INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desempenho elétrico e distribuição dos produtos da
célula a combustível com etanol direto utilizando
Pt/C, PtSn/C_(liga) e PtSnO₂/C como eletrocatalisadores
anódicos**

Rodolfo Molina Antoniassi

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo

2013

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desempenho elétrico e distribuição dos produtos da
célula a combustível com etanol direto utilizando
Pt/C, PtSn/C_(liga) e PtSnO₂/C como eletrocatalisadores
anódicos**

Rodolfo Molina Antoniassi

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo

2013

*Dedico este trabalho
aos meus pais e a minha irmã,
que sempre cuidaram de mim em
todos os momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter cuidado de mim em toda esta jornada. Sei que sempre esteve comigo, tanto nos momentos alegres quanto nos tristes; em cada decisão tomada; por todo o trajeto diário sempre esteve comigo dando-me proteção.

Ao meu pai, minha mãe e minha irmã, pessoas que construíram um alicerce firme, sobre o qual estão plantados meus princípios. Ao meu cunhado, por todos os momentos de alegria e força compartilhados. A vocês, minha gratidão por indicarem sempre o melhor, dando-me coragem e apoio para cumprir os objetivos pessoais.

A família toda, que contribuiu na minha vida, com apoio, incentivos e/ou sugestões valiosas.

Ao meu orientador, praticamente como um segundo pai, que nesta cidade, cuidou de meus objetivos acadêmicos durante esse curto tempo, instruindo-me por onde trilhar. Aos demais professores, por compartilhar seus preciosos conhecimentos e experiências.

Aos amigos de laboratório, colegas do instituto e aos amigos de fora. Não vou citar os nomes, pois certamente cometerei alguma injustiça por esquecimento. É um prazer enorme tê-los como amigos e espero levar essa amizade para sempre.

A todos que me ajudaram até aqui, meu muitíssimo obrigado.

DESEMPENHO ELÉTRICO E DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM ETANOL DIRETO UTILIZANDO Pt/C, PtSn/C_(liga) E PtSnO₂/C COMO ELETROCATALISADORES ANÓDICOS

Rodolfo Molina Antoniassi

RESUMO

No presente trabalho, o desempenho elétrico dos eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Pt₃Sn/C_(liga), Pt(SnO₂)/C, Pt₃(SnO₂)/C e Pt₉(SnO₂)/C para as reações de eletro-oxidação de etanol, acetaldeído e ácido acético foi investigado. Testes em célula unitária mostraram que a adição de Sn seja na forma de liga Pt-Sn ou na forma de óxido (SnO₂) coexistente com a platina metálica aumenta consideravelmente a resposta elétrica gerada pela célula. A melhora no desempenho elétrico dos catalisadores a base de PtSn é resultado da capacidade em oxidar o acetaldeído, majoritariamente produzido pelo Pt/C, em ácido acético. Pt₃(SnO₂)/C exibiu a melhor resposta elétrica tanto para o etanol quanto para acetaldeído como combustíveis, alcançando valores de densidade de potência máxima de 127 e 58 mW cm⁻², respectivamente. Misturas entre os combustíveis mostraram que o acetaldeído é um composto que leva a uma rápida desativação dos catalisadores, enquanto que o ácido acético, embora não seja oxidado a CO₂ nas condições de operação, não afeta o desempenho elétrico da célula.

ELECTRICAL PERFORMANCE AND PRODUCTS DISTRIBUTION OF DIRECT ETHANOL FUEL CELL USING Pt/C, PtSn/C_(alloy) AND PtSnO₂/C AS ANODIC ELECTROCATALYSTS

Rodolfo Molina Antoniassi

ABSTRACT

In the present work, the electrical performance of the anodic electrocatalysts Pt/C, Pt₃Sn/C_(alloy), Pt(SnO₂)/C, Pt₃(SnO₂)/C and Pt₉(SnO₂)/C towards ethanol, acetaldehyde and acetic acid electro-oxidation reactions was investigated. Single cell tests showed that the Sn addition whether in Pt-Sn alloyed form or in oxide (SnO₂) form coexisting with metallic platinum increases considerably the electrical response generated by the cell. The electrical performance improvement of PtSn-basis catalysts is a result of the ability to oxidize acetaldehyde, mostly produced by Pt/C, in acetic acid. Pt₃(SnO₂)/C exhibited the highest electrical performance both for ethanol and acetaldehyde as fuels, reaching maximum power density values of 127 and 58 mW cm⁻², respectively. Mixtures between fuels showed that acetaldehyde is a compound which leads a rapid deactivation of the catalysts, while acetic acid, although not oxidized to CO₂ under operating conditions, does not affect the cell electrical performance.

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Células a Combustível: Considerações Gerais.....	2
2.1.1 Células a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)	4
2.1.2 O combustível.....	7
2.1.3 Células a combustível com etanol direto	9
3. OBJETIVOS.....	14
4. EXPERIMENTAL	15
4.1 Síntese dos eletrocatalisadores PtSnO_2/C	15
4.2 Caracterização dos materiais	16
4.3 Preparação do MEA e teste em célula unitária.....	16
4.4 Análise dos produtos por cromatografia a gás	17
5. RESULTADOS	19
5.1 Caracterização físico-química	19
5.2 Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC.....	22
5.3 Testes utilizando etanol diretamente como combustível na célula.....	28
5.4 Análise cromatográfica dos produtos da eletro-oxidação do etanol.....	31
5.5 Efeito da concentração de etanol na conversão e na seletividade dos produtos formados	35
5.6 Testes utilizando acetaldeído diretamente como combustível na célula	37
5.7 Análise cromatográfica dos produtos da eletro-oxidação do acetaldeído	39
5.8 Testes utilizando ácido acético diretamente na célula.....	40
5.9 Testes utilizando mistura de combustíveis diretamente na célula.....	40
5.10 Testes de recirculação de combustível.....	43
5.11 Discussão.....	46
6. CONCLUSÕES.....	48
APÊNDICE A.....	50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

Lista de Figuras

Figura 1: Principais tipos de célula a combustível. Células de baixa temperatura de operação - PEMFC, AFC e PAFC e de alta temperatura – MCFC e SOFC.....	4
Figura 2: Funcionamento e principais componentes da PEMFC.....	5
Figura 3: Representação ilustrativa de um <i>stack</i> para geração de potência elétrica.....	6
Figura 4: Mecanismo multi-etapas da oxidação eletroquímica do etanol, envolvendo vários subprodutos.....	11
Figura 5: Organograma da preparação dos catalisadores pelo método de Redução por Álcool.....	15
Figura 6: Difractogramas de raio-X dos eletrocatalisadores a) $Pt_9(SnO_2)/C$, b) $Pt_3(SnO_2)/C$, c) $Pt(SnO_2)/C$, d) $Pt_3Sn/C_{(liga)}$ e e) Pt/C	19
Figura 7: Micrografias e histogramas do tamanho de partícula dos eletrocatalisadores a) $Pt_3Sn/C_{(liga)}$, b) $Pt(SnO_2)/C$, c) $Pt_9(SnO_2)/C$ e d) $Pt_3(SnO_2)/C$	21
Figura 8: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $Pt(SnO_2)/C$ como eletrocatalisador anódico: carga de platina.....	23
Figura 9: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $Pt(SnO_2)/C$ como eletrocatalisador anódico: espessura do eletrólito.....	24
Figura 10: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $Pt(SnO_2)/C$ como eletrocatalisador anódico: temperatura da célula.....	25
Figura 11: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $Pt(SnO_2)/C$ como eletrocatalisador anódico: vazão de entrada de combustível.....	26
Figura 12: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $Pt(SnO_2)/C$ como eletrocatalisador anódico: concentração de etanol.....	27
Figura 13: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $Pt(SnO_2)/C$ como eletrocatalisador anódico: pressão de saída do cátodo.....	28
Figura 14: Desempenho elétrico da DEFC a) curvas de polarização e b) densidade de potência, utilizando diferentes catalisadores no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) e Pt/C no cátodo (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como membrana, concentração e vazão de etanol no ânodo de 2 mol L^{-1} e 2 mL min^{-1}	29
Figura 15: Produtos da eletro-oxidação do etanol detectados a) diagrama das prováveis rotas e b) reações anódicas.....	30

Figura 16: Cromatograma típico do efluente anódico de uma DEFC.....	31
Figura 17: Relação entre a razão das concentrações de ácido acético [AA] e acetaldeído [AAL] com as densidades de potência máximas dos diferentes catalisadores.....	34
Figura 18: Seletividade dos produtos anódicos coletados da DEFC operando a $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ utilizando diferentes eletrocatalisadores.....	35
Figura 19: Desempenho elétrico a) curvas de polarização e b) densidade de potência fornecida pela célula abastecida com acetaldeído, utilizando diferentes catalisadores no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) e Pt/C no cátodo (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito, concentração e vazão de acetaldeído no ânodo de 1 mol L^{-1} e 2 mL min^{-1}	38
Figura 20: Desempenho elétrico utilizando diferentes combustíveis a) curvas de polarização utilizando Pt/C no ânodo b) curvas de densidade de potência para Pt/C no ânodo. Carga catalítica no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) com todos os cátodos utilizando Pt/C (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito e vazão de combustível no ânodo de 2 mL min^{-1} . AA ácido acético, AAL acetaldeído e EtOH etanol.....	42
Figura 21: Desempenho elétrico utilizando diferentes combustíveis a) curvas de polarização utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ no ânodo e b) curvas de densidade de potência para $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ no ânodo. Carga catalítica no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) com todos os cátodos utilizando Pt/C (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito e vazão de combustível no ânodo de 2 mL min^{-1} . AA ácido acético, AAL acetaldeído e EtOH etanol.....	43
Figura 22: Testes de recirculação dos diferentes combustíveis a) estabilidade do potencial da célula e b) produção de acetaldeído ao longo do tempo, utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ (2 mg Pt cm^{-2}) no ânodo e Pt/C (2 mg Pt cm^{-2}) no cátodo. Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito e vazão do combustível no ânodo de 2 mL min^{-1} . AA ácido acético, AAL acetaldeído e EtOH etanol.....	45
Figura 23: Mecanismo proposto para a eletro-oxidação do etanol sob $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, indicando os produtos do <i>bulk</i> e os adsorvidos no eletrocatalisador.....	46

Lista de Tabelas

Tabela 1: Razões atômicas Pt:Sn e tamanhos de partícula e cristalito dos eletrocatalisadores.....	20
Tabela 2: Concentração de etanol e dos produtos no efluente anódico da DEFC, balanço de massa e densidades de corrente e potência máximas obtidas para os eletrocatalisadores.....	32
Tabela 3: Seletividade e conversão em produtos anódicos do catalisador Pt(SnO ₂)/C operando na máxima corrente para diferentes concentrações de etanol.....	36
Tabela 4: Densidades de corrente e potência máximas, concentração, seletividade e balanço de massa dos produtos formados no ânodo da célula abastecida com acetaldeído, operando em torno de 50 mV para diferentes catalisadores.....	40

Lista de Abreviaturas

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
AFC	Alkaline Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
DLFC	Direct Liquid Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
ROE	Reação de Oxidação do Etanol
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
PTFE	Politetrafluoretileno
TCD	Detector de Condutividade Térmica
CG	Cromatografia a Gás
CFC	Cúbica de Face Centrada
JCPDS	The International Centre for Diffraction Data
FTIR	Fourier Transform Infrared

1. INTRODUÇÃO

Em meados do século XVIII, a Revolução Industrial foi uma época decisiva para a história da humanidade. A sociedade antes agrícola e primitiva tornara-se desenvolvida e industrial. A industrialização trouxe consigo muitos benefícios, entretanto, uma série de problemas, tais como danos ambientais são acumulados até os dias atuais. Hoje, avaliar o desenvolvimento de uma nação apenas pela sua riqueza financeira já não é mais suficiente. A questão é como evoluir. Com a história aprendeu-se que o crescimento a qualquer custo não funciona a longo prazo. Assim o capital natural e como ele é explorado também passam a ser contabilizados [1].

Incontáveis são as mudanças que estão acontecendo ao longo das últimas décadas, todavia a crise econômica mundial mais recente nos despertou para uma necessidade mais urgente: o desenvolvimento sustentável.

A evolução socioeconômica e tecnológica apresenta-se intimamente relacionada com a demanda por energia. Carvão, petróleo e gás natural estão dentre os combustíveis fósseis não-renováveis mais utilizados para o suprimento de máquinas industriais e automóveis de transporte. Entretanto, a distribuição destes recursos energéticos não é naturalmente uniforme no planeta e seu crescente consumo desencadeia não só conflitos políticos, guerras e disputas por jazidas territoriais mas provocam crises ambientais, difundidas por todo o globo. Resultado da queima desses combustíveis, os gases do efeito estufa contribuem diretamente para o aquecimento global, chuva ácida, alterações climáticas, dentre muitos outros.

Consideradas não-renováveis, estas fontes são finitas e ainda correm o risco de escassez. Diante desse cenário o mundo tem um grande desafio: produzir mais para atender um futuro em crescimento e ao mesmo tempo diminuir as emissões de gases estufa [2]. Portanto, trata-se como obrigatório um desenvolvimento energético mais limpo e eficiente.

Neste âmbito, surgem como promissores dispositivos geradores de energia elétrica de maneira limpa, eficiente e confiável, as células a combustível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a Combustível: Considerações Gerais

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor. Quando abastecidos externamente e constantemente pelo combustível (geralmente o hidrogênio) e pelo oxigênio, estes dispositivos geram corrente elétrica contínua. Dotada de dois eletrodos separados por um eletrólito, seu funcionamento se baseia na equação redox entre o hidrogênio e o oxigênio, que ocorrem na superfície dos eletrodos: no ânodo – onde ocorre a oxidação do combustível e no cátodo – onde há a redução do oxidante. Duas semi-reações eletroquímicas regem o funcionamento da célula a combustível, sendo:

A equação 1 mostra a oxidação do hidrogênio, a qual produz prótons e elétrons. Os elétrons formados no ânodo geram trabalho elétrico ao serem direcionados por um circuito externo, até o cátodo, onde se combinam com os prótons que permearam pelo eletrólito, dando origem à reação de redução do oxigênio (equação 2). A célula que utiliza hidrogênio como combustível tem, portanto, como produto final apenas a água (equação 3), sendo livre de emissão de poluentes.

Além da sua característica interessante do ponto de vista ambiental, célula a combustível é uma alternativa eficiente quanto à geração de energia elétrica. Sua eficiência é comumente expressa pelo rendimento teórico máximo. Este considera a energia gerada nas reações químicas envolvidas (equações 1, 2 e 3), que é determinada pela equação 4.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (4)$$

A energia total gerada pela célula a combustível é expressa por ΔH (variação da entalpia) e está distribuída na forma de trabalho elétrico e calor. A parcela ΔG (variação da energia de Gibbs) denota a contribuição elétrica máxima do sistema (energia útil para a célula a

combustível) ao passo que a contribuição térmica é representada por $T\Delta S$, onde T e ΔS são temperatura e a variação da entropia do sistema. Desta forma, o rendimento teórico máximo (ou eficiência) é medido como o quociente entre a contribuição elétrica máxima, ΔG , com a energia total, ΔH , mostrado na equação 5:

$$\eta_{MÁX(teórico)} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5)$$

Para que uma célula a combustível gere energia elétrica é obrigatório que a equação redox seja espontânea, ou seja, ΔG tenha valor negativo. Considerando a reação de formação da água (equação 3), a 25°C, a eficiência teórica atinge o valor de 83%, ao passo que as máquinas térmicas, limitadas pelo ciclo de Carnot (como, por exemplo, em usinas térmicas avançadas), alcançam aproximadamente 50% [3].

Quanto à aplicabilidade, células a combustível podem suprir o energético das três principais plantas de potência: aplicações estacionárias, como casas e apartamentos (de centenas até alguns kW); aplicação para eletrotração, no caso de ônibus (250 kW) e carros (70 kW) e portáteis, como *notebooks* e celulares, dentre outros [3].

A especificidade das aplicações implica no tipo de célula a combustível a ser utilizada, envolvendo desde materiais e técnicas de construção distintas até o combustível a ser utilizado.

Existem diversos tipos de células a combustível, as quais são ordenadas de acordo com tipo de eletrólito que utilizam, e suas consequentes temperaturas de operação. Dentre elas, destacam-se as de baixa temperatura: Célula a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell* - AFC), Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) e Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC) e as de alta temperatura de operação: Célula a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* - MCFC) e Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) [3]. Células que operam até 200°C são consideradas de baixa temperatura, enquanto que aquelas cujos valores excedem 200°C estão na categoria das de alta temperatura. A Figura 1 mostra um esquema com principais tipos de célula indicando não só o eletrólito utilizado como também o íon por eles transportado em cada caso.

Aliadas às características citadas anteriormente para células a combustível, destacam-se ainda a alta confiabilidade, robustez, baixa (ou nenhuma) emissão de ruídos e

flexibilidade em termos da potência produzida como fatores positivos em relação a outras fontes energéticas [3,4]. Entretanto, o cenário atual ainda não está consolidado e alguns gargalos, como, por exemplo, o alto custo de produção e comercialização atrasam a implementação dessa tecnologia no mercado [3].

Contudo, agregando as vantagens ao rápido acionamento/desligamento, a PEMFC é considerada a mais promissora para aplicação em eletrotração, a qual tem sido a grande motivadora para o desenvolvimento desta tecnologia [3].

Figura 1: Principais tipos de célula a combustível. Células de baixa temperatura de operação - PEMFC, AFC e PAFC e de alta temperatura – MCFC e SOFC [5].

2.1.1 Células a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)

Assim como os outros tipos de células a combustível, a PEMFC é composta, primordialmente, por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e um eletrólito. Por se tratar de um dispositivo que opera a baixas temperaturas (até 100°C), este tipo de célula necessita de um metal nobre para catalisar, de maneira satisfatória, as reações redox, descritas pelas equações 1 e 2. A platina em sua forma nanométrica é o metal mais comumente usado.

Partículas nanoestruturadas apresentam não só uma alta área superficial, essencial para promoção da catálise, como também reduzem a quantidade de metal utilizada, cujo custo é bastante elevado. Estas nanoestruturas frequentemente estão ancoradas em um suporte de carbono. O papel da fase ativa (do metal nobre) é promover o rompimento das ligações químicas do combustível (H-H) e do oxigênio (O-O), necessário para a obtenção da energia elétrica. Já o suporte confere estabilidade física e impede a formação de aglomerados da fase ativa, que diminuiria a área superficial. A escolha de carbono (negro de fumo) como suporte se dá por características particulares, como boa condutividade eletrônica, resistência à corrosão e propriedades superficiais adequadas [6]. O catalisador, portanto, é uma combinação entre a fase ativa e o suporte. Disposto sobre uma camada difusora, cuja função é distribuir uniformemente tanto o hidrogênio quanto o oxigênio em toda superfície catalítica, o catalisador é essencial para células do tipo PEMFC, pois sem ele as reações (1) e (2) não ocorreriam de maneira eficiente.

Figura 2: Funcionamento e principais componentes da PEMFC [5].

A escolha do eletrólito é bastante específica, pois este deve conduzir prótons e ainda separar fisicamente o combustível do oxidante nas condições da célula. Para isso, geralmente são utilizadas membranas poliméricas de Nafion, ou outras semelhantes, que

quando hidratadas tem a capacidade de conduzir cargas positivas [3]. A Figura 2 ilustra o funcionamento de uma célula unitária com os principais componentes de uma PEMFC.

O potencial elétrico padrão (E^0) da célula unitária que opera com H_2/O_2 (conforme a equação 3), em temperatura ambiente, é de 1,23 V [3]. Este potencial é obtido quando apenas um conjunto de eletrodo-membrana-eletrodo (do inglês, *Membrane Electrode Assembly* - *MEA*) é utilizado. Para as diversas aplicações que utilizam maiores valores de voltagem é necessário fazer um empilhamento de *MEAs*, dispostos em série, obtendo assim potência elétrica útil. Neste caso, cada *MEA* representa uma célula unitária e o empilhamento é denominado de *stack*, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Representação ilustrativa de um *stack* para geração de potência elétrica [3].

Usualmente, o desempenho de uma célula a combustível é medido por meio da curva de polarização, que registra a diferença de potencial elétrico¹ entre os dois eletrodos em função da corrente elétrica produzida. Em geral, o potencial de circuito aberto (voltagem quando nenhuma corrente é utilizada) é bastante próximo à E^0 , mas quando corrente elétrica começa a fluir pelo sistema produzindo trabalho elétrico, o potencial da célula começa a diminuir, em decorrência de três fenômenos físico-químicos, chamados de polarizações ou perdas: O primeiro fenômeno é a polarização por ativação, que está limitada às velocidades reacionais do combustível e do oxidante na superfície dos eletrodos, dependendo principalmente da eficiência dos catalisadores utilizados. O segundo, a polarização por queda ôhmica, destaca a dificuldade de transporte de cargas,

¹ Diferença de potencial elétrico, potencial ou simplesmente voltagem representam a mesma grandeza para células a combustível, comumente fornecido em *Volts (V)* ou *mV*.

sobretudo de íons positivos através do eletrólito e de elétrons pelos contatos elétricos da célula. Por último, a polarização por transporte de massa (ou difusão) se refere à disponibilidade das espécies reagentes nas interfaces dos eletrodos a medida que o consumo dos reagentes torna-se intenso [3]. Sob a influência das três polarizações, diz-se que o melhor catalisador entre os demais é aquele que para os mesmos valores de potencial obtidos gera uma maior quantidade de corrente elétrica.

Como consequência da multiplicação entre a corrente elétrica e a diferença de potencial gerada entre os dois eletrodos, a potência é outro fator comparativo entre catalisadores distintos. Em geral, os melhores materiais são capazes de produzir valores de potência mais elevados.

2.1.2 O combustível

Além de ser o principal combustível para células a combustível o hidrogênio é um elemento abundante, todavia é considerado um vetor energético, ou seja, ele não é encontrado em sua forma pura na natureza, e necessita ser extraído de alguma fonte o contenha. Atualmente, os hidrocarbonetos são as maiores fontes para a obtenção de hidrogênio, o qual é produzido principalmente do gás natural e do petróleo, por meio do processo de reforma a vapor. Porém este processo produz um combustível impuro com CO, o qual não é tolerado pelo catalisador de Pt. Embora o hidrogênio processado por esse método apresente níveis bastante baixos de monóxido de carbono (até centenas de ppm), quantidades ainda menores já seriam suficientes para o envenenamento catalítico. Desta forma, o CO é considerado um veneno para a célula. Sua energia de adsorção sobre a Pt é de aproximadamente 120 kJ mol^{-1} e mesmo a 100°C , 10 ppm já são suficientes para bloquear totalmente a área ativa de um catalisador nanoestruturado [3,7].

Outra forma de obtenção de hidrogênio é a eletrólise da água. Este é um processo centenário e bem estabelecido comercialmente [8]. Embora produza um hidrogênio livre de impurezas, este procedimento ainda é inviável do ponto de vista financeiro, tornando-se menos competitivo do que a reforma de hidrocarbonetos.

Somados a esses problemas o hidrogênio ainda apresenta dificuldades acerca de seu armazenamento [9]. Em condições normais de temperatura e pressão este gás ocupa um volume bastante elevado, aproximadamente $11 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, o que dificulta o seu transporte e manuseio, que necessariamente deve ser feito via cilindro de gás comprimido sob alta pressão. Outro fator a ser considerado é que, para aplicações automobilísticas, seria

necessária a instalação de postos de abastecimento de hidrogênio e são raros os lugares no mundo onde já existe essa possibilidade [10,11,12].

Tendo em vista todos esses inconvenientes surge um grande empenho científico em substituir este gás por outros combustíveis para células do tipo PEMFC. Neste contexto, células que oxidem diretamente líquidos (*Direct Liquid Fuel Cell - DLFC*) tem despertado bastante interesse como alternativa ao hidrogênio [13]. As DLFCs apresentam algumas vantagens importantes como compartilhar os mesmos componentes da PEMFC e também dispensar qualquer modificação química ou purificação prévia do combustível, minimizando assim os problemas anteriores de armazenamento e manuseio [14]. Combustíveis como o metanol [3,15,16,17], o etanol, [3,18,19,20,21,22], o etileno glicol [23,24], o ácido fórmico [25,26,27], entre outros, tem sido amplamente estudados para utilização em DLFCs.

A utilização de alcoóis é bastante atrativa do ponto de vista financeiro. Dentre eles, o uso de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) apresenta-se como o combustível mais estudado dentre os alcoóis, devido à sua relativa simplicidade molecular. Para tanto, catalisadores a base de platina e rutênio suportados em carbono (PtRu/C) tem oferecido os melhores desempenhos elétricos [28,29]. Uma DMFC oxida o metanol à CO_2 e água. Para cada molécula de metanol completamente oxidada é formada outra de dióxido de carbono, produzindo seis elétrons para o sistema elétrico. Este álcool apresenta uma densidade energética relativamente alta, cerca de $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$ [30]. O potencial padrão para a DMFC que opera com metanol/ O_2 é 1,21 V, bastante similar à de H_2/O_2 [31]. Desta maneira, o metanol já mostrou ser satisfatório para geração de energia, sobretudo para aplicações portáteis [32].

Entretanto, o metanol apresenta algumas desvantagens, destacando sua neurotoxicidade [33]. Além disso, ele provém de fontes não-renováveis, principalmente do gás natural e petróleo [34,35]. Quanto à sua utilização em célula, este álcool apresenta uma alta taxa de *crossover*, o qual é responsável por diminuir o desempenho elétrico (perda de potencial) ao longo do tempo. O *crossover* ocorre quando o combustível que flui pelo ânodo consegue atravessar pela barreira do eletrólito e chegar até o cátodo, bloqueando os sítios ativos do catalisador catódico [36,37]. Outro fator importante é que mesmo utilizando os catalisadores de PtRu/C, uma baixa seletividade para a completa oxidação à CO_2 é verificada, em consequência da lenta cinética reacional anódica. Consequentemente, subprodutos como formaldeído e ácido fórmico são formados, diminuindo o aproveitamento energético disponível.

2.1.3 Células a combustível com etanol direto

Uma alternativa às DMFCs são as células a combustível que utilizam etanol direto (*Direct Ethanol Fuel Cell – DEFC*), em virtude das vantagens que o etanol apresenta em relação ao metanol. O etanol é um biocombustível e provém de fontes renováveis, como biomassa. O Brasil é o maior exportador e o segundo maior produtor de etanol no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos [38]. A produção nacional, que cresce a cada ano, se dá principalmente pelo processo de fermentação da sacarose, oriunda de cana-de-açúcar, amplamente cultivada no solo brasileiro [39]. Portanto, do ponto de vista nacional, o etanol é um combustível extremamente estratégico para geração de energia elétrica, seja por DEFCs seja por motores a combustão. Da mesma forma que a DMFC, a célula que oxida o etanol forma CO₂, contudo, gera doze elétrons para o circuito elétrico e duas moléculas de dióxido de carbono para cada molécula de etanol. Com uma maior densidade de energia em relação ao metanol (8,01 kWh kg⁻¹), seu potencial padrão de redução é 1,145 V [40]. As semi-reações são descritas pelas equações abaixo:

Por se tratar de uma molécula com geometria mais complexa, o etanol sofre uma menor taxa temporal de *crossover*. No entanto, tal qual observado para o metanol, a formação de subprodutos é majoritária. Dentre eles, destacam-se o acetaldeído, o ácido acético e o acetato de etila [42,72]. Tais subprodutos são consequência da ineficácia catalítica para promover o rompimento da ligação entre carbonos deste álcool. Com isso, grande parte da energia não é aproveitada e a DEFC perde bastante da sua eficiência. Ademais, com o acúmulo de resíduos da oxidação parcial do etanol na superfície do catalisador, incluindo o CO e o CH₃, parte dos sítios ativos fica bloqueada, impedindo uma posterior adsorção do combustível. Este bloqueio, sobretudo nos catalisadores de Pt/C, é desfeito apenas em um sobrepotencial bastante elevado (ou em baixos potenciais da célula), quando a platina forma espécies oxigenadas capazes de liberar a superfície catalítica em um processo de oxidação dos subprodutos. Porém, este sobrepotencial é tal que inviabiliza a DEFC como fonte de energia elétrica para aplicações tecnológicas [41].

Além disso, uma DEFC é menos eletricamente eficiente que uma DMFC em razão da ligação entre carbonos do etanol, a qual é mantida quando catalisadores tradicionais são utilizados. Por isso, um estudo de novos materiais para a catálise da oxidação do etanol torna-se essencial para a viabilidade das DEFCs. A adição à platina de um outro metal, menos nobre, denominado de co-catalisador, tem a função de diminuir o sobrepotencial de liberação dos intermediários que levam a desativação da superfície catalítica. Metais como o próprio rutênio [42,43], utilizado anteriormente para as DMFCs, molibdênio [42,44], estanho [44,45,46], entre muitos outros, assumem este papel. Dentre estes, o co-catalisador Sn tem sido um dos mais promissores, sendo que catalisadores a base de PtSn/C tem apresentado os melhores resultados quanto à reação de oxidação do etanol (ROE). A melhora da atividade elétrica do PtSn/C em relação ao Pt/C é resultado da posterior oxidação do CO a CO₂, liberando os sítios ativos mais facilmente. Isso se dá principalmente à soma de dois fatores: o efeito eletrônico (também conhecido como efeito ligante) [47] e o mecanismo bifuncional [48]. Embora tenham sido propostos há alguns anos, ambos os fatores ainda não são totalmente esclarecidos.

O efeito eletrônico está associado à modificação das propriedades eletrônicas da platina pela interação de outro constituinte, no caso do Sn, resultando no enfraquecimento da adsorção da molécula de CO no sítio ativo. Esse efeito ocorre devido à modificação das bandas *5d* da platina (mudança na ocupação do orbital molecular), dado pela interação com o co-catalisador [49] ou pela dependência da estrutura eletrônica como o grau de liga ou tamanho de partícula [50].

Já o mecanismo bifuncional é definido como o processo por meio do qual o metal menos nobre fornece espécies oxigenadas para o adsorbato, a menores sobrepotenciais do que aquele realizado pela platina pura. Neste caso, as moléculas CO se oxidam a CO₂, liberando sítios para que novas adsorções possam ocorrer. Para isso, o estanho ativa moléculas de água, formando espécies do tipo SnOH, necessárias para oxidação dos resíduos [51]. O próprio termo “bifuncional” remete à duas funções: à catalítica, de romper as ligações químicas do combustível, e ao de desvenenar o catalisador, desbloqueando os sítios ativos.

É importante ainda ressaltar que embora ambos os fatores mencionados ocorram simultaneamente, é impossível quantificar a parcela de cada um durante o processo de oxidação do etanol.

Um dos principais desafios para o desenvolvimento das DEFCs é compreender o complexo mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol. Duas décadas de estudo não

foram suficientes para um completo entendimento deste mecanismo [52,53,54], cuja ramificação se estende por múltiplas etapas que competem entre si na formação de vários produtos (ou subprodutos), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4: Mecanismo multi-etapas da oxidação eletroquímica do etanol, envolvendo vários subprodutos. Adaptado de [5,55].

Recentemente, grande parte dos esforços no ramo da catálise para a ROE assume um caráter empírico, sobretudo na procura por co-catalisadores. Conforme já relatado acima, o PtSn/C tem apresentado os melhores desempenhos elétricos em DEFC. Contudo, este tipo de material é dividido em três classes estruturais [56]:

1. Pt e Sn podem se apresentar com uma estrutura na forma de liga metálica, ou seja, quando os átomos formam uma solução sólida entre si, geralmente com a composição Pt_3Sn , assumindo uma estrutura cúbica de face centrada (CFC).
2. Pt e Sn apresentam fases totalmente segregadas em Pt e SnO_x . Neste caso, todo o Sn está na forma de óxido, cuja forma mais comum é o SnO_2 .
3. Uma estrutura mista, na qual verifica-se um certo grau de liga PtSn (parcial) coexistindo com as fases de Pt e SnO_2 .

Essas três classes são fortemente dependentes do método de síntese empregado. Para algumas metodologias, como no caso da Redução por Álcool [57] e do método de Bönnemann [58] quase não são observadas formações de liga. As Reduções via Boroidreto (NaBH_4) [59] e Ácido Fórmico [60,64] apresentam uma formação mista. Já catalisadores tratados termicamente com temperaturas elevadas (até 500°C) possuem um alto caráter de liga metálica [61].

Embora o PtSn/C seja o mais estudado para a DEFC, resultados controversos acerca do tipo da estrutura do catalisador ainda são recorrentes. Materiais compostos de liga metálica Pt-Sn apresentaram resultados interessantes em termos da atividade para a ROE e no desempenho elétrico em célula¹. Diversos trabalhos [62,63,64,65] tem mostrado um melhoramento na corrente de oxidação caso houvesse uma maior quantidade de liga Pt-Sn. Por outro lado, alguns estudos [66,67,68] mostraram que a coexistência de Pt com SnO_2 produz uma melhor resposta elétrica em célula se comparada à liga. Essa divergência geralmente está ligada às diversas condições de operação e aos inúmeros métodos de síntese, que proporcionam materiais com características distintas.

Outras contradições são frequentemente encontradas, como a influência do tamanho de partícula [69,70] e a melhor razão atômica Pt:Sn. Lamy *et al.* [71] mostraram que a proporção ideal de Sn estaria entre 10 e 20%, quando utilizado o método de Bönnemann. Porém, empregando o mesmo método, Zhou *et al.* [59] afirmaram ser de 30 a 40%. Spinacé *et al.* [14], utilizando catalisadores preparados pelo método da Redução por Álcool, encontraram resultados semelhantes aos observados por Lamy. Portanto, o desempenho dos catalisadores PtSn/C é dependente de vários parâmetros, como tipo estrutural, metodologia de síntese e proporção atômica.

Muito se tem colaborado com o desempenho catalítico anódico, mas ao longo de quase vinte anos são poucos os trabalhos que avaliam a formação dos produtos da oxidação eletroquímica do etanol. Mais raros ainda são os trabalhos que os quantificam simultaneamente com uma DEFC em funcionamento [72,73].

O baixo desempenho elétrico da DEFC está fortemente vinculado com a baixa seletividade para a oxidação total a CO_2 [74], beneficiando a formação dos produtos intermediários. Assim, avaliar produtos formados na operação da DEFC torna-se essencial para entender os motivos da baixa eficiência.

¹ Experimentos de ROE avaliam apenas a reação de oxidação do etanol, geralmente por voltametria cíclica ou cronoamperometria feitos em meia célula, ao passo que o desempenho elétrico, apresentado por curvas de polarização e de potência, avalia condições reais de operação de uma célula a combustível, com as reações de oxidação do combustível e redução do oxidante ocorrendo simultaneamente.

Neste sentido, um estudo que avalie o desempenho dos catalisadores anódicos compostos de liga Pt-Sn e o de fases segregadas Pt/SnO₂ é bastante interessante, pois a comparação destes materiais em mesmas condições de operação é pouco explorada na literatura. Além disso, efetivar uma análise quantitativa dos produtos da eletro-oxidação do etanol pode contribuir para um melhor entendimento sobre o funcionamento e desempenho de uma DEFC bem como sugerir novos tipos de materiais que sejam mais eficazes.

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Este trabalho busca estudar o comportamento de duas classes de catalisadores a base PtSn/C (PtSn cuja estrutura está na forma de liga metálica e outro na forma de Pt e SnO₂) frente à eletro-oxidação de etanol em DEFC.

Objetivos Específicos

Comparar o desempenho elétrico do Pt₃Sn/C_(liga) com Pt(SnO₂)/C, Pt₃(SnO₂)/C e Pt₉(SnO₂)/C, sintetizados pelo método de redução por álcool, utilizando não apenas etanol mas também acetaldeído e ácido acético como combustíveis.

Realizar um estudo sobre os produtos da eletro-oxidação de cada combustível, quantificando os produtos formados para cada um dos catalisadores. Desta forma, espera-se obter uma melhor compreensão do complexo mecanismo de oxidação do etanol e também dos fatores que levam a desativação dos eletrocatalisadores na DEFC.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos eletrocatalisadores PtSnO_2/C

Os eletrocatalisadores de PtSnO_2/C , com 20% em massa de PtSn e diferentes razões atômicas ($\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e $\text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C}$) foram preparados pelo método de Redução por Álcool [75], utilizando-se os sais de Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich) e de Sn ($\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Synth) como precursores dos metais e Carbono de alta área superficial (Vulcan XC72R - Cabot Corp.) como suporte. Para a síntese, foram adicionadas quantidades pré-estabelecidas dos sais metálicos em uma solução etileno glicol/água (75:25 v/v) seguido do suporte de carbono. Essa mistura foi submetida ao tratamento ultrassônico, por 20 min e refluxo, sob atmosfera aberta, a 150°C , por 3 h. A parte sólida foi filtrada, lavada com água deionizada e seca, a 70°C , por 2 h. A Figura 5 mostra as principais etapas de preparação dos eletrocatalisadores. Já os eletrocatalisadores Pt/C (lote: F0381022) e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$ (lote: F0930209) são comerciais e foram adquiridos da BASF.

Figura 5: Organograma da preparação dos catalisadores pelo método de Redução por Álcool.

4.2 Caracterização dos materiais

As características estruturais dos eletrocatalisadores estudados foram examinadas pela técnica de Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Miniflex, dotado de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). A região angular 2θ se concentrou entre 20° a 90° e a velocidade de varredura foi de $0,025^\circ \text{ s}^{-1}$. O tamanho médio de cristalito d (em angstroms) foi avaliado pela relação de Scherrer [76], considerando o plano (220) correspondente à platina ($2\theta \approx 67^\circ$), seguindo a equação 9.

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

onde K é uma constante que depende da geometria dos cristalitos (foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se uma geometria cristalina esférica), λ representa o comprimento da radiação usada, β , a largura a meia altura, em radianos, do plano selecionado e θ , o ângulo de Bragg em graus do mesmo plano.

Para a determinação da razão atômica Pt:Sn foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), usando um microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSN 6010LA, operando a 20 kV.

Tanto a distribuição quanto o tamanho das nanopartículas foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), usando um microscópio JEOL JEM 2100, operando a 200 kV.

4.3 Preparação do MEA e teste em célula unitária

Nos eletrodos de tecido de carbono teflonado (30% de PTFE, fornecidos pela ElectroChem, Inc.), de 5 cm^2 de área geométrica, foi aplicada a camada catalítica, a qual é composta de uma massa pré-estabelecida de eletrocatalisador e também uma solução de Nafion (DuPont - 5% em massa), respeitando, para todos os casos, a proporção de 65:35 (% de massa), respectivamente. Essa camada foi depositada no tecido de carbono por meio da técnica de pintura manual, e então o conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA), disposto entre dois suportes mecânicos e isolantes de teflon, sob temperatura de 125°C , foi prensado durante 10 min, com pressão de 247 kgf cm^{-2} . Como ânodos foram avaliados os eletrocatalisadores Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Sn/C}_{(\text{liga})}$, $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e $\text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e no cátodo,

sempre o Pt/C. Cada *MEA* foi posicionado entre duas placas de grafite, que contém canais responsáveis por distribuir uniformemente o combustível e o oxigênio em toda a superfície dos eletrodos. As placas de grafite foram cercadas por duas placas metálicas, por onde há a coleta de corrente elétrica (usando uma carga dinâmica externa TDI RBL 488) e se mede a diferença de potencial. Todo este sistema foi fixado por parafusos, garantindo assim a integridade mecânica da célula unitária. Os parâmetros operacionais foram previamente otimizados tais como carga de catalisador depositada nos eletrodos, espessura do eletrólito utilizado, temperatura de funcionamento da célula, vazão e concentração da solução de etanol como combustível e pressão catódica do oxigênio previamente umidificado a 80°C. Uma bomba peristáltica foi utilizada para que o controle da vazão de combustível que entra no ânodo seja regular e de maneira contínua.

O desempenho elétrico dos eletrocatalisadores foi avaliado por meio de curvas de polarização ($V-I$) e, conseqüentemente, pelas curvas de potência ($VI-I$). Tanto a corrente quanto a potência elétrica foram normalizadas pela área do eletrodo, de forma que corrente e potência foram computadas como densidade de corrente j ($A\ cm^{-2}$) e densidade de potência p ($mW\ cm^{-2}$). As curvas foram estabelecidas no intervalo de potencial de circuito aberto até valores próximos da voltagem mínima, com uma velocidade de aquisição de aproximadamente $0,05\ A\ s^{-1}$. Antes de cada teste, porém, foi realizado um procedimento visando à remoção de qualquer resíduo de síntese ou da pintura nos eletrodos bem como à ativação do Nafion. Para isso, utilizou-se hidrogênio como combustível, mantendo a célula em funcionamento contínuo por um período de 2 h, sob um potencial de 500 mV. Em seguida, a solução de etanol é direcionada para a célula e a gravação das curvas é feita apenas quando o potencial de circuito aberto se mantém estável. O mesmo processo também foi realizado para os combustíveis acetaldeído e ácido acético.

4.4 Análise dos produtos por cromatografia a gás

A identificação dos produtos foi feita pela técnica de Cromatografia a Gás (CG), utilizando um cromatógrafo 7890A Agilent GC System. Foram adotadas as seguintes condições operacionais: coluna cromatográfica capilar HP/PlotU (30 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro), Detector de Condutividade Térmica (TCD); vazão do gás de arraste (H_2) de $45\ mL\ min^{-1}$; divisão da amostra no injetor (*SPLIT Mode*) 1/20; volume injetado de 1 μL . As temperaturas de operação foram: injetor a 180°C, detector a 220°C e a coluna com temperatura programada, iniciando-se em 60°C por 2 min, seguida de elevação de

20°C min⁻¹ até atingir 160°C, permanecendo por 4 min nessa temperatura final. Foram preparadas previamente soluções analíticas (vide Anexo A) de 10 a 1000 mmol L⁻¹ como padrões de acetaldeído, ácido acético, etanol e acetato de etila. Já para o dióxido de carbono, as curvas analíticas utilizadas foram soluções aquosas de CO₂ em diferentes temperaturas, obedecendo à solubilidade deste composto em água [77]. Os produtos da eletro-oxidação do etanol coletados no efluente anódico foram avaliados em termos de seletividade (*S*), por meio equações 10, 11 e 12:

$$\%S_{AAL} = \frac{C_{AAL}}{C_{AAL} + C_{AA} + C_{CO_2}} \times 100\% \quad (10)$$

$$\%S_{AA} = \frac{C_{AAL}}{C_{AAL} + C_{AA} + C_{CO_2}} \times 100\% \quad (11)$$

$$\%S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{AAL} + C_{AA} + C_{CO_2}} \times 100\% \quad (12)$$

$$\%\tau = \frac{C_{AAL} + C_{AA} + C_{CO_2}}{[EtOH]_i} \times 100\% \quad (13)$$

$$\%BM_{Comb} = \frac{[Comb] + [Produtos]}{[Comb]_i} \times 100\% \quad (14)$$

onde C_{AAL} , C_{AA} e C_{CO_2} são as concentrações produzidas de acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono, respectivamente. Já a conversão (τ) é calculada pela equação 13, com $[EtOH]_i$ representando a quantidade inicial de etanol que entra na célula. O balanço de massa (eq. 14) correspondente a cada combustível, BM_{Comb} , considera sua concentração inicial, $[Comb]_i$, a concentração encontrada no efluente anódico, $[Comb]$, e também a soma das concentrações dos produtos formados $[Produtos]$.

A célula foi mantida em corrente constante até a estabilização do potencial e então foi feita a coleta de uma alíquota dos produtos. As amostras coletadas, que saem na forma de gás da célula, passaram por um condensador. Os produtos na fase líquida foram injetados manualmente no cromatógrafo, com auxílio de uma seringa.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização físico-química

Os difratogramas de raios-X indicam as fases contidas nos eletrocatalisadores estudados, conforme mostra a Figura 6.

Figura 6: Difratogramas de raio-X dos eletrocatalisadores **a)** Pt₉(SnO₂)/C, **b)** Pt₃(SnO₂)/C, **c)** Pt(SnO₂)/C, **d)** Pt₃Sn/C_(liga) e **e)** Pt/C.

Todos os difratogramas apresentaram um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, referente ao suporte de carbono Vulcan XC72R. O difratograma do eletrocatalisador Pt/C apresentou cinco picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina e suas ligas (JCPDS 4-802). Estes picos também foram observados para o eletrocatalisador Pt₃Sn/C_(liga),

entretanto com um ligeiro deslocamento em direção à menores valores de 2θ , mostrando neste caso, a formação de liga entre os átomos de Pt e de Sn. Para os eletrocatalisadores PtSnO_2/C , os cinco picos relativos à fase CFC da Pt também foram verificados, no entanto, o deslocamento destes em relação ao difratograma do Pt/C não foi observado, mostrando que a formação de liga Pt-Sn não ocorreu. Contudo, observou-se no difratograma destes eletrocatalisadores a presença de dois picos, em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , os quais são atribuídos à fase tetragonal do SnO_2 (JCPDS 41-1445) [78], tornando-se mais pronunciados a medida que a quantidade de estanho aumenta nestes materiais. A Tabela 1 mostrou que o tamanho médio de cristalito da fase (CFC) da Pt para cada eletrocatalisador preparado está na faixa de 2 a 3 nm, valores semelhantes àqueles observados para o Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$. Dessa forma, deve-se enfatizar que será completamente descartada qualquer interferência no desempenho elétrico dos catalisadores em relação ao tamanho de cristalito. As razões atômicas Pt:Sn feitas por EDS exibiram valores próximos aos nominais.

Tabela 1: Razões atômicas Pt:Sn e tamanhos de partícula e cristalito dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Razão atômica Pt:Sn nominal	Razão atômica Pt:Sn real	Tamanho médio de partícula (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)
Pt/C	-	-	-	3,0
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$	75:25	77:23	3,2	2,5
$\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$	50:50	59:41	3,1	2,6
$\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$	75:25	80:20	3,1	2,5
$\text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C}$	90:10	92:8	3,1	2,4

As microscopias eletrônicas de transmissão e os histogramas referentes ao diâmetro das partículas dos materiais são mostrados na Figura 7a-d. Todos os eletrocatalisadores apresentaram uma dispersão das nanopartículas (pontos mais escuros) sobre a superfície do suporte de carbono (região um pouco mais clara).

Figura 7: Micrografias e histogramas do tamanho de partícula dos eletrocatalisadores **a)** $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$, **b)** $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, **c)** $\text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e **d)** $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$.

O tamanho médio das nanopartículas em todos os casos foi de aproximadamente 3 nm, valor semelhante ao observado por DRX (Tabela 1), e os histogramas apresentaram faixas estreitas de distribuição (1-5 nm), mostrando a eficácia do método de síntese em reduzir homogeneamente a fase ativa sob o suporte, de maneira controlada.

5.2 Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC

Inicialmente foi realizado um estudo visando à otimização dos parâmetros de operação da célula. Para isso, foi utilizado o eletrocatalisador Pt(SnO₂)/C no ânodo e o Pt/C no cátodo e os resultados são mostrados nas Figuras 8-13. A escolha de se utilizar o catalisador Pt(SnO₂)/C para a otimização foi baseada em testes eletroquímicos (voltametria cíclica e cronoamperometria) previamente realizados com catalisadores preparados com diferentes razões de Pt e SnO₂ [75]. Nestes testes, a temperatura ambiente, o material preparado com a razão molar Pt:SnO₂ de 1:1 apresentou o melhor desempenho na oxidação eletroquímica do etanol.

A Figura 8 mostra a relação entre a carga de platina (massa de metal depositada sobre unidade de área eletródica) sobre cada eletrodo com o desempenho elétrico da célula. Com 2 mg Pt cm⁻² tanto no ânodo quanto no cátodo foi verificada uma melhor resposta elétrica, atingindo uma densidade de potência de aproximadamente 100 mW cm⁻².

Figura 8: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como eletrocatalisador anódico: carga de platina.

A Figura 9 mostra o efeito da espessura de três eletrólitos, o Nafion 117 (espessura de 183 μm), o Nafion 115 (com 127 μm) e também o Nafion 112 (de 51 μm). É evidente que o potencial de circuito aberto aumenta a medida que a espessura da membrana também aumenta. Isto é consequência de uma menor taxa de *crossover* do combustível, que pode envenenar o eletrocatalisador catódico, diminuindo assim o potencial de partida. Isso pode ser claramente observado na curva de polarização e de densidade de potência correspondente ao Nafion 112. O *crossover* perde intensidade para eletrólitos mais espessos. No caso do Nafion 117 e do 115, ambos apresentaram um desempenho bastante similar nas regiões de polarização por ativação e ôhmica (até 0,25 A cm^{-2}). O Nafion 115

exibiu uma melhor condução iônica para altos valores de densidade de corrente, entretanto, em termos de densidade de potência, ambos alcançaram os 100 mW cm^{-2} . Neste caso, decidiu-se pelo uso da membrana mais espessa (Nafion 117) a fim de assegurar que haja uma menor quantidade de *crossover* do combustível.

Figura 9: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como eletrocatalisador anódico: espessura do eletrólito.

De acordo com a Figura 10, o maior desempenho elétrico acompanhou o aumento da temperatura da célula. Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura favorece tanto a cinética reacional da oxidação do etanol e da redução do oxigênio como também a condução iônica. Para 100°C , a densidade de potência superou os 102 mW cm^{-2} , desempenho superior a três vezes ao do apresentado em 60°C , com 30 mW cm^{-2} .

Figura 10: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como eletrocatalisador anódico: temperatura da célula.

A vazão de entrada do etanol no ânodo foi avaliada de $0,5$ até 6 mL min^{-1} , conforme visto na Figura 11. Valores inferiores a $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ mostraram uma menor resposta elétrica na região de difusão (transporte de massa) devido à falta de combustível a medida que corrente é solicitada (acima de $0,2 \text{ A cm}^{-2}$). Entretanto, para valores superiores a 2 mL min^{-1} não houve alteração significativa entre as curvas de polarização e densidades de potência máxima.

Figura 11: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como eletrocatalisador anódico: vazão de entrada de combustível.

A influência da concentração do combustível é observada na Figura 12, avaliada em uma faixa de $0,08$ a 10 mol L^{-1} . Em termos de densidade de potência máxima, o melhor desempenho foi verificado ao utilizar uma concentração de 2 mol L^{-1} , que alcançou 101 mW cm^{-2} . Para 10 mol L^{-1} foi observado uma degradação do eletrodo anódico, ocasionado pela descamação da camada catalítica decorrente do excesso de etanol. Por outro lado, para $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, a densidade de corrente máxima foi a menor. Isso pode ser explicado pela falta de combustível que chega ao eletrocatalisador a medida que a corrente elétrica é solicitada, ou seja, em correntes elevadas, a velocidade de combustível consumido é muito maior do que aquela que chega à superfície do eletrocatalisador.

Figura 12: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como eletrocatalisador anódico: concentração de etanol.

O efeito da pressão catódica é verificado na Figura 13. Em geral, o desempenho elétrico da célula aumenta com o aumento da pressão. Este fato está relacionado com a taxa de *crossover*, sendo que para maiores pressões no cátodo menor é a quantidade de etanol que cruza pelo eletrólito [79]. Dessa forma, o potencial de circuito aberto aumenta para maiores valores de pressão aplicada, assim como a potência máxima atingida. É importante ainda ressaltar que a variação da vazão de oxigênio no cátodo (não mostrada aqui) não acarretou em significantes modificações no desempenho elétrico da célula, dessa forma escolheu-se 500 mL min^{-1} para garantir que este parâmetro não cause interferência, ou interfira o mínimo possível, nas outras condições estudadas.

Figura 13: Otimização dos parâmetros operacionais da DEFC utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como eletrocatalisador anódico: pressão de saída do cátodo.

A partir dos resultados de otimização, as melhores condições (2 mg Pt cm^{-2} no ânodo e no cátodo, Nafion 117 como membrana, temperatura de 100°C , 2 mol L^{-1} de etanol, vazão de etanol de 2 mL min^{-1} e pressão de O_2 de 2 bar) foram mantidas para todos os próximos testes envolvendo os diferentes eletrocatalisadores.

5.3 Testes utilizando etanol diretamente como combustível na célula

A Figura 14 mostra o desempenho elétrico da DEFC utilizando diferentes eletrocatalisadores como ânodos. Pode-se notar um melhoramento efetivo na resposta elétrica quando na Pt é adicionado o Sn, seja na forma de liga seja na fase de SnO_2 .

Figura 14: Desempenho elétrico da DEFC **a)** curvas de polarização e **b)** densidade de potência, utilizando diferentes catalisadores no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) e Pt/C no cátodo (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como membrana, concentração e vazão de etanol no ânodo de 2 mol L^{-1} e 2 mL min^{-1} .

Embora tenham apresentado valores aproximados de potencial de circuito aberto (entre $770 - 825 \text{ mV}$) os eletrocatalisadores a base de PtSn tem desempenhos elétricos distintos, sobretudo em densidades de corrente acima de $0,1 \text{ A cm}^{-2}$. Dentre eles, observou a seguinte ordem decrescente no desempenho: $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C} > \text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C} > \text{PtSn}/\text{C}_{(\text{liga})} > \text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$. Alguns autores tem relatado melhores resultados utilizando razões $\text{Pt}:\text{Sn}$ similares [40,80,81]. Além disso, basicamente com as mesmas proporções atômicas,

o electrocatalisador $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$ apresentou uma menor resposta elétrica, fornecendo uma densidade de potência máxima de 87 mW cm^{-2} , enquanto que o $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$ alcançou 127 mW cm^{-2} .

O desempenho elétrico da DEFC é resultado de reações anódicas que ocorrem na superfície dos electrocatalisadores, que podem assumir cinco possíveis rotas reacionais, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15: Produtos da eletro-oxidação do etanol detectados **a)** diagrama das prováveis rotas e **b)** reações anódicas.

Pela rota (1) a molécula do etanol é completamente oxidada a CO_2 com a quebra da ligação C-C. Neste caso, ocorre a transferência de doze elétrons para o circuito externo. No entanto, com as condições utilizadas na DEFC (temperatura $\leq 100^\circ\text{C}$) a quebra da ligação C-C é bastante difícil, assim a reação de dehidrogenação do etanol a acetaldeído, com a transferência de apenas dois elétrons é bastante favorecida (rota 2). O ácido acético é outro produto que pode ser formado na eletro-oxidação do etanol e isto pode ocorrer por duas rotas distintas: pela rota (3), diretamente a partir do etanol, com quatro elétrons transferidos ou ainda pela rota (4), a partir do acetaldeído, com transferência, neste caso, de dois elétrons. O acetaldeído formado na eletro-oxidação do etanol pode também ser oxidado completamente a CO_2 transferindo dez elétrons, conforme mostrado na rota (5). O ácido acético proveniente da rota (3) ou da (4) é considerado como o final da rota reacional do etanol, uma vez que nas condições da célula é impossível oxidá-lo a CO_2 [82,83].

5.4 Análise cromatográfica dos produtos da eletro-oxidação do etanol

Na Figura 16 é mostrado um cromatograma típico do efluente anódico de uma DEFC. Os produtos identificados e quantificados foram o CO_2 , o acetaldeído, o ácido acético e o acetato de etila. A formação do acetato de etila provém da reação de esterificação entre o etanol e o ácido acético, a qual ocorre nos sítios ácidos (grupos $-\text{SO}_3\text{H}$) do Nafion presente na camada catalítica dos *MEA*. Na quantificação dos produtos da eletro-oxidação do etanol, as quantidades determinadas de acetato de etila foram incluídas na quantificação do etanol e do ácido acético.

Figura 16: Cromatograma típico do efluente anódico de uma DEFC.

Na quantificação dos produtos da eletro-oxidação do etanol por CG, foi observado no efluente anódico da DEFC que a concentração de todos os produtos formados aumentava com o aumento da densidade de corrente solicitada (ou menores valores de potencial). Dessa forma escolhemos quantificar os produtos formados na densidade de corrente máxima (potencial de aproximadamente 50 mV).

Na Tabela 2 são mostradas as concentrações do etanol (que não reagiu) e dos produtos presentes no efluente do ânodo da DEFC, o balanço de massa e as densidades de corrente e potência máximas alcançadas pelos diferentes eletrocatalisadores.

Tabela 2: Concentração de etanol e dos produtos no efluente anódico da DEFC, balanço de massa e densidades de corrente e potência máximas obtidas para os eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Concentração (mmol L ⁻¹)				BM_{EtOH} (%)	j_{max} (mAcm ⁻²)	p_{max} (mWcm ⁻²)
	AAL*	AA*	CO ₂	EtOH*			
Pt/C	65	5	6	1870	97	200	24
Pt ₃ Sn/C _(liga)	56	20	3	1910	99	320	87
Pt ₉ (SnO ₂)/C	62	13	5	1883	98	300	65
Pt(SnO ₂)/C	55	25	2	1867	97	360	101
Pt ₃ (SnO ₂)/C	44	37	3	1826	95	440	127

*AAL: acetaldeído, AA: ácido acético, EtOH: etanol.

Os valores do balanço de massa encontraram-se na faixa de 95 a 99%, mostrando-se bastante razoáveis, uma vez que parte do etanol (ou até dos produtos) pode sofrer *crossover* do ânodo para o cátodo e não ser contabilizado entre os produtos do efluente anódico. Dados similares foram relatados por Lamy *et al.* [19], que monitoraram a quantidade de etanol no cátodo durante um período de 7 h. Neste estudo, os autores verificaram um aumento do *crossover* com o tempo de operação da célula e quantificaram valores de aproximadamente até 15% da quantidade inicial do combustível no cátodo ao final do experimento.

Para o eletrocatalisador Pt/C observou-se que dentre o produtos formados o acetaldeído é produzido em maior quantidade. Resultados semelhantes foram observados para o eletrocatalisador Pt₉(SnO₂)/C, o qual apresenta uma grande quantidade de Pt em relação ao Sn. A produção do acetaldeído ocorre nos sítios de Pt por meio de duas desprotonações da molécula do etanol [84]. Para o eletrocatalisador Pt₉(SnO₂)/C observou-se também um pequeno incremento na formação de ácido acético em relação ao eletrocatalisador Pt/C, o que pode ser atribuído a presença da fase SnO₂, a qual fornece espécies oxigenadas, favorecendo a formação de ácido acético através da rota (3), diretamente a partir do etanol, ou por meio da rota (4), a partir do acetaldeído.

Nos eletrocatalisadores PtSnO_2/C observou-se um aumento na produção de ácido acético e na densidade de potência máxima da célula na seguinte ordem: $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C} > \text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C} > \text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C}$, enquanto que, a produção de acetaldeído decresce na mesma ordem. Estes resultados mostram que a produção do ácido acético, seja pela rota (4), a partir do acetaldeído proveniente da eletro-oxidação do etanol ou pela rota (3), diretamente a partir do etanol, leva a formação total de quatro elétrons contra apenas dois quando somente o acetaldeído é formado. Assim, conforme observado na Figura 17, o catalisador $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$ apresentou a maior razão AA/AAL e também o melhor desempenho em célula. Vale ressaltar, que a eletro-oxidação completa do etanol a CO_2 é um processo que envolve doze elétrons, o que poderia resultar em densidades de corrente e de potência mais elevadas, entretanto, a quantidade de CO_2 produzida por todos os eletrocatalisadores é muito pequena. Assim, a quantidade de ácido acético produzida pelos eletrocatalisadores PtSnO_2/C influenciou diretamente no desempenho da célula. Por outro lado, a razão AA/AAL não está diretamente relacionada à quantidade de Sn presente nos eletrocatalisadores, mas apresentou um valor máximo para o eletrocatalisador $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$.

O eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$, o qual o Pt-Sn encontra-se na forma de liga, apresentou como principal produto formado o acetaldeído, no entanto, sua razão AA/AAL, de 0,36 é bem maior que a observada para o eletrocatalisador Pt/C , de 0,08. Isto mostra que a presença de Sn mesmo na forma de liga Pt-Sn, se comparado à Pt pura, pode levar a formação de espécies oxigenadas à mais baixos sobrepotenciais, as quais facilitam a eletro-oxidação direta do etanol a ácido acético (rota 3) ou por meio da eletro-oxidação do acetaldeído (rota 4). Porém, quando comparado ao eletrocatalisador $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$, o qual possui a mesma razão atômica Pt:Sn, este apresentou uma razão AA/AAL maior (0,84) que o material na forma de liga. Isto sugere que a coexistência de fases de Pt e SnO_2 presentes neste catalisador são mais efetivas para produção de ácido acético se comparada à liga Pt-Sn.

Figura 17: Relação entre a razão das concentrações de ácido acético [AA] e acetaldeído [AAL] com as densidades de potência máximas dos diferentes catalisadores.

Na Figura 18 é mostrada a quantificação dos produtos na forma de seletividade (% produtos formados) a uma densidade de corrente constante de 0,2 A cm⁻² para os diferentes electrocatalisadores. Esse valor de densidade de corrente escolhido baseou-se na média dos valores correspondentes aos de potência máxima, vista na Figura 14b. Para o electrocatalisador Pt/C observou-se que o acetaldeído é formado com 86% de seletividade, enquanto que, o ácido acético e o CO₂ apresentaram apenas 7%, para ambos os casos. O electrocatalisador Pt₉(SnO₂)/C também foi altamente seletivo para a formação de acetaldeído (82%), no entanto, verificou-se, neste caso, um incremento para formação de ácido acético (13%). Este valor praticamente dobra em relação ao do Pt/C, mostrando que a presença de uma pequena quantidade de SnO₂ contribuiu para a formação de ácido acético. Quanto à formação de CO₂, a seletividade (5%) praticamente não diminuiu muito em relação ao caso anterior. O electrocatalisador na forma de liga, Pt₃Sn/C(liga), mostrou também que o acetaldeído (processo envolvendo dois elétrons por molécula de etanol) é o principal produto formado, com 76% de seletividade. Neste caso, observou-se também um incremento de 3 vezes na formação de ácido acético (21%) em relação ao Pt/C (7%). Porém, a seletividade a CO₂, a qual apresenta um baixo valor para o Pt/C (7%), diminuiu praticamente a metade. Para o Pt₃(SnO₂)/C e o Pt(SnO₂)/C observou-se uma diminuição na

seletividade a acetaldeído e um incremento na seletividade a ácido acético, em relação aos outros eletrocatalisadores, sendo que, para o $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$, o acetaldeído e o ácido acético foram formados praticamente com a mesma proporção. Apesar de não ser observada a formação de CO_2 (processo envolvendo doze elétrons por molécula de etanol) para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, estes apresentaram os melhores desempenhos elétricos, o que pode ser atribuído à maior formação de ácido acético (processo envolvendo quatro elétrons por molécula de etanol). Para os eletrocatalisadores em que foi observada a formação de CO_2 , isto ocorreu em pequenas quantidades (seletividades de cerca de 5%) o que acabou não contribuindo de forma significativa para o desempenho elétrico dos mesmos.

Figura 18: Seletividade dos produtos anódicos coletados da DEFC operando a $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ utilizando diferentes eletrocatalisadores.

5.5 Efeito da concentração de etanol na conversão e na seletividade dos produtos formados

Na Tabela 3 é mostrada a conversão do etanol, a seletividade dos produtos formados e a densidade de potência máxima obtida para o eletrocatalisador $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, operando com diferentes concentrações de solução de etanol. O efeito da concentração de

etanol foi anteriormente mostrado na Figura 12 e seguiu a seguinte ordem crescente de desempenho elétrico: $0,08 < 0,40 < 2,00 \text{ mol L}^{-1}$. Para as concentrações de 0,08, 0,40 e $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol foram observadas conversões de 18% ($0,014 \text{ mol L}^{-1}$), 12% ($0,048 \text{ mol L}^{-1}$) e 4% ($0,084 \text{ mol L}^{-1}$), mostrando que a conversão do etanol a produtos é maior para baixas concentrações do combustível, contudo, vale ressaltar que a quantidade de produtos formados aumenta com o aumento da concentração de etanol para valores de até $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 3: Seletividade e conversão em produtos anódicos do catalisador Pt(SnO₂)/C operando na máxima corrente para diferentes concentrações de etanol.

Concentração de combustível (mol L^{-1})	0,08	0,40	2,00
Seletividade a Acetaldeído (% molar)	40	58	67
Seletividade a Ácido Acético (% molar)	25	28	30
Seletividade a CO ₂ (% molar)	35	14	3
Conversão de Etanol (%)	18	12	4
Densidade de potência máxima (mW cm^{-2})	55	80	101

Analisando os resultados da Tabela 3 observou-se também que a seletividade dos produtos formados varia com a concentração de combustível. A seletividade a CO₂ aumentou com a diminuição da concentração de etanol, enquanto que, a seletividade a acetaldeído aumentou com o aumento da concentração de etanol. Isso mostrou, portanto, que as produções de CO₂ e acetaldeído seguem tendências contrárias entre si. Tal comportamento talvez possa ser explicado pelo tempo de residência das moléculas de etanol adsorvidas nos sítios catalíticos do eletrocatalisador. No caso de baixa concentração de combustível ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$) isto pode resultar em um maior tempo de residência da molécula de etanol nos sítios ativos do eletrocatalisador, aumentando a probabilidade da quebra da ligação C-C, levando assim a formação de CO₂ por meio da rota (1) e/ou das rotas (2) e (5). Para maiores concentrações de combustível, aumenta a probabilidade das moléculas de etanol chegarem aos sítios ativos do eletrocatalisador, favorecendo a

dessorção do acetaldeído por meio da rota (2). Por outro lado, a seletividade a ácido acético (praticamente não mudou) apresentou um pequeno incremento com o aumento da concentração de etanol.

Alguns trabalhos tem relatado a influência da concentração de combustível na distribuição dos produtos formados. Para Gonzalez *et al.* [85], altas concentrações de etanol não favorecem sua oxidação total a CO_2 , devido à menor taxa de ativação da água (formação de OH_{ads} na superfície catalítica), processo por meio do qual as espécies oxigenadas promovem a formação CO_2 . Entretanto, concentrações elevadas do combustível são atrativas do ponto de vista prático por aumentar o desempenho elétrico da célula, tal qual foi observado em nosso trabalho. De acordo com Behm *et al.* [86], o decréscimo da concentração de etanol é responsável por aumentar a probabilidade dos produtos de oxidação (principalmente do acetaldeído formado) se readsorver no catalisador, conduzindo à reação até a formação de CO_2 . Além disso, este efeito de “readsorção seguido de reação”, de fato, torna-se dominante sob as condições reais da célula. Em outro estudo, Behm *et al.* [87] verificaram que tanto a corrente faradaica total como a quantidade relativa de CO_2 diminuem intensamente com a concentração de etanol, enquanto que as porções de acetaldeído e de ácido acético aumentam gradativamente. Tais resultados seguem a mesma tendência dos valores apresentados na Tabela 3.

5.6 Testes utilizando acetaldeído diretamente como combustível na célula

Além do etanol, foi utilizado acetaldeído como combustível no ânodo da célula, porém em uma concentração de 1 mol L^{-1} . Todos os outros parâmetros operacionais foram mantidos. O desempenho elétrico de cada catalisador é mostrado na Figura 19. As curvas de polarização (Figura 19a) mostraram que o potencial de circuito aberto esteve na faixa entre 805 até 850 mV para os eletrocatalisadores binários e 620 mV para o Pt/C, evidenciando novamente o melhoramento elétrico em virtude da adição do Sn.

Figura 19: Desempenho elétrico **a)** curvas de polarização e **b)** densidade de potência fornecida pela célula abastecida com acetaldeído, utilizando diferentes catalisadores no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) e Pt/C no cátodo (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito, concentração e vazão de acetaldeído no ânodo de 1 mol L^{-1} e 2 mL min^{-1} .

Embora os valores de circuito aberto para o acetaldeído como combustível sejam ligeiramente superiores aos do etanol, os valores de densidade de potência máxima (Figura 19b) foram praticamente a metade daqueles observados para o etanol, para todos os eletrocatalisadores. O desempenho elétrico dos eletrocatalisadores seguiu uma ordem semelhante àquela observada para etanol diretamente como combustível: $(\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}) >$

$\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C} \approx \text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})} > \text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$, no entanto, as diferenças nas densidades de potências máximas foram menores que as observadas quando se utilizou etanol como combustível.

5.7 Análise cromatográfica dos produtos da eletro-oxidação do acetaldeído

O acetaldeído é um composto de difícil manuseio, uma vez que sua temperatura de ebulição é 21°C, por isso, demanda-se certo cuidado para as análises de quantificação dos produtos, como o resfriamento do local de trabalho assim como dos acessórios de coleta desse composto.

Os produtos da eletro-oxidação do acetaldeído identificados foram apenas ácido acético e CO_2 e suas quantidades produzidas pelos diferentes eletrocatalisadores são apresentadas na Tabela 4. Conforme observado anteriormente para a eletro-oxidação do etanol, foi verificado um aumento da quantidade total de produtos formados com o aumento da corrente solicitada. O eletrocatalisador Pt/C produziu uma quantidade de ácido acético (18 mmol L^{-1}) cerca de três vezes maior que a observada na eletro-oxidação do etanol (5 mmol L^{-1} – Tabela 2), porém a quantidade de CO_2 obtida foi praticamente a mesma. Entretanto, deve-se enfatizar que ao partir do acetaldeído diretamente como combustível, não há liberação de dois elétrons correspondentes à rota (2), como no caso do etanol direto, levando assim a uma menor resposta elétrica. Para os eletrocatalisadores a base PtSn as quantidades de CO_2 foram semelhantes, porém as de ácido acético aumentaram gradativamente com o aumento do desempenho da célula.

Comparando as quantidades de ácido acético formadas na eletro-oxidação do acetaldeído (Tabela 4) com as da eletro-oxidação do etanol (Tabela 2) para os eletrocatalisadores PtSn, observou-se valores (mmol L^{-1}) bastantes semelhantes. Neste caso, se todo o ácido acético fosse proveniente da rota (4), ou seja, fosse formado a partir do acetaldeído, esperava-se, a princípio, uma maior quantidade de ácido acético quando se utiliza o acetaldeído diretamente como combustível. Dessa forma, estes resultados sugerem que parte do ácido acético formado na eletro-oxidação do etanol provém diretamente de sua eletro-oxidação por meio da rota (3). Giz *et al.* [88] assim como Abd-El-Latif *et al.* [89] afirmaram que a partir dos planos (111) da platina ($2\theta = 40^\circ$), o ácido acético pode ser produzido diretamente do etanol ao invés de ter como intermediário o acetaldeído.

Tabela 4: Densidades de corrente e potência máximas, concentração, seletividade e balanço de massa dos produtos formados no ânodo da célula abastecida com acetaldeído, operando em torno de 50 mV para diferentes catalisadores.

Eletrocatalisador	Concentração (mmol L ⁻¹)			BM_{AAL} (%)	Seletividade (%)		j_{max} (mA cm ⁻²)	p_{max} (mW cm ⁻²)
	AA*	CO ₂	AAL*		AA	CO ₂		
Pt/C	18	5	1000	102	78	22	140	18
Pt ₃ Sn/C _(liga)	22	4	901	93	85	15	220	46
Pt ₉ (SnO ₂)/C	20	5	965	99	80	20	180	40
Pt(SnO ₂)/C	25	4	934	96	86	14	200	50
Pt ₃ (SnO ₂)/C	30	4	946	98	88	12	220	58

*AAL: acetaldeído, AA: ácido acético.

5.8 Testes utilizando ácido acético diretamente na célula

Os testes com ácido acético 1 mol L⁻¹ diretamente como combustível, satisfazendo os mesmos parâmetros operacionais utilizados anteriormente foram realizados. Contudo não foi observada corrente elétrica significativa, indicando que o ácido acético não pode ser oxidado com eletrocatalisadores de Pt e PtSn nas condições da célula ou ainda, que sua eletro-oxidação leva a formação de espécies capazes de envenenar os sítios catalíticos, desativando-os rapidamente. Neste caso, como esperado, somente ácido acético foi detectado por CG no efluente anódico.

5.9 Testes utilizando mistura de combustíveis diretamente na célula

Recentemente, foi apresentado na literatura que mesmo os produtos da eletro-oxidação do etanol, como por exemplo o ácido acético, ainda que em baixas quantidades, interferem no desempenho dos eletrocatalisadores. Prieto e Tremiliosi-Filho [90] realizaram um estudo sobre a oxidação de etanol na presença de ácido acético utilizando Pt/C como catalisador. Os experimentos de FTIR *in situ* mostraram que o acetato proveniente de 0,1 μmol L⁻¹ de ácido acético adicionado a solução aquosa de etanol tem um efeito significativo ao bloquear os sítios ativos de platina, levando a uma menor formação de acetaldeído e CO₂, diminuindo assim a atividade eletroquímica da ROE. Convém ressaltar que as medidas *in situ* foram realizadas em meia célula eletroquímica, sendo estas condições diferentes das observadas em DEFC unitárias.

Para avaliar se o acetaldeído e o ácido acético afetam o desempenho da DEFC foram realizados experimentos nos quais estes compostos foram adicionados à solução de etanol. Assim, foram obtidas curvas de polarização e de densidade de potência, utilizando solução de etanol (2 mol L^{-1}), solução de etanol com acetaldeído (2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), solução de etanol com ácido acético (2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e solução de acetaldeído (1 mol L^{-1}), sobre os eletrocatalisadores Pt/C e Pt(SnO₂)/C. Estas curvas são mostradas nas Figuras 20 e 21.

A adição de acetaldeído à solução de etanol provocou uma queda de desempenho elétrico tanto para o eletrocatalisador Pt/C (Figura **20a-b**) como para o Pt(SnO₂)/C (Figura **21a-b**). Desta forma, acreditamos que o acetaldeído interfere na eletro-oxidação do etanol, possivelmente devido à sua adsorção nos sítios de Pt ser mais intensa do que a do etanol e à sua cinética de oxidação ser mais lenta do que a do álcool. Isto pode ser observado na Figura **21b** quando a célula é operada somente com acetaldeído, alcançando 50 mW cm^{-2} , enquanto que aquela que utilizou apenas etanol atingiu o dobro de densidade de potência.

Quando a célula foi operada utilizando a solução de etanol/ácido acético (2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) praticamente não foram observadas mudanças significativas nas curvas de polarização tanto para o eletrocatalisador Pt/C como para o Pt(SnO₂)/C. Dessa forma, estes resultados mostraram que o ácido acético não interfere na eletro-oxidação do etanol, mesmo em quantidade relativamente grande ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) se comparada com as quais foram produzidas pela célula ($\sim 0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Convém ressaltar também, como já mostrado acima, que estes eletrocatalisadores não apresentam atividade catalítica para a eletro-oxidação do ácido acético (item 5.8). Assim, nas condições utilizadas, o ácido acético é um produto final da eletro-oxidação do etanol e sua posterior oxidação não ocorre nestas condições. Portanto, pode-se descartar o fato de que este composto seja considerado um veneno para os eletrocatalisadores utilizados.

Figura 20: Desempenho elétrico utilizando diferentes combustíveis **a)** curvas de polarização utilizando Pt/C no ânodo **b)** curvas de densidade de potência para Pt/C no ânodo. Carga catalítica no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) com todos os cátodos utilizando Pt/C (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito e vazão de combustível no ânodo de 2 mL min^{-1} . AA ácido acético, AAL acetaldeído e EtOH etanol.

Figura 21: Desempenho elétrico utilizando diferentes combustíveis **a)** curvas de polarização utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ no ânodo e **b)** curvas de densidade de potência para $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ no ânodo. Carga catalítica no ânodo (2 mg Pt cm^{-2}) com todos os cátodos utilizando Pt/C (2 mg Pt cm^{-2}). Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito e vazão de combustível no ânodo de 2 mL min^{-1} . AA ácido acético, AAL acetaldeído e EtOH etanol.

5.10 Testes de recirculação de combustível

Além das curvas de polarização e as de densidade de potência realizadas anteriormente, foram avaliados também a influência do tempo na estabilidade do potencial, a uma corrente elétrica fixa, utilizando os combustíveis e suas misturas. Para isso, o

efluente anódico foi continuamente redirecionado para a entrada da célula de forma a manter o combustível em recirculação. Etanol (1 mol L^{-1}), acetaldeído (1 mol L^{-1}) e as misturas de etanol com acetaldeído (1 e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) e a de etanol com ácido acético (1 e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados como combustíveis. Estes testes são apresentados na Figura 22.

Na Figura **22a**, observa-se para a célula operando somente com etanol uma queda do potencial nos primeiros 3 min, e após este período a queda do potencial torna-se menos acentuada. Quando a célula foi operada utilizando a mistura de etanol/ácido acético praticamente o mesmo comportamento foi observado. Além disso, as quantidades de acetaldeído formadas quando se utiliza apenas etanol ou a mistura etanol/ácido acético foram praticamente idênticas (Figura **22b**), mostrando que o ácido acético não interfere na eletro-oxidação do etanol, mesmo em quantidades apreciáveis. A formação de CO_2 não foi detectada nestas condições em nenhum dos casos. Estes resultados corroboraram com as curvas de polarização e de potência mostradas nas Figuras 20 e 21. Portanto, nas condições utilizadas, o ácido acético não é o responsável pela queda de desempenho da célula, conforme relatado por Prieto e Tremiliosi-Filho [90], em estudos eletroquímicos e medidas de FTIR *in situ*.

Quando se utilizou a mistura etanol/acetaldeído, a queda de potencial nos 10 min iniciais de operação é bem mais intensa que a observada para a célula operando com etanol ou etanol/ácido acético, e esta queda continuou ocorrendo de forma acentuada nos minutos seguintes. Quando se utilizou somente o acetaldeído como combustível observou-se uma queda abrupta do potencial da célula e praticamente sua desativação ocorreu nos primeiros 20 min de operação. Estes testes, assim como as curvas de polarização e as de densidade de potência das Figuras 20 e 21, comprovam que o acetaldeído tem efeito significativo no desempenho, sendo responsável tanto por diminuir a resposta elétrica quanto provocar uma rápida desativação da célula. Considerando a regressão linear, a taxa de decaimento do potencial com o tempo encontrada para a mistura etanol/acetaldeído foi de $3,8 \text{ mV min}^{-1}$, praticamente o dobro dos valores correspondentes ao de etanol e de etanol/ácido acético, ambos aproximadamente com 2 mV min^{-1} . Dessa forma, o acetaldeído, além de apresentar uma cinética de oxidação mais lenta que a do etanol, parece levar a uma formação maior de intermediários que ocasionam a desativação do eletrocatalisador e a consequente queda de desempenho da célula.

Figura 22: Testes de recirculação dos diferentes combustíveis **a)** estabilidade do potencial da célula e **b)** produção de acetaldeído ao longo do tempo, utilizando $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ (2 mg Pt cm^{-2}) no ânodo e Pt/C (2 mg Pt cm^{-2}) no cátodo. Temperatura da célula de 100°C , pressão do oxigênio de 2 bar, Nafion 117 como eletrólito e vazão do combustível no ânodo de 2 mL min^{-1} . AA ácido acético, AAL acetaldeído e EtOH etanol.

5.11 Discussão

Baseado nas referências [91,92] é proposto um mecanismo da eletro-oxidação do etanol na Figura 23. Os produtos localizados no efluente anódico (*bulk*) são detectáveis por CG e estão marcados pela cor cinza, enquanto que aqueles marcados em branco estão adsorvidos na superfície do eletrocatalisador.

Figura 23: Mecanismo proposto para a eletro-oxidação do etanol sob PtSnO₂/C, indicando os produtos do *bulk* e os adsorvidos no eletrocatalisador.

O primeiro passo da oxidação do etanol sobre o catalisador de PtSnO₂/C é a adsorção do etanol nos sítios de Pt, liberando dois prótons e dois elétrons, até se transformar em acetaldeído ainda adsorvido. Este composto pode se desorver, na forma de acetaldeído, ou ainda continuar ligado, sendo oxidado a acetila, que posteriormente pode dar origem a dois fragmentos: $\text{CO}_{(\text{ads})}$ e $\text{CH}_3_{(\text{ads})}$. Ambos, com auxílio das espécies oxigenadas, oriundas do Sn, podem se transformar em CO_2 , por meio do efeito bifuncional. Entretanto, foi observado que os catalisadores analisados neste trabalho, assim como os demais relatados na literatura, são pouco seletivos a formação de CO_2 [63], de modo que parte da energia contida no combustível não é aproveitada. Com a adição de SnO₂, as

quantidades de CO_2 são ainda menores, uma vez que estas espécies favorecem a formação ácido acético, seja por meio da oxidação do grupo acetila adsorvido ($\text{CH}_3\text{CO}_{(\text{ads})}$) ou através da rota de formação de ácido acético diretamente a partir do etanol. Assim, os eletrocatalisadores contendo Sn na forma de óxido, ($\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$) apresentam uma maior seletividade para a formação de ácido acético e mostraram melhores desempenhos elétricos que os eletrocatalisadores Pt/C ou $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ na forma de liga, cuja seletividade para a formação de acetaldeído foi majoritária.

A eletro-oxidação completa do etanol a CO_2 requer a quebra na ligação C-C dos grupos acetila adsorvidos ($\text{CH}_3\text{CO}_{(\text{ads})}$) nos sítios de Pt. Isto leva a formação das espécies adsorvidas ($\text{CH}_{3(\text{ads})}$ e $\text{CO}_{(\text{ads})}$), dificilmente oxidadas a CO_2 . Batista *et al.* [93], estudando, no entanto, a oxidação de metanol por técnicas eletroquímicas e de FTIRS, descartaram a reação de oxidação do $\text{CO}_{(\text{ads})}$ a CO_2 como etapa determinante e concluíram que a ativação da água, em potenciais de até 0,5 V, assumem a maior dificuldade no mecanismo reacional deste álcool. Farias *et al.* [94] avaliaram a oxidação de etanol sob Pt por FTIR utilizando carbonos isotopicamente marcados e concluíram que o CO_2 oriundo do $\text{CH}_{3(\text{ads})}$ é formado apenas em potenciais elevados e atribuíram esse fato à dificuldade em oxidar os grupos metila. De maneira semelhante, Shimada *et al.* [95], afirmaram que a quebra da ligação entre carbonos bem como a oxidação dos resíduos CH_x assumem a etapa limitante no mecanismo de oxidação do etanol, mesmo a temperaturas bastante elevadas (cerca de 250°C , com a utilização de uma membrana composta de CsH_2PO_4).

A maioria dos eletrocatalisadores estudados para a ROE tem se mostrado mais seletiva para a formação de acetaldeído [67,80,96,97], sendo que nossos estudos mostraram ser este o maior responsável pela desativação do eletrocatalisador. Apesar de alguns pesquisadores afirmarem que a produção de ácido acético deva ser evitada [98,99], nossos estudos mostraram que, uma vez formado, o ácido acético praticamente não influencia a eletro-oxidação do etanol. Dessa forma, eletrocatalisadores altamente seletivos a ácido acético (processo via 4 elétrons) poderiam resultar em células a etanol direto com maiores densidades de corrente e mais estáveis que as atuais, que levam principalmente a formação de acetaldeído (processo via 2 elétrons), o qual leva rapidamente a desativação dos eletrocatalisadores. Obviamente, a eletro-oxidação completa do etanol a CO_2 seria muito mais interessante, no entanto, eletrocatalisadores que levem a quebra da ligação C-C da molécula de etanol nas condições operacionais da DEFC (temperatura de até 100°C), com alta atividade e seletividade, precisam ainda ser encontrados.

6. CONCLUSÕES

As razões atômicas dos eletrocatalisadores $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$, $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$ e $\text{Pt}_9(\text{SnO}_2)/\text{C}$, preparados pelo método da redução por álcool, encontraram-se bem próximas das esperadas e tanto a DRX quanto a MET confirmaram que o tamanho médio das nanopartículas esteve entre 2 e 3 nm, tamanho similar aos dos comerciais.

Resultados preliminares mostraram que, partindo do etanol como combustível, o eletrocatalisador a base de liga ($\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{(\text{liga})}$) foi mais seletivo para acetaldeído, via dois elétrons, enquanto que aqueles compostos de óxido de estanho (tanto $\text{Pt}(\text{SnO}_2)/\text{C}$ como $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$) produziram uma maior quantidade de ácido acético (quatro elétrons), obtendo assim um melhor desempenho elétrico.

Embora o etanol seja parcialmente oxidado a ácido acético por meio das espécies oxigenadas do SnO_2 , tem-se uma razão molar $\text{Pt}:\text{SnO}_2$ ideal para que esta oxidação ocorra, neste caso para o eletrocatalisador $\text{Pt}_3(\text{SnO}_2)/\text{C}$.

A concentração do etanol influenciou diretamente na relação entre os produtos formados, sendo a seletividade para CO_2 inversa à do acetaldeído, o que nos leva a acreditar que uma mudança do tempo de residência do combustível nos sítios ativos do eletrocatalisador seja responsável por favorecer a rota reacional completa da eletro-oxidação do etanol.

A mesma ordem de desempenho elétrico para eletrocatalisadores analisados para o etanol foi verificada ao utilizar o acetaldeído como combustível. Entretanto, uma menor resposta elétrica foi observada, uma vez que a formação do ácido acético a partir do acetaldeído contribui com apenas dois elétrons.

Os testes com misturas de combustíveis mostraram que a adição de uma grande quantidade de ácido acético ao etanol não afetou o desempenho elétrico nem a estabilidade da célula. Além disso, o acetato proveniente do ácido acético não inibiu os sítios de platina, uma vez que tanto o desempenho elétrico quanto as quantidades de acetaldeído produzidas se mantiveram praticamente idênticas durante todo o tempo no teste de recirculação. Já a adição de acetaldeído influenciou negativamente a estabilidade e o desempenho, sendo este um composto que realmente deve ser evitado.

Portanto, visando fins práticos é necessário que o acetaldeído produzido seja rapidamente convertido em ácido acético e/ou CO_2 , ou sua formação deva ser evitada, a fim de obter maiores desempenhos, estabilidade e vida útil das DEFC.

Complementarmente ao estudo cromatográfico realizado aqui, seria muito interessante monitorar os intermediários adsorvidos na superfície catalítica a fim de avaliar suas possíveis influências no desempenho da célula.

APÊNDICE A- Curvas analíticas dos produtos da oxidação do etanol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Inteligência para crescer sem destruir. **Revista WEG**. nº 70, Ano XIII, p. 4-9 Jul. 2012.

² Eficiência energética. O crescimento com sustentabilidade dependerá da capacidade de gerar e usar energia de maneira racional. **Revista WEG**. nº 55, Ano XIII, p. 8, Nov.

³ LINARDI, M. *Introdução a Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*. 1.ed. São Paulo, S.P.:Editora Artliber, 2010.

⁴ KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

⁵ CRISAFULLI, R. **Preparação de Eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e Ativação por Processos de Dealloying para Aplicação na Oxidação Eletroquímica do Etanol**. 2013. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo - SP.

⁶ PARK, K.W.; SUNG, Y.E.; HAN, S.; YUN, Y.; HYEON, T. Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 3, p. 939-944, 2004.

⁷ WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

⁸ WENDT, H.; KREYSA, G. *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*. Nova York, NY.: Editora Berlin, 1999.

⁹ BALAT, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International J. Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4013-4029, 2008.

¹⁰ TRINDADE, Fábio. PETROBRÁS INAUGURA O 1º POSTO DE ABASTECIMENTO PARA VEÍCULOS MOVIDOS A HIDROGÊNIO DO BRASIL. 2009. Disponível em: <<http://carplace.virgula.uol.com.br/petrobras-inaugura-o-1%c2%b0-posto-de-abastecimento-para-veiculos-movidos-ahidrogeniodo-brasil/>>. Acesso em: 12 dez. 2012.

¹¹ VIEIRA, José Luiz. Estação de abastecimento doméstico de hidrogênio. 2010. Disponível em: <<http://www.redeinteligente.com/2010/02/22/estacao-de-abastecimento-domestico-de-hidrogenio/>>. Acesso em: 12 dez. 2012.

¹² Alemanha reúne maior quantidade de postos de hidrogênio da Europa. Disponível em: http://amaivos.uol.com.br/amaivos09/noticia/noticia.asp?cod_noticia=5309&cod_canal=49>. Acesso em: 12 dez. 2012.

¹³ AN, L.; ZHAO, T.S.; SHEN, S.Y.; WU Q.X.; CHEN, R. Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. **International J. Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4329-4335, 2010.

¹⁴ SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. **Electrochem. Communications**, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.

¹⁵ LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **J. Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.

¹⁶ BASRI, S.; KAMARUDIN, S.K.; DAUD, W.R.W.; YAAKUB, Z. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). **International J. Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 7957-7970, 2010.

¹⁷ LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T.H. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochem. Communications**, v. 8, p. 83-90, 2006.

¹⁸ SONG, S.; TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 63, n. 3-4, p. 187-193, 2006.

¹⁹ ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **J. Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18-24, 2006.

²⁰ ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.

²¹ GUO, Y.; ZHENG, Y.; HUANG, M. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 3102-3108, 2008.

²² CRISAFULLI R.; NETO A.O.; LINARDI M.; SPINACÉ E.V. Preparation of PtSn/C skeletal-type electrocatalyst for ethanol oxidation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 559-562, 2010.

²³ PELED, E.; LIVSHITS V.; DUVDEVANI, T. High-power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) based on nanoporous proton-conducting membrane (NP-PCM), **J. Power Sources**, v. 106, ns. 1-2, p. 245-248, 2002.

-
- ²⁴ LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **J. Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 1187-1191, 2006.
- ²⁵ BAIK, S.M.; HAN J.; KIM, J.; KWON, Y. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC). **International J. Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14719-14724, 2011.
- ²⁶ HA, S.; DUNBAR, Z.; MASEL, R.I. Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell, **J. Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 129-136, 2006.
- ²⁷ YU, X.; PICKUP, P.G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC), **J. Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 124-132, 2008.
- ²⁸ SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **J. Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17-23, 2004.
- ²⁹ LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **J. Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006.
- ³⁰ CHETTY, R.; SCOTT, K. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 12, p. 4073-4081, 2007.
- ³¹ COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; LAMY, C.; LÉGER, J.M.; DUBAU, L.; ROUSSEAU, S.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 23, p. 6865-6880, 2008.
- ³² ACHMAD, F.; KAMARUDIN, S.K.; DAUD, W.R.W.; MAJLAN, E.H. Passive direct methanol fuel cells for portable electronic devices. **Appl. Energy**, v. 88, n. 5, p. 1681-1689, 2011.
- ³³ LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **J. Appl. Electrochem.**, v. 31, n. 7, p. 799-809, 2001.
- ³⁴ CARDOSO, Denis. Metanol abala marketing do biodiesel. 2006. Disponível em: <<http://infoener.iee.usp.br/infoener/hemeroteca/imagens/98918.htm>>. Acesso em: 21 dez. 2012.
- ³⁵ DE CASTRO, Fernando Cibelli. Petróleo & ENERGIA. 2010. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd495/biodiesel/biodiesel03.html>>. Acesso em: 21 dez. 2012.
- ³⁶ LI, X.; FAGHRI, A. Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions. **J. Power Sources**, v. 226, n. 0, p. 223-240, 2013.

³⁷ KIM, J.; JEON, J.-D.; KWAK, S.-Y. Delamination of microporous layered silicate by acid-hydrothermal treatment and its use for reduction of methanol crossover in DMFC. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, n. 0, p. 148-154, 2013.

³⁸ FALEIROS, Gustavo. Produção de etanol depara-se com barreiras tecnológicas. 2012. Disponível em: <<http://brasil.txchnologist.com/2012/producao-de-etanol-deparasecombarreiras-tecnologicas/>>. Acesso em: 14 dez. 2012.

³⁹ Álcool - Etanol Brasileiro. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>>. Acesso em: 15 dez. 2012.

⁴⁰ ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **J. Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.

⁴¹ IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochim. Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, 2002.

⁴² GARCÍA, G.; TSIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; MARTÍNEZ-HUERTA, M.V. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies. **International J. Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 7131-7140, 2012.

⁴³ NAKAGAWA, N.; KANEDA, Y.; WAGATSUMA, M.; TSUJIGUCHI, T. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. **J. Power Sources**, v. 199, n. 0, p. 103-109, 2012.

⁴⁴ LEE, E.; MURTHY, A.; MANTHIRAM, A. Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt-Sn-Mo/C for direct ethanol fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 56, n. 3, p. 1611-1618, 2011.

⁴⁵ PURGATO, F.L.S.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A.R.; LÉGER, J.M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K.B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90°C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. **J. Power Sources**, v. 198, n. 0, p. 95-99, 2012.

⁴⁶ LIU, B.; CHIA, Z.W.; LEE, Z.Y.; CHENG, C.H.; LEE, J.Y.; LIU, Z.L. A General Protocol for the Synthesis of Pt-Sn/C Catalysts for the Ethanol Electrooxidation Reaction. **Fuel Cells**, v. 12, n. 4, p. 670-676, 2012.

⁴⁷ FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.

⁴⁸ ROTH, C.; PAPWORTH, A.J.; HUSSAIN, I.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D.J. A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 581, n. 1, p. 79-85, 2005.

⁴⁹ LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.

⁵⁰ MIN, M.K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochim. Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4211-4217, 2000.

⁵¹ 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. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81-89, 2004.

⁵² CASES, F.; LOPEZ-ATALAYA, M.; VHZQUEZ, J.L.; ALDAZ, A. Dissociative adsorption of ethanol on Pt (h,k,l) basal surfaces. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 278, p. 433-440, 1990.

⁵³ LEUNG, L.-G.H.; CHANG, S.-C.; WEAVER, M.J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 266, p. 317-336, 1989.

⁵⁴ HOLZE, R. On the adsorption and oxidation of ethanol on platinum as studied with in-situ IR spectroscopy. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 246, p. 449-455, 1988.

⁵⁵ HAN, L.; JU, H.; XU, Y. Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation. **International J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15156-15163, 2012.

⁵⁶ ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Review. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, p. 28-38, 2011.

⁵⁷ CASTRO, J.C.; ANTONIASSI, R. M.; DIAS, R.R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Preparation of PtSnRh/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell. **Ionics**, v. 18, n. 8 p. 781-786, 2012.

⁵⁸ KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 82, p. 89-102, 2008.

⁵⁹ ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 46 p. 273-285, 2003.

⁶⁰ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 73, p. 106-115, 2007.

-
- ⁶¹ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt₅₀Sn₅₀ alloy catalyst. **J. Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 591-599, 2008.
- ⁶² GODOI, D.R.M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H.M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **J. Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.
- ⁶³ ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochim. Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511-1518, 2009.
- ⁶⁴ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 28, p. 5496-5503, 2005.
- ⁶⁵ DE SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M.L.; SPINACE, E.V.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. **J. Power Sources**, v. 195, n. 6, p. 1589-1593, 2010.
- ⁶⁶ JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 27, p. 5384-5389, 2005.
- ⁶⁷ MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A.B. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10432-10436, 2006.
- ⁶⁸ KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M.B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N.S.; LIU, P.; FRENKEL, A.I.; ADZIC, R.R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.
- ⁶⁹ CAMARA, G.A.; GOMES, J.F.; BERGAMASKI, K.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F.C. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 171-178, 2008.
- ⁷⁰ SHIBLI, S.M.A.; SUMA, N.D.; DILIMON, V.S. Development of TiO₂-supported RuO₂ composite-incorporated Ni-P electrodes for amperometric measurement of ethanol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 139-145, 2008.
- ⁷¹ LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: Development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- ⁷² ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating

conditions with different platinum-based anodes. **J. Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18-24, 2006.

⁷³ JAMES, D.D.; BENNETT, D.V.; LI, G.; GHUMMAN, A.; HELLEUR, R.J.; PICKUP, P.G. Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell. **Electrochem. Communications**, v. 11, n. 10, p. 1877-1880, 2009.

⁷⁴ KAVANAGH, R.; CAO, X.M.; LIN, W.F.; HARDACRE, C.; HU, P. Origin of Low CO₂ Selectivity on Platinum in the Direct Ethanol Fuel Cell. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, n. 7, p. 1572-1575, 2012.

⁷⁵ NETO, A.O.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **J. Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.

⁷⁶ CULLITY, B. D. In: Elements of X-Ray diffraction. Addison-Wesley, San Francisco, p. 102, 1978.

⁷⁷ Properties are used to Identify Substances. 2009. Disponível em: <<http://2009rt8sciwilliam.wordpress.com/2009/11/28/>>. Acesso em: 21 dez. 2012.

⁷⁸ JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; SUN, S.; WANG, Q.; YAN, S.; LI, H.; TIAN, J.; GUO, J.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 18, p. 8774-8778, 2005.

⁷⁹ SEO, S.H.; LEE, C.S. A study on the overall efficiency of direct methanol fuel cell by methanol crossover current. **Applied Energy**, v. 87, n. 8, p. 2597-2604, 2010.

⁸⁰ JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G.Q.; BEHM, R.J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007.

⁸¹ PURGATO, F.L.S.; OLIVI, P.; LÉGER, J.M.; DE ANDRADE, A.R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; LAMY, C.; KOKOH, K.B. Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol. **J. Electroanal. Chemistry**, v. 628, n. 1-2, p. 81-89, 2009.

⁸² 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. **Electrochim. Acta**, v. 39, n. 3, p. 407-415, 1994.

⁸³ JABLONSKI, A.; LEWERA, A. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell-Role of oxygen permeation. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 115-116, n., p. 25-30, 2012.

⁸⁴ WANG, H.F.; LIU, Z.P. Selectivity of direct ethanol fuel cell dictated by a unique partial oxidation channel. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 33, p. 12157-12160, 2007.

⁸⁵ LINARES, J.J.; ZIGNANI, S.C.; ROCHA, T.A.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a high temperature PBI-based DEFC using Pt/C, PtRu/C and Pt3Sn/C as catalysts. **J. Appl. Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 147-158, 2013.

⁸⁶ SUN, S.; HALSEID, M.C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **J. Power Sources**, v. 190, n. 1, p. 2-13, 2009.

⁸⁷ WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 50, p. 19413-19424, 2004.

⁸⁸ GIZ, M.J.; CAMARA, G.A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): The effect of ethanol concentration. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 117-122, 2009.

⁸⁹ ABD-EL-LATIF, A.A.; MOSTAFA, E.; HUXTER, S.; ATTARD, G.; BALTRUSCHAT, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 27, p. 7951-7960, 2010.

⁹⁰ PRIETO, M.J.; TREMILOSI-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochem. Communications**, v. 13, n. 6, p. 527-529, 2011.

⁹¹ MEYER, M.; MELKE, J.; GERTEISEN, D. Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. **Electrochim. Acta**, v. 56, n. 11, p. 4299-4307, 2011.

⁹² MELKE, J.; SCHOEKEL, A.; DIXON, D.; CREMERS, C.; RAMAKER, D.E.; ROTH, C. Ethanol oxidation on carbon-supported Pt, PtRu, and PtSn catalysts studied by operando X-ray absorption spectroscopy. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 13, p. 5914-5925, 2010.

⁹³ BATISTA, E.A.; HOSTER, H.; IWASITA, T. Analysis of FTIRS data and thermal effects during methanol oxidation on UHV-cleaned PtRu alloys. **J. Electroanal. Chemistry**, v. 554-555, n. 1, p. 265-271, 2003.

⁹⁴ FARIAS, M.J.S.; CAMARA, G.A.; TANAKA, A.A. Electrooxidation of isotope-labeled ethanol: A FTIRS study. **J. Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1465-1469, 2007.

⁹⁵ SHIMADA, I.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Acceleration of ethanol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **J. Electrochemical Society**, v. 158, n. 4, p. B369-B375, 2011.

⁹⁶ ANDREADIS, G.; STERGIOPOULOS, V.; SONG, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells: The effect of the cell discharge current on the products distribution. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 157-164, 2010.

⁹⁷ LINARES, J.J.; ROCHA, T.A.; ZIGNANI, S.; PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. **International J. Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 620-630, 2013.

⁹⁸ KUTZ, R.B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; BEHRENS, R.L.; DLOTT, D.D.; WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **J. Catalysis**, v. 278, n. 2, p. 181-188, 2011.

⁹⁹ SUN, S.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Electrooxidation of acetaldehyde on a carbon supported Pt catalyst at elevated temperature/pressure: An on-line differential electrochemical mass spectrometry study. **J. Power Sources**, v. 204, p. 1-13, 2012.