dos picos de difração para valores de 2θ mais positivos, especialmente nos compósitos contendo Ru e Rh, é devido à formação de ligas de Pt-Ru, Pt-Rh e Pt-Ir. No caso dos catalisadores ternários ($\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Rh}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,5}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{Ru}_{0,5}\text{-Ir}_{0,5})_{0,75}/\text{C}$), aqueles que continham alta proporção de Pt (75% e 50%), os depósitos dos metais no substrato de carbono ocorreram com formação de ligas metálicas compostas de nanopartículas dispersas. Já os compósitos que continham baixa proporção de Pt (25%) mostraram ser compostos por depósitos de ligas de Pt com os demais metais componentes, bem como desses mesmos elementos depositados de forma independente como nanopartículas dispersas na forma de metal e/ou óxidos metálicos (Ru, RuO_2 e Rh_2O_3). Os resultados apresentados pela técnica de Energia Dispersiva de raios-X mostraram que as composições relativas médias dos

compósitos foram relativamente próximas das composições nominais esperadas. A distribuição de tamanhos de partícula variou de 2,6 a 3,0 nm (compósitos binários) e 2,4 a 3,2 nm (compósitos ternários).

■ Nas caracterizações eletroquímicas, as voltametrias cíclicas mostraram inibições dos processos superficiais típicos do eletrodo de Pt/C devido à incorporação de Ru, Rh ou Ir, comparando os catalisadores de acordo com as propriedades de cada metal.

■ Na oxidação eletroquímica de etanol, utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e de medidas comparativas (curvas de polarização, eletrólise a potencial constante (0,5 V vs EHMS) e variação de carbono orgânico total) observou-se que os materiais ternários preparados neste trabalho apresentaram atividade catalítica superior a dos materiais binários e, em todos os casos, a oxidação de etanol ocorreu em valores de potencial menores que na Pt/C comercial da E-TEK, mostrando que a combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades eletrocatalíticas.

■ O catalisadores que apresentaram os melhores resultados frente à reação de oxidação eletroquímica de etanol foram $Pt_{0,75}(Ru_{0,5}-Ir_{0,5})_{0,25}/C$ e $Pt_{0,25}(Ru_{0,5}-Rh_{0,5})_{0,75}/C$. Através desses resultados, nas condições da eletrólise, $\approx 60\%$ do etanol foi convertido a $CO_2 + H_2O$, indicando que esses catalisadores são altamente promissores para o desenvolvimento de anodos eficientes para células a combustível operando diretamente com etanol.

CAPÍTULO VI
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HARTMUT, W.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [2] VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot cycles. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.
- [3] SINGHAL, S.C. Solide oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications. **Solid State Ionics**, v. 152, p. 405-410, 2002.
- [4] SHIM, J.; YOO, D.Y.; LEE, J.S. Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen-oxygen adsorption on platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 45, n. 12, p. 1943-1951, 2000.
- [5] HAUG, A.T.; WHITE, R.E.; WEIDNER, J.W.; HUANG, W. Development of a novel CO tolerant proton exchange membrane fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 7, p. A862-A867, 2002.
- [6] ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, n. 3, p. 563-573, 2003.
- [7] ANTOLINI, E. Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 34, n. 6, p. 563-576, 2004.
- [8] CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method, **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300-305, 2006.
- [9] PINHEIRO, A.L.N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Fuel Cell Seminar**, Portland, p. 63-67, 2000.
- [10] BÖNNEMANN, H.; BRINKMANN, R.; BRITZ, P.; ENDRUSCHAT, U.; MÖRTEL, R.; PAULUS, U.A.; FELDMEYER, G.J.; SCHMIDT, T.S.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. **J. New Mater. Electrochem. Syst.**, v. 3, p. 199-206, 2000.
- [11] TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Amsterdam, Elsevier, 1981. Part A, p. 366.
- [12] TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Amsterdam, Elsevier, 1981. Part B, p. 702.
- [13] TRASATTI, S.; O'GRADY, W.E. Properties and applications of RuO₂-based electrodes. **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, v. 12, p. 177-261, 1981.
- [14] CARAPUÇA, H.M.; PEREIRA, M.I.S.; COSTA, F.M.A. Effect of the preparation procedure on the surface properties of NiCo₂O₄ electrodes. **Materials Research Bulletin**, v. 25, p. 1183-1192, 1990.

- [15] TRASATTI, S. Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N.; eds. **The Electrochemistry of Novel Materials**. New York, John Wiley & Sons, 1994, p. 207-295.
- [16] SALIMI, A.; KAMALEDDIN, A.; KAYATIYAN, G.R. Preparation and electrocatalytic properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step Sol-gel technique: improvement of the catalytic activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 413-422, 2004.
- [17] TRINCHI, A.; LI, Y.X.; WLODARSKI, W.; KACILIUS, S.; PANDOLFI, L.; RUSSO, S.P.; DUPLESSIS, J.; VITICOLI, S. Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing. **Sensors and Actuators A**, v. 108, p. 263-271, 2003.
- [18] VILLULLAS, H.M.; MATTOS-COSTA, F.I.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3909-3916, 2004.
- [19] DI, J.; BI, S.; ZHANG, F. Electrochemical determination of maltol in beverages with glassy carbon electrode and its silica sol-gel modified electrode. **Talanta**, v. 63, p. 265-272, 2004.
- [20] CHEN, S.; SUN, Z.; SHI, K.; WANG, S.; MENG, J.; LIU, Q.; HAN, Z. Preparation and crystalline qualities of SrTiO₃ and CeO₂ buffer layers fabricated on Ni substrates via a sol-gel method for YBCO coated conductors. **Physica C: Superconductivity**, v. 412-414, p. 871-876, 2004.
- [21] FALLET, M.; MAHDJOUR, H.; GAUTIER, B.; BAUER, J.B. Electrochemical behavior of ceramic sol-gel coatings on mild steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293, p. 527-533, 2001.
- [22] AEGERTER, M.A.; PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AL-DAHOUDI, N. Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. **Optical Materials**, v. 26, p. 155-162, 2004.
- [23] SUFFREDINI, H.B.; CERNE, J.L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 415-423, 2000.
- [24] GALLARDO, J.; DURAN, A.; GARCIA, I.; CELIS, J.P.; ARENAS, M.A.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-Brased Sol-gel coatings, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 27, p. 175-183, 2003.
- [25] ATIK, M.; NETO, P.D.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel thin films for corrosion protection, **Ceramics International**, v. 21, n. 6, p. 403-406, 1995.

- [26] DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel ZrO₂ Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 1, p. 177-184, 1994.
- [27] DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 2, p. 529-534, 1994.
- [28] ATIK, M.; DE LIMA NETO, P.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; ZARZYCKI, J. Protection of 316L Stainless Steel Against Corrosion by SiO₂ Coatings, **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1081-1085, 1994.
- [29] ATIK, M.; DE LIMA NETO, P.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-Gel TiO₂- SiO₂ Films as Protective Coatings Against Corrosion of 316L Stainless Steel in H₂SO₄ Solutions, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 142-148, 1995.
- [30] DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A.; ROCHA-FILHO, R.C. Electrochemical Studies of the Corrosion of 316L Stainless Steel Coated with Sol-Gel ZrO₂ Films, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.6, p.33-37, 1995.
- [31] PERDOMO, L. F.; DE LIMA NETO, P.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-Gel Deposition of ZrO₂ Films in Air and in Oxygen-free Atmospheres for Chemical Protection of 304 Stainless Steel. A Comparative Corrosion Study, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 15, p. 87-91, 1999.
- [32] SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Some Properties of Protective Sol-Gel Glass Coatings on Sintered Stainless Steels, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 159-163, 2000.
- [33] SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Electrochemical Characterization of Sol-Gel Protective ZrO₂ Coatings on Sintered Stainless Steel, **Key Engineering Materials**, v. 189-190, p. 358-362, 2001.
- [34] MATTOS-COSTA, F.I.; DE LIMA NETO, P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium, **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 1998.
- [35] CAIRES, M.I.; **Obtenção por sol-gel e caracterização de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com oxidação direta de metanol**, São Carlos, 2001, 154 p, Tese (Doutorado no Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [36] OLIVEIRA-NETO, A.; FRANCO, E.G.; ARICÒ, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R.; Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.2987-2992, 2003.

- [37] SARMA, L.S.; LIN, T.D.; TSAI, Y.W.; CHEN, J.M.; HWANG, B.J.; Carbon-supported Pt–Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.139, p.44-54, 2005.
- [38] OPALLO, M.; SACZEK-MAJ, M.; SHUL, G.; HAYMAN, C.M.; PAGE, P.C.B.; MARKEN, F. Microphase voltammetry of diluted and undiluted redox liquids deposited on sol–gel ceramic carbon electrodes. **Electrochimica Acta**, v.50, 2005. No prelo.
- [39] JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3891-3900, 2004.
- [40] ZHOU, W.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.; XIN, Q.; DOURVATZIDES, S.; GOULA, M.; TSIAKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, p. 16-22, 2004.
- [41] LAMY, C.; RUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; CONTANCEAU, 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.
- [42] XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt–Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 385-392, 2005.
- [43] CHOI, J.H.; PARK, K.W.; PARK, I.S.; NAM, W.H.; SUNG, Y.E. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 783-786, 2004.
- [44] LEE, K.; NAM, J.H.; LEE, J.H.; CHO, S.M.; JUNG, C.H.; CHOI, H.G.; CHANG, Y.Y.; KWON, Y.U.; NAM, J.D. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 113-118, 2005.
- [45] HEINZEL, A.; BARRAGAN, V.M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70-74, 1999.
- [46] GUPTA, S.S.; MAHAPATRA, S.S.; DATTA, J. A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 169-174, 2004.
- [47] WANG, M.Y.; CHEN, J.H.; FAN, Z.; TANG, H.; DENG, G.H.; HE, D.L.; KUANG, Y.F. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes. **Carbon**, v. 42, p. 3251-3272, 2004.
- [48] PEREIRA, M.G.; JIMÉNEZ, M.D.; ELIZALDE, M.P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-VANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3917-3925, 2004.

- [49] SEILER, T.; SAVINOVA, E.R.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3927-3936, 2004.
- [50] BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects for methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.
- [51] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.
- [52] KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1-2, p. 307-314, 1994.
- [53] TONG, Y. Y.; KIM, H.S.; BABU, P.K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.468-473, 2002.
- [54] ROLISON, D.R.; HAGANS, P.L.; SWIDER-LYONS, K.E.; LONG, J.W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: The importance of mixed electron/proton conductivity, **Langmuir**, v.15, n.3, p.774-779, 1999.
- [55] LONG, J.W.; STROUD, R.M.; SWIDER-LYONS, K.E.; ROLISON, D.R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation - Avoid PtRu bimetallic alloys!, **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.42, p.9772-9776, 2000.
- [56] DMOWSKI, W.; EGAMI, T.; SWIDER-LYONS, K.E.; LOVE, C.T.; ROLISON, D.R. Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n.49, p. 12677-12683, 2002.
- [57] SANTOS, M.C.; COGO, L.; TANIMOTO, S.T.; BULHÕES, L.O.S. A nanogravimetric investigation of the charging processes on Ruthenium oxide Thin films and Their Effect on Methanol Oxidation. **Applied Surface Science**, 2006, no prelo.
- [58] PROFETI, L.P.R.; SIMÕES, F.C.; OLIVI, P.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC, **Journal of Power Sources**, 2005, no prelo.
- [59] WANG, J.; WASMUS, S.; SAVINELL, R.F. Evaluation of Ethanol, 1-propanol and 2-propanol in a direct oxidation polymer electrolyte fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 4218-4224, 1995.
- [60] HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LEZNA, R.O. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 407-415, 1994.
- [61] 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, 2004.

[62] GURAU, B.R.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation, **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.49, p. 9997-10003, 1998.

[63] DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, 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, n. 38, p. 9825-9830, 2002.

[64] GHENCIU, A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Curr. Opin. Sol. St. Mat. Sci.**, v.6, n.5, p. 389-399, 2002.

[65] DHAR, H.P.; GHRISTNER, L.G.; KUSH, A.K. Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of a fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 134, n. 12, p. 3021-3026, 1987.

[66] STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cells technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.

[67] MURTHY, M.; ESAYIAN, M.; HOBSON, A.; MACKENZIE, S.; LEE, W.; VZN ZEE, J.W. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 10, p. A1141-A1147, 2001.

[68] CHALK, S.G.; MILLER, J.F., WAGNER, F.W. Challenges for fuel cells in transport applications. **J. Power Sources**, v. 86, n. 1-2, p. 40-51, 2000.

[69] FARRAUTO, R.J. The generation of hydrogen for the solid polymer membrane fuel cell. **C. R. Chim.**, v. 3, n.7, p. 573-575, 2000.

[70] ZHDANOV, V.P.; KASEMO, B. Simulation of CO electrooxidation on nm-sized supported Pt particles: stripping voltammetry. **Chem. Phys. Lett.**, v. 376, n. 1-2, p. 220-225, 2003.

[71] POZIO, A.; GIORGI, L.; BRACHINI, C.; GIORGI, R.; TURTU, S. H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts. **J. Appl. Electrochem.**, v. 31, n. 3, p. 325-334, 2001.

[72] LIN, W.F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru, and Pt-Ru alloy. An in situ FTIR study. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n.16, p. 3250-3257, 1999.

[73] CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton Exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.

- [74] GÖTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochim. Acta**, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998.
- [75] GE, Q.; DESAI, S.; NEUROCK, M.; KOURTAKIS, K. CO adsorption on Pt-Ru surface alloys and on the surface of Pt-Ru bulk alloy. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 39, p. 9533-9536, 2001.
- [76] LIU, R.X.; IDDIR, H.; FAN, Q.B.; HOU, G.Y.; BO, A.L.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; SUNG, Y.E.; KIM, H.; THOMAS, S.; WIECKOWSKI, A. Potential-dependent infrared absorption spectroscopy of adsorbed CO and X-ray photoelectron spectroscopy of arc-melted single-phase Pt, Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Ru-Os, and Ru electrodes. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n.15, p. 3518-3531, 2000.
- [77] IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.M.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p. 306-314, 2001.
- [78] LUNA, A.M.C.; CAMARA, G.A.; PAGANIN, V.A. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 2, n. 4, p. 222-225, 2000.
- [79] GRGUR, B.N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. ROSS, P.N. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ bulk alloy electrode. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 20, p. 3910-3913, 1997.
- [80] GRGUR, B.N.; MARKOVIC, N.; ROSS, P.N. Electrooxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, n. 14, p. 2494-2501, 1998.
- [81] IOROI, T.; YASUDA, K.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; MIYAZAKI, Y. Enhanced CO-tolerance of carbon-supported platinum and molybdenum oxide anode catalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 9, p. A-1225-A1230, 2003.
- [82] MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; TICIANELLI, E.A., MCBREEN, J.; GRGUR, B.N.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N.; GIALLOMBARDO, J.R.; DE CASTRO, E.S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 2, n.1, p.12-15, 1999.
- [83] BALL, S.; HODGKINSON, A.; HOOGERS, G.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; WONG, B. The proton exchange membrane fuel cell performance of a carbon supported PtMo catalyst operating on reformat. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v.5, n. 2, p. A31-A34, 2002.
- [84] SANTIAGO, E.I.; TICIANELLI, E.A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 2, p. 159-165, 2005.

- [85] SANTIAGO, E.I; GIZ, M.J.; TICIANELLI, E.A. Studies of carbon monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, n. 9, p. 607-613, 2003.
- [86] CHISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H.I.; NORSKOV, J.K.; Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. **J. Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 123-131, 2001.
- [87] MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochim. Acta**, v. 47, n. 19, p. 3219-3231, 2002.
- [88] SPRINGER, T.; ZAWODZINSKI, T.; GOTTESFELD, S. Modeling of polymer electrolyte fuel cell performance with reformat feed streams: effects of low levels of CO. In: Meeting of Electrochemical Society 97-17, 191, 1997, Montreal. **Proceedings...** Quebec Canada: The Electrochemical Society, 1997, p. 15-24.
- [89] McBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.
- [90] McBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of carbon-supported Pt and Pt alloy nanoparticles. In: WIECKOWSKI, A. (Ed.). **Interfacial Electrochemistry: theory, experimental, and application.** New York: Marcel Dekker, 1999, v. 1, p. 895-914.
- [91] CAMARA, G.A.; GIZ, M.J.; PAGANIN, V.A., TICIANELLI, E.A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, n. 1-2, p. 21-29, 2002.
- [92] OETJEN, H.F.; SCHMIDT, V.M.; STIMMING, U.; TRILA, F. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, n. 12, p. 3838-3842, 1996.
- [93] CARRETTE, L.P.L.; FRIEDRICH, K.A.; HUBER, M.; STIMMING, U. Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p.320-324, 2001.
- [94] GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J. A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 10, p. 2651-2652, 1988.
- [95] URIBE, F.A.; VALERIO, J.A.; GARZON, F.H.; ZAWODZINSKI, T.A. PEMFC reconfigured anodes for enhancing CO tolerance with air bleed. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 7, n. 10, p. A376-A379, 2004.
- [96] ADCOCK, P.A.; PACHECO, S.V.; NORMAN, K.M.; URIBE, F.A. Transition metal oxides as reconfigure fuel cell anode catalysts for improved CO tolerance: polarization data. **J. Electrochem. Soc.**, vol.152, n. 2, p. A459-A466, 2005.
- [97] TANAKA, A.A., FIERRO, C., SCHERSON D. AND YEAGER E.B., **J. Phys. Chem. B.**, v. 91, p. 3799, 1987.

- [98] TICIANELLI, E.A.; BEERY, J.G.; SRINIVASAN, S. Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel-cells with low platinum loading on morphological-characteristics of the electrodes. **J. Applied Electrochem.**, v. 21, n. 6, p. 597-605, 1991.
- [99] SUFFREDINI, H.B.; **Eletrodos de diamante modificados direta ou indiretamente com óxidos metálicos pela técnica Sol-gel para a oxidação de metanol e etanol.** São Carlos, 2005. 121p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2005.
- [100] OLIVEIRA, R.T.S.; SANTOS, M.C.; MARCUSSI, B.G.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S.; PEREIRA, E.C. The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.575, n.2, p.177-182, 2005.
- [101] BANDA, G.R.S.; **Estudos da eletroquímica do diamante dopado com boro e da sua superfície modificada com catalisadores para a oxidação de metanol e etanol.** São Carlos, 2006. 113p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [102] BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E.; NART, F.C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation, **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 87-92, 2003.
- [103] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, **Electrochimica Acta**, v.39, n.4, p.531-537, 1994.
- [104] SILVA-CHONG, J.A.; MÉNDEZ, E.; ARÉVALO, M.C.; RODRÍGUEZ, J.L.; PASTOR, E. Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acidic media. A DEMS study, **Electrochimica Acta**, v.47, n.9, p.1441-1449, 2002.
- [105] MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J.L.; ARÉVALO, C.; PASTOR, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media, **Langmuir**, v.18, n.3, p. 763-772, 2002.
- [106] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2002.** Londres: IEA, 2002. 530 p.
- [107] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil.** Brasília: ANEEL, 2002. 153 p.
- [108] BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2003. 168 p.
- [109] BRASÍLIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Dados do setor sucroalcooleiro.** Brasília: Secretaria de Produção e Comercialização, 2005. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/ESTATISTICAS/PRODUCAO/PRODUCAO_US_PT_B_1.PDF>. Acesso em: 6 jun. 2005.
- [110] BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2004. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/frontSide/site/view.do?viewPublicationId=1589&viewPublicationTypeId=9&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3Fquery%3Dben%2B2003>>. Acesso em: 20 jan. 2005.

[111] BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Balço Energético Nacional**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2005. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/frontSide/site/view.do?viewPublicationId=4060&viewPublicationTypeId=9&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3FpreviousQuery%3Dben%2B2004%26pageNum%3D2>>. Acesso em: 13 jun. 2005.

[112] SZKLO, A.S.; OLIVEIRA, R.G. Incertezas e riscos da reforma do setor elétrico. **Ciência Hoje**, v. 28, n. 168, p. 24-31, 2001.

[113] BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Banco de Informações de Geração**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/15.htm>>. Acesso em: 8 set. 2005.

[114] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2004**. Londres: IEA, 2004. 550 p.

[115] SZKLO, A.S.; MATHIAS, M.; OLIVEIRA, R.G. A polifonia da reforma do setor energético. **Ciência Hoje**, v. 33, n. 197, p. 18-26, 2003.

[116] SILVA, E.P. **Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio**. Campinas: UNICAMP, 1991. 204 p.

[117] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.

[118] HOOGERS, G. Portable Applications, In: HOOGERS, G. (Ed.). **Fuel Cell Technology Handbook**. New York: CRC, 2003. v. 1, p. 1-13.

[119] BRASÍLIA. Ministério da Ciência e Tecnologia, 2004. Disponível em: <http://agenciact.mct.gov.br/index.php?action=/content/view&cod_objeto=2010>. Acesso em: 17 nov. 2004.

[120] BRASÍLIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agronegócio Brasileiro: Uma Oportunidade de Investimentos**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,968707&_dad=portal&_schema=PORTAL>. Acesso em: 21 set. 2006.

ANEXO

a) ANÁLISE DO PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL

A energia, nas suas mais diversas formas, é indispensável à sobrevivência da espécie humana. E mais do que sobreviver, o homem procurou evoluir, descobrindo fontes e formas alternativas de adaptação ao ambiente em que vive e de atendimento às suas necessidades. Desde o início da civilização humana, os processos de obtenção e utilização de energia pelo homem vêm se transformando.

No começo, era a própria força gerada pelos músculos dos indivíduos. Depois, a domesticação de animais, as rodas d'água e moinhos de vento. Mas nada pode ser comparado ao grande salto tecnológico iniciado na Revolução Industrial, quando o homem começou a utilizar o vapor como fonte de energia mecânica. Daí em diante, não pararam de surgir novas alternativas para suprir a crescente demanda de energia: as grandes hidrelétricas, o advento do petróleo, a fissão nuclear, a biomassa, etc.

A demanda global de energia está projetada para ter um crescimento de 1,7% ao ano no período de 2000-2030, alcançando 15,3 bilhões de toneladas equivalente de petróleo (**Tabela 5**). O petróleo, mesmo com uma discreta queda de 38% para 37% (**Figura 26**), terá uma projeção de crescimento anual de 1,6% permanecendo como o principal combustível para a geração de energia. A demanda por gás natural crescerá mais rapidamente que qualquer outro combustível, saltando de 23% em 2000 para 28% em 2030 e, com um crescimento anual de 2,4% ao ano, o gás natural ocupará o segundo lugar como principal vetor energético antes mesmo de 2010 [106].

Tabela 5. Demanda de Energia Primária Mundial (Mtep) [106].

	1971	2000	2010	2030	Crescimento anual 2000-2030 (%)
Carvão	1449	2355	2702	3606	1,4
Petróleo	2450	3604	4272	5769	1,6
Gás	895	2085	2794	4203	2,4
Nuclear	29	674	753	703	0,1
Hidro	104	228	274	366	1,6
Renováveis	73	233	336	618	3,3
TPES*	4999	9179	11132	15267	1,7

A participação do carvão na demanda, como visto na **Tabela 5**, está projetada para ter um crescimento de 1,4% ao ano, entretanto sua porção na demanda mundial cairá de 26% em 2000 para 24% em 2030 (**Figura 26**). O papel da energia nuclear declinará no período considerado (2000-2030) devido a restrições impostas na construção de novos reatores, bem como na manutenção dos já existentes [106].

As hidrelétricas são e serão, por muito tempo, a maior fonte de produção de eletricidade, mas sua importância no cenário mundial está diminuindo. A produção mundial de energia a partir das hidrelétricas crescerá vagarosamente a uma taxa média de 1,6% ao ano até 2030 e a sua parcela na geração global de eletricidade cairá de 17% para 14% como pode ser verificado na **Figura 26** [106].

TPES, do inglês *Total Primary Energy Supply* e é evidentemente a demanda de energia primária total.

Com base nos dados da **Tabela 5**, verifica-se que as fontes de energias renováveis (geotérmica, solar, vento e biomassa) terão um crescimento muito expressivo, cerca de 3,3% ao ano no período considerado. Mesmo diante deste crescimento estas fontes de energia ainda não ocuparão uma porção considerável na demanda global de energia em 2030, conforme demonstrado na **Figura 26**; a participação deste tipo de energético foi de aproximadamente 2% em 2000 e em 2030 não passará de 5% [106].

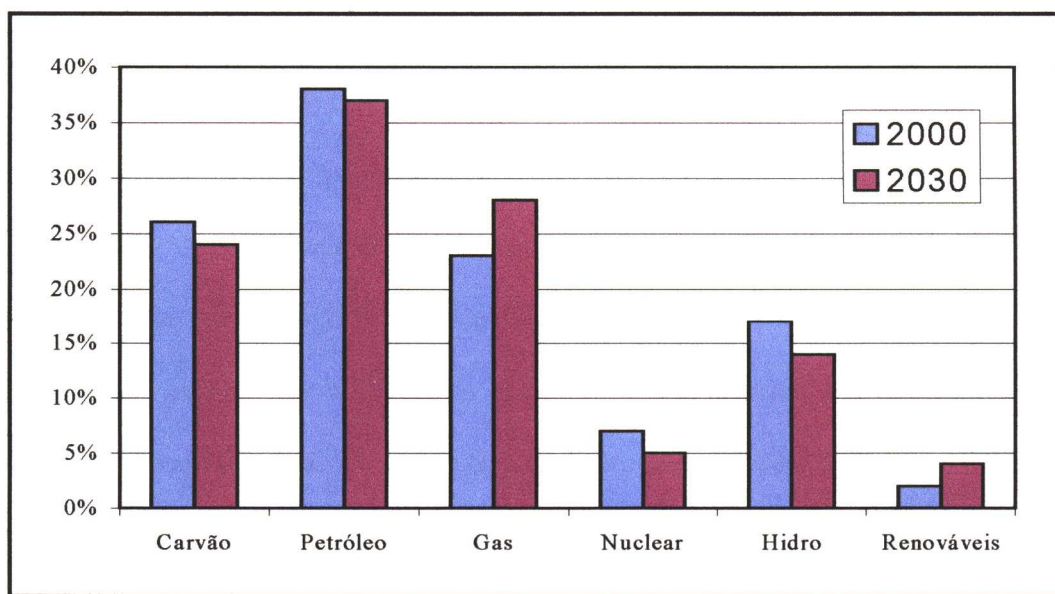


Figura 26. Evolução das diferentes fontes de energia na demanda mundial.

O uso final da energia por setores (indústria, transporte, residencial, serviços, agricultura, etc) está projetado pra crescer 1,7% ao ano no período de 2000-2030 – a mesma taxa da demanda primária de energia. Dentre todos os usos finais de energia, a eletricidade está projetada para ter o maior crescimento, cerca de 2,4% ao ano no período considerado (2000-2030). O consumo de eletricidade dobrará neste período e sua porção no consumo final de energia aumentará de 18% para 22%. Este aumento considerável no setor de eletricidade permitirá que a energia chegue aos mais recônditos lugares do planeta, permitindo a

transformação de regiões desocupadas ou pouco desenvolvidas em pólos industriais e grandes centros urbanos [107].

Apesar dos diversos avanços tecnológicos, novas formas de exploração de energia precisarão ser desenvolvidas para atender a crescente demanda, visto que ainda hoje cerca de um terço da população mundial ainda não tem acesso a esse recurso e uma parcela considerável é atendida de forma muito precária.

b) ANÁLISE DO PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO

No panorama nacional, a situação é menos crítica, mas ainda muito preocupante. Apesar da grande extensão territorial do país e da abundância de recursos hídricos, há uma enorme diversidade regional e forte concentração de pessoas e atividades econômicas em certas regiões, o que traz sérios problemas de suprimento energético.

A energia que movimenta a indústria, o transporte, o comércio e demais setores econômicos do país, no Balanço Energético Nacional, recebe a denominação de Consumo Final [108]. Esta energia para chegar ao local de consumo é transportada por gasodutos, linhas de transmissão, rodovias, ferrovias, etc, processos que introduzem perdas de energia. De outro lado, a energia extraída da natureza não se encontra nas formas mais adequadas para os usos finais, necessitando na maioria dos casos, de passar por processos de transformação (refinarias que transformam o petróleo em óleo diesel ou gasolina, usinas hidrelétricas que aproveitam a energia mecânica da água para produção de energia elétrica, carvoarias que transformam a lenha em carvão vegetal, entre outros), processos estes que também introduzem perdas de energia. No Balanço Energético Nacional, a soma do consumo final de energia, das perdas nos processos de transformação, armazenagem e distribuição, recebem a denominação de Oferta Interna de Energia – OIE [108]. Na **Figura 27** está representada a

evolução destas duas variáveis no período de 1970 a 2002 em Mtep* (tonelada equivalente de petróleo).

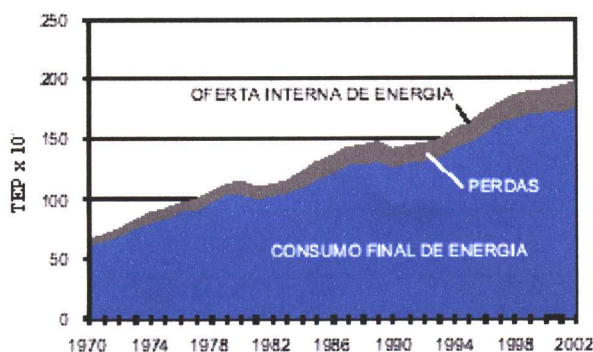


Figura 27. Evolução do consumo final de energia frente à oferta interna de energia [108].

A OIE, em 2002, foi de 198 Mtep, montante 196% superior ao de 1970 e equivalente a 2% da demanda mundial. Importante setor da infra-estrutura econômica, a indústria de energia no Brasil responde pelo abastecimento de 86% do consumo nacional. Os 14% restantes são importados – principalmente petróleo e derivados – e em quantidade menor, energia elétrica.

No Brasil, cerca de 41% da OIE tem origem de fontes renováveis, enquanto que no mundo essa taxa é 14% e nos países desenvolvidos é de apenas 6%. Dos 41% de energia renovável, 14% correspondem à geração hidráulica e 27% à biomassa. Os 59% restantes da OIE têm origem em fontes fósseis e outras não renováveis.

*1 tep = 10000 kcal

Essa característica, bastante particular no Brasil, é consequência do grande desenvolvimento de parque gerador de energia hidrelétrica desde a década de 50 e de políticas públicas adotadas após a primeira crise do petróleo, ocorrida em 1973, visando à redução do consumo de combustíveis oriundos dessa fonte e dos custos correspondentes à sua importação, na época, responsáveis por quase 50% das importações totais do país.

Nessa linha, implantou-se em 1975 o programa de produção de álcool combustível, o Proálcool.

A produção de álcool, que de 1970 a 1975 não passava de 700 mil m³, passou a 2,85 milhões de m³ em 1979 e, em 1997, registrou um nível máximo de 15,5 milhões de m³. A partir deste ano a produção começou a declinar, chegando a 12,6 milhões de m³ ao final de 2002 [108].

Nos últimos dois anos, o álcool vem ganhando status de *commodity* internacional. As altas recordes dos preços do petróleo, o protocolo de Kyoto (que visa reduzir a emissão de gases tóxicos responsáveis pelo efeito estufa) e o desenvolvimento de modelos de carros bicompostíveis elevaram a produção de álcool, como pode ser acompanhado na **Figura 28** [109].

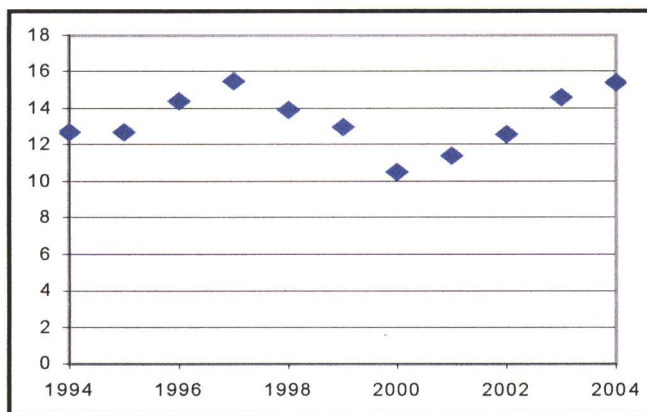


Figura 28. Produção do setor sucroalcooleiro de 1994 a 2004 (milhões de litros).

De outro lado, a produção nacional de petróleo viveu também um grande desenvolvimento, graças a vultuosos investimentos em prospecção e exploração, que permitiram à Petrobrás a aplicação de tecnologia pioneira no mundo de extração de petróleo em águas profundas.

A indústria de energia elétrica também desenvolveu tecnologia no campo da construção e operação de grandes centrais hidrelétricas, bem como na operação de sistemas de transmissão a grandes distâncias em corrente contínua. Seu parque gerador de eletricidade foi aumentado de 11 GW em 1970 para 30,2 GW em 1979 e para 82,5 GW em 2002 [108]. Em 2003, o parque gerador de eletricidade alcançou a marca de 86,5 GW e em 2004 chegou a 90,7 GW [110-111].

c) PROJEÇÕES PARA O SETOR ENERGÉTICO BRASILEIRO

A demanda brasileira por energia crescerá em média 3% ao ano até 2030 atingindo o valor de 332 Mtep. Dentre os combustíveis, o gás natural vem sendo cotado como aquele que terá o crescimento mais expressivo, cerca de 7% ao ano. Em 2000, o gás natural respondia por 5% da matriz energética nacional, podendo chegar a 19% em 2030; a produção que em 2000 era de 7 bcm (bilhões de metros cúbicos) chegará em 15 bcm em 2010 e 34 bcm em 2020 [107].

A demanda por carvão crescerá em média 1,9% ao ano e a porção deste combustível como fonte de energia declinará de 10% em 2000 para 7% em 2030. Carvão é usado principalmente na indústria do ferro e aço, com uma pequena quantidade usada na geração de energia elétrica [107].

O Brasil possui uma das maiores reservas de petróleo da América Latina, ficando atrás apenas da Venezuela. O consumo de petróleo aumentará de 1,8 mb/d (milhões de barris/dia)

em 2000 para 3,9 mb/d em 2030, ou seja, um crescimento anual de 2,5%. Em 2000, o Brasil produziu 1,3 mb/d de petróleo com a bacia de Campos, respondendo por aproximadamente 70% desta produção. Estima-se que a produção de petróleo alcançará 2,3 mb/d em 2010, cerca de 3,2 mb/d em 2020 e 3,9 mb/d em 2030. Atualmente, o país importa petróleo principalmente da Venezuela e Argentina, e segundo projeções da Agência Internacional de Energia, o Brasil se tornará suficiente a partir de 2020 [107] (**Figura 29**).

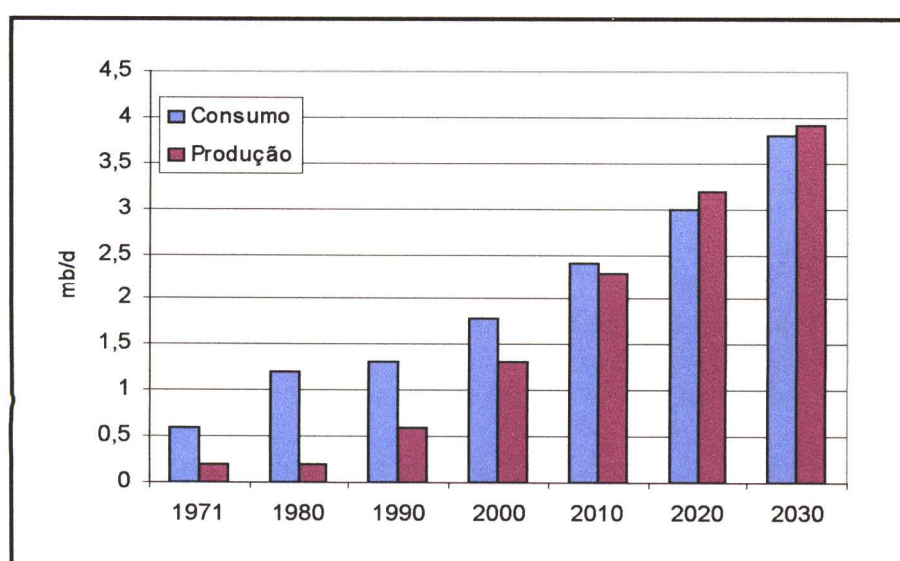


Figura 29. Balanço do petróleo (consumo *versus* produção) no Brasil, em milhões de barris/dia (mb/d).

A demanda por biomassa representou um quadro à demanda total energética do Brasil em 2000. A cana-de-açúcar ocupa um papel de destaque na produção de etanol para uso no setor de transporte; em 2000 o consumo de etanol era de 0,13 mb/d e em 2030 estima-se que o consumo deste combustível será de aproximadamente 0,22 mb/d [107].

O consumo final de eletricidade será projetado para crescer em média 3% ao ano de 2000-2030. Em 2000, a geração de eletricidade era 349 TWh, sendo que a energia hidrelétrica era responsável por 87% desta geração; petróleo e carvão contribuíram com 5% e 3%,

respectivamente. Biomassa representava 3% de geração (principalmente na forma de bagaço de cana-de-açúcar) e energia nuclear contribuía com menos de 2% da eletricidade.

Traçadas as perspectivas para o setor energético brasileiro, um dos maiores problemas enfrentados pelo país pode ser bem caracterizado por uma variável chave: o risco de déficit. Em linhas gerais, trata-se de um parâmetro que indica a confiabilidade da oferta de energia do sistema elétrico através da estimativa da probabilidade de esse sistema não conseguir atender à demanda nas várias regiões do país [112].

O elevado risco de déficit deriva de características básicas do parque gerador brasileiro atual. Em 2002, cerca de 80% da capacidade instalada de geração elétrica era de origem hidrelétrica e em 2004 ficou próximo a 75% [113]. Assim, o risco de déficit está intimamente relacionado à energia armazenada nos reservatórios das usinas hidrelétricas, energia que, por sua vez, depende basicamente do nível de água.

Conforme já mencionado, o consumo energético no Brasil deverá crescer em média 3% anualmente até 2030. Para atender a essa demanda, o setor vai necessitar de investimentos de cerca de US\$ 450 bilhões no período [114]. Diante de um mercado de energia elétrica em expansão e da falta de investimentos em geração e transmissão, o risco de déficit tende a assumir valores elevados, expondo o país a incertezas e vulnerabilidades relevantes. Dentre estas vulnerabilidades, pode-se citar o racionamento energético que o país sofreu em 2001.

d) A REFORMA DO SETOR ENERGÉTICO BRASILEIRO

Diante de um quadro de incertezas, o governo brasileiro promoveu a reforma do setor elétrico e, nesta reforma, diferentes objetivos estiveram presentes: aumento da competição nos segmentos onde não se justificasse manter a estrutura monopolista, meta de levar o serviço de

energia elétrica a todo país, garantia de expansão do setor, diversificação do parque gerador, manutenção dos padrões mínimos de qualidade de serviço e aumento da eficiência na gestão das empresas do setor elétrico.

Na verdade, tais objetivos refletiam as dificuldades da economia brasileira nos anos 80 e os processos de reforma empreendidos em outros países. De fato, o setor elétrico brasileiro foi fortemente afetado pelas ações de combate à inflação da época, que impuseram rigorosa contenção de tarifas, reduzindo os ganhos do setor e as taxas de remuneração dos investimentos. Esta contenção diminuía a capacidade de investimentos do setor e estimulava o aumento do consumo e do desperdício de eletricidade. Além disso, a crise do petróleo seguida da crise financeira do início dos anos 80, afetou dramaticamente a economia brasileira. Esse período foi marcado pela transferência de recursos do Brasil para o exterior e pela queda de preço dos nossos produtos no mercado internacional.

Esse quadro de crise macroeconômica, a falta de crédito internacional e a perda da capacidade de autofinanciamento das empresas do setor elétrico resultaram em um cenário de difícil expansão do parque elétrico gerador. A expansão, porém se fazia necessária em face um mercado que dava sinais de melhora e que apresentava altas taxas de crescimento mesmo em períodos de recesso da economia. Assim, a reforma do setor elétrico brasileiro aumentaria a eficácia da gestão de empresas e reduziria as barreiras aos novos investidores, criando um novo ambiente institucional, em que o Estado passaria de empreendedor a regulador. Traria ainda a desverticalização da empresa (levando a competição nos segmentos de geração e comercialização de eletricidade), o livre acesso às redes de transmissão e distribuição e a privatização de empresas públicas federais ou estaduais (com uma transferência direta de recursos para o governo).

A reforma foi então iniciada e em 1995, o governo federal lançou um processo de privatização visando transferir para a iniciativa privada o papel de agente financiador do setor elétrico.

Em 1996, o governo criou a Agência Nacional de Energia Elétrica – Aneel, à qual cabia a concessão e autorização, a regulação dos contratos de concessão e a fiscalização dos segmentos regulados. Foi também instituído o Operador Nacional de Sistema (ONS) como a autoridade responsável pela coordenação centralizada da entrada em operação das usinas geradoras de eletricidade. Além disso, os condutores das privatizações e da reforma adotaram garantias para os investidores, como a especificação de tarifação com reajustes anuais e a garantia do equilíbrio econômico-financeiro das concessionárias.

Apesar das inovações, as barreiras para a atração de investimentos privados na expansão da geração não foram totalmente removidas. A falta de recursos e a demora na construção de novas hidrelétricas forçaram o Ministério de Minas e Energia, em fevereiro de 2000, a lançar o Programa Prioritário de Termelétricas (PPT), que previa a instalação de 49 termelétricas a gás natural até 2005. O plano, porém, não foi bem sucedido devido a dificuldades ligadas ao preço do gás natural, cotado em dólar e sob cláusulas contratuais rígidas. Para piorar o PPT “minou” as bases da reforma do setor elétrico, ao conceder incentivos de longo prazo a essas termelétricas. Essa confusa diretriz revelou ao mercado as fragilidades do modelo, enfraquecendo o objetivo de criar competitividade. Assim, a urgência de expansão da capacidade de geração se sobrepôs à meta de competitividade. Essa pluralidade resultou em um adiantamento de investimentos pela iniciativa privada, que ficou à espera de novas concessões e subsídios.

Como visto, diversas tentativas de ampliação do parque gerador de eletricidade foram concebidas, mas entraves políticos e econômicos exauriram as perspectivas de expansão e transmissão da rede elétrica brasileira [115].

Diante do quadro apresentado aqui, aliado ao limitado tempo de vida das reservas de petróleo, fica claro que novas tecnologias devem ser desenvolvidas para obtenção ou transformação de energia. Frente a estes obstáculos, cientistas de todo mundo, órgãos governamentais e instituições de financiamento à pesquisa estão convencidos que o hidrogênio pode e deve ser considerado um novo vetor energético para o futuro da economia mundial [116-117].

As tecnologias atualmente disponíveis de geração, armazenamento e conversão do hidrogênio em eletricidade (motores a combustão) permitem alcançar uma eficiência energética global da ordem de 20%; já com a tecnologia das células a combustível, esta eficiência global pode chegar a 50-60% [118]. Conseqüentemente, muitos países estão investindo maciçamente no aprimoramento da tecnologia destes sistemas, desenvolvendo protótipos para diversas aplicações práticas [119]. Recentemente, o Ministério da Ciência e Tecnologia anunciou investimento da ordem de R\$ 8 milhões no programa brasileiro de células a combustível [1].

e) ECONOMIA DA CANA-DE-AÇÚCAR

Introduzida no Brasil para consolidar a colonização portuguesa e, ao mesmo tempo, garantir grandes lucros à metrópole, a cana-de-açúcar tornou-se um dos produtos mais importantes do agronegócio brasileiro. Do auge durante o chamado ciclo da cana (séculos XVI e XVII) aos dias de hoje, a cultura manteve uma forte participação na economia nacional. O país é o maior produtor mundial de cana, com uma área plantada de 5,4 milhões de hectares e uma safra anual de cerca de 354 milhões de toneladas. Em conseqüência disso, também é, naturalmente, o mais importante produtor de açúcar e de álcool.

Em 2003, segundo dados consolidados pela Secretaria de Produção e Comercialização (SPC), as exportações de açúcar atingiram 12,9 milhões de toneladas, com receitas de US\$ 2,1 bilhões, um resultado 2,2% superior ao registrado em 2002. Os principais destinos do nosso produto foram Rússia, Nigéria, Emirados Árabes Unidos, Canadá e Egito. A produção em 2003/2004 chegou a 24,8 milhões de toneladas de açúcar.

A cana também é matéria-prima para extração de álcool. Cada tonelada de cana tem o potencial energético de 1,2 barril de petróleo. Atualmente, o álcool movimenta 15% da frota automotiva do país. Em 2003/2004, o Brasil produziu 14,4 bilhões de litros de álcool. Em 2005, o volume de embarques bateu em 800 milhões de litros.

Combustível não-poluente, o álcool é um produto que cada vez mais interessa às nações interessadas em reduzir a emissão de gases nocivos à saúde humana. Países como a China e o Japão já manifestaram intenção de importar o combustível. A perspectiva é de que as exportações de álcool dêem um salto espetacular nos próximos anos [120].