



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de PtBi/C, PdBi/C e PtPdBi/C para a oxidação do etanol em meio alcalino em células a combustível

FABIANA DOS SANTOS LIMA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de PtBi/C, PdBi/C e PtPdBi/C para a oxidação do etanol em meio alcalino em células a combustível

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

FABIANA DOS SANTOS LIMA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SANTOS LIMA, F. d. ***Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de PtBi/C, PdBi/C e PtPdBi/C para a oxidação do etanol em meio alcalino em células a combustível.*** 2021. 109 fls. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos Lima, Fabiana dos
Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base
de PtBi/C, PdBi/C e PtPdBi/C para a oxidação do etanol em meio
alcalino em células a combustível / Fabiana dos Santos Lima;
orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2021.
109 fls.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2021.

1. reação de oxidação do etanol. 2. PtPdBi/C. 3. célula a
combustível. 4. meio alcalino.. I. Oliveira Neto, Almir,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me conceder a oportunidade de realizar este sonho.

Ao meu orientador Dr. Almir Oliveira Neto, pela paciência, incentivo e partilha de conhecimento e experiência.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação e funcionários do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Jamil Mahmoud Said Ayoub, Ricardo Marcelo Piasetin e Marco Yovanovich, aos colegas do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN, pela contribuição e ajuda no laboratório, em especial ao Júlio Nandenha, Eric Hossein Fontes, Rodrigo Fernando Brambilla de Souza, Carlos Eduardo Domingues Ramos, Luís Marcelo Garcia da Silva e Viviane Santos Pereira. Agradeço também ao IPEN e à USP pelas condições oferecidas para a realização deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do ABC (UFABC) pela contribuição nas análises de Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

Ao longo de todo meu percurso acadêmico eu tive o privilégio de trabalhar com excelentes professores, que acreditaram na minha capacidade e que me direcionaram no caminho da pesquisa científica, em especial quero deixar meus agradecimentos, ao Dr. João Guilherme Rocha Poço, e ao Dr. Maurício Marques Pinto da Silva.

À minha mãe, Maria das Neves (*In Memoriam*), e ao meu pai Francisco, que proporcionaram com muito esforço todas as condições para os meus estudos.

Ao meu esposo Robson por compartilhar os inúmeros desafios desta fase da minha vida.

À Fluoromasters, em especial, ao Diretor, Mário Mathias S. Filho pela confiança depositada em mim e por compreender e permitir a minha ausência para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha amiga Karinne E. Prado que sempre me ajudou nos momentos mais difíceis.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

“Acredito que a água um dia será empregada como combustível, que o hidrogênio e o oxigênio que o constituem fornecerão uma fonte inesgotável de calor e luz [...]. A água será o carvão do futuro.”

Jules Verne, *The Mysterious Island* (1874/2010).

RESUMO

SANTOS LIMA, Fabiana dos. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de PtBi/C, PdBi/C e PtPdBi/C para a oxidação do etanol em meio alcalino em células a combustível.** 2021. 109 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A poluição ambiental e os altos custos associados ao uso de combustíveis fósseis têm motivado o desenvolvimento de fontes de energias alternativas. Neste sentido, as células a combustível são uma alternativa promissora, por possibilitar o uso de combustíveis de fontes renováveis, como o etanol, que possui um sistema produtivo bastante desenvolvido no Brasil. Entretanto, na reação incompleta de oxidação do etanol há formação de espécies intermediárias e subprodutos, que ficam adsorvidos na superfície do eletrocatalisador, causando sua desativação e consequente redução da eficiência energética do sistema; um fator limitante do processo, que pode ser minimizado com a adição de metais, como o bismuto à platina e ao paládio. Para tanto, os eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5), foram sintetizados via redução por borohidreto de sódio. A atividade eletrocatalítica foi analisada via voltametria cíclica e cronoamperometria em meio alcalino em três concentrações diferentes de etanol (0,5; 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹) e testes em célula unitária de etanol direto. Os eletrocatalisadores exibiram um tamanho médio de partícula entre 5 a 8 nm, e os espectros de XPS apontaram que a presença de bismuto não causou mudança significativa nos valores de energia de ligação, o que sugere que não houve formação de compostos intermetálicos, em concordância com os dados obtidos de DRX, os quais, não apontaram a formação de ligas, apenas a presença de picos característicos dos metais Pt e Pd. Os resultados de ATR-FTIR mostram que a adição de Bi suprime a produção de carbonato e aumenta o rendimento de acetato independente da concentração de etanol, indicando a ocorrência preferencial da oxidação parcial do etanol. Quanto ao desempenho eletrocatalítico, os melhores resultados em densidade de corrente foram obtidos com o PtBi/C (95:5), que foi cerca de quatro vezes superior à Pt/C, portanto, os resultados sugerem que a associação do bismuto com a platina é

extremamente benéfica e sua alta atividade eletrocatalítica pode ser atribuída a sinergia entre seus constituintes, considerando o mecanismo bifuncional.

Palavras-chave: reação de oxidação do etanol, PtPdBi/C, célula a combustível, meio alcalino.

ABSTRACT

SANTOS LIMA, Fabiana dos. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de PtBi/C, PdBi/C e PtPdBi/C para a oxidação do etanol em meio alcalino em células a combustível.** 2021. 109 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Environmental pollution and the high costs associated with the use of fossil fuels have motivated the development of alternative energy sources. In this sense, fuel cells are a promising alternative, as they enable the use of fuels from renewable sources, such as ethanol, which has a well-developed production system in Brazil. However, in the incomplete reaction of ethanol oxidation there is formation of intermediate species and by-products, which are adsorbed on the surface of the electrocatalyst causing its deactivation and consequent reduction of energy efficiency of the system, a limiting factor which can be minimized by the addition of metals such as bismuth to platinum and palladium. Therefore, the electrocatalysts PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5), were synthesized through reduction by sodium borohydride process. The electrocatalytic activity was analyzed through cyclic voltametry and chronoamperometry in alkaline medium with three different concentrations of ethanol (0.5, 1.0 and 2.0 mol.L⁻¹) and direct ethanol unit cell tests. The electrocatalysts showed an average particle size between 5 and 8 nm, and the XPS spectra showed that the presence of bismuth did not cause a significant change in the binding energy values, which suggests that there was no formation of intermetallic compounds, in agreement with the data obtained from XRD, which did not indicate the formation of alloys, only the presence of peaks characteristic of the metals Pt and Pd. The results of ATR-FTIR show that the addition of Bi suppresses carbonate production and increases acetate yield independent of ethanol concentration, indicating the preferential occurrence of partial oxidation of ethanol. As for the electrocatalytic performance, the best results in current density were obtained with PtBi/C (95:5), which was about four times higher than Pt/C. Therefore, the results suggest that the association of bismuth with platinum is extremely beneficial and its high electrocatalytic activity can be attributed to the synergy between its constituents, considering the bifunctional mechanism.

Keywords: ethanol oxidation reaction, PtPdBi/C, fuel cell, alkaline medium.

LISTA DE ABREVIATURAS

AEM	<i>Anion Exchange Membrane</i> - membrana de troca aniônica
AEM-DEFC	<i>Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cell</i> - célula a combustível de etanol direto de membrana de troca aniônica
AFC	<i>Alkaline fuel cell</i> - célula a combustível alcalinas
ATR-FTIR	<i>Fourier Attenuated Total Reflection</i> -
CaC	Célula a combustível
CEM:	<i>Cation exchange membrane</i> - membrana de troca catiônica
CFC	Cúbica de face centrada
DAAFC	<i>Direct alkaline alcohol fuel cells</i> - célula a combustível alcalina direta a álcool
DAFC	<i>Direct alcohol fuel cell</i> - célula a combustível de metanol direto
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i> - célula a combustível de etanol direto
DMFC	<i>Direct-methanol fuel cells</i> - célula a combustível de metanol direto
DEMS	<i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i> - espectrometria de massas eletroquímica diferencial
DRX	Difração de raios X;
ECTDMS	<i>Mass spectrometry by thermodesorption coupled to electrochemistry</i> - espectrometria de massas por termodesorção acoplada a eletroquímica
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> - Espectroscopia de raios X dispersivo de energia
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> - espectroscopia elétrica de perda de energia
EMIRS	<i>Electrochemically modulated infrared spectroscopy</i> - espectroscopia de infravermelho por modulação eletroquímica
EMS	<i>Electrochemical mass spectrometry</i> - espectrometria de massas eletroquímica
FCEV	<i>Fuel cell electric vehicle</i> - veículo elétrico de célula a combustível
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> - Cromatografia líquida de alta eficiência
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> - Centro Internacional de Dados de Difração;
MCFC	<i>Molten-carbonate fuel cell</i> - célula a combustível de carbonato fundido de alta temperatura
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cells</i> - célula a combustível de ácido fosfórico
PEM-DEFC	<i>Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells</i> - célula a combustível de etanol direto de membrana de troca de prótons
PEMFC	<i>Proton-exchange membrane fuel cells</i> - célula a combustível de membrana de troca de prótons
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>

SFG	<i>Infrared-visible sum-frequency generation</i> - geração de frequência de soma visível e infravermelha
SNIFTIRS	<i>Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectra</i> - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier interfacial subtrativa e normalizada
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> - células a combustível de óxido sólido
SPAIRS	<i>Fourier transform infrared spectroscopy with unique potential change</i> - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com alteração única de potencial
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> - microscopia eletrônica de transmissão (MET)
VC	Voltametria cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral de uma célula a combustível PEMFC.	16
Figura 2 - Esquema geral das diferentes categorias de célula a combustível.	17
Figura 3 - Esquema de uma célula a combustível ácida do tipo PEM-DEFC	24
Figura 4 - Mecanismo de reação de eletro-oxidação do etanol em meio ácido. ...	27
Figura 5 – Esquema das espécies Intermediárias propostas para a oxidação de etanol em eletrodo de platina em meio ácido.....	28
Figura 6 - Diagrama esquemático da célula a combustível alcalina direta de etanol com membrana de troca aniônica.	29
Figura 7 – Diagrama esquemático da célula a combustível alcalina direta de etanol com membrana de troca catiônica (CEM).....	32
Figura 8 – Mecanismo para a eletro oxidação do etanol em um eletrodo de níquel policristalino em meio alcalino.....	33
Figura 9 – Síntese dos eletrocatalisadores.	55
Figura 10 – Montagem experimental do ensaio de voltametria cíclica e cronoamperometria.	59
Figura 11 – Montagem experimental da célula a combustível unitária.....	61
Figura 12 – Difractogramas de raios X dos eletrocatalisadores.....	62
Figura 13 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) Pd/C, (b)Pt/C, (c) PtBi/C (95:5).	64
Figura 14 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) PdBi/C(95:5) e (b) PtPdBi/C (90:5:5).	65
Figura 15 – Espectros de ATR-FTIR in-situ coletados nos potenciais de -0,85 a 0,05 V utilizando-se Pt/C e Pd/C em 1,0 mol.L ⁻¹ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L ⁻¹ de Etanol. Backgrounds coletados em 0,05 V vs. Ag/AgCl.....	66
Figura 16 – Intensidade integrada das bandas de (a) dióxido de carbono, (b) acetato e (c) carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores de Pt/C e Pd/C.	67

Figura 17 – Espectros de ATR-FTIR in-situ coletados nos potenciais de -0,85 a 0,05 V utilizando-se PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) em 1,0 mol.L ⁻¹ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L ⁻¹ de etanol. Backgrounds coletados em 0,05 V vs. Ag/AgCl.	69
Figura 18 – Intensidade integrada das bandas de (a) dióxido de carbono, (b) acetato e (c) carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores de PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5).	70
Figura 19 – Espectros XPS para Pt/C.	72
Figura 20 – Espectros XPS para Pd/C.	72
Figura 21 – Espectros XPS para PtBi(95:5)/C.	73
Figura 22 – Espectros XPS para PdBi/C (95:5).	74
Figura 23 – Espectros XPS para PtPdBi/C (90:5:5).	75
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores, em solução de 1 mol.L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ na ausência de etanol.	77
Figura 25 – (a) Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ e (b) Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4 V e temperatura ambiente; em solução de 1 mol.L ⁻¹ de KOH + etanol 0,5 mol.L ⁻¹	79
Figura 26 - (a) Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ e (b) Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4 V e temperatura ambiente; em solução de 1 mol.L ⁻¹ de KOH + etanol 1,0 mol.L ⁻¹	79
Figura 27 - (a) Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ e (b) Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4 V e temperatura ambiente; em solução de 1 mol.L ⁻¹ de KOH + etanol 2,0 mol.L ⁻¹	79
Figura 28 – Desempenho eletroquímico de uma célula unitária de etanol direto com Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), PtPdBi/C (90:5:5) empregados como eletrocatalisadores anódicos.	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Fontes alternativas de energia: introdução da tecnologia de célula a combustível.....	15
2.2	Principais tipos e aplicações de célula a combustível.....	17
2.3	Panorama histórico das células a combustível.....	19
2.3.1	O etanol como combustível para célula a combustível.....	21
2.3.2	Eletro-oxidação do etanol em meio ácido.....	24
2.3.3	Eletro-oxidação do etanol em meio alcalino.....	29
2.4	Platina, paládio e bismuto: propriedades e aplicações	34
2.4.1	Propriedades e aplicações da platina e do paládio.....	34
2.4.2	Aplicação de eletrocatalisadores de platina e paládio na eletro-oxidação de etanol em meio alcalino.....	36
2.4.3	Bismuto: propriedades e aplicações.....	38
2.4.4	Bismuto como promotor em eletrocatalisadores de c.....	39
2.5	Preparação de eletrocatalisadores para células a combustível.	41
2.5.1	Método de impregnação.....	41
2.5.2	Método coloidal (ou método de Bönnemann).....	43
2.5.3	Método de microemulsão.....	43
2.5.4	Suportes.....	44
2.6	Métodos de caracterização	45
2.6.1	Espectroscopia de fotoelétrons de raios x (x-ray photoelectron spectroscopy - XPS).....	45
2.6.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (fourier transform infrared - FTIR).....	46
2.6.3	Técnica de difração de raios x (DRX).....	48
2.6.4	Voltametria cíclica e cronoamperometria.....	51
2.6.5	Microscopia eletrônica de varredura - MEV (Scanning electron microscopy - SEM).....	52

2.6.6	Microscopia eletrônica de transmissão (Transmission electron microscopy - TEM)	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1	Preparação dos eletrocatalisadores.....	55
3.2	Caracterização dos eletrocatalisadores	56
3.2.1	Difração de raios X (DRX).....	56
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	56
3.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	57
3.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	57
3.2.5	Caracterização eletroquímica.....	58
3.3	Experimentos em células a combustível unitárias.....	59
3.3.1	Preparação dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs)	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1	Caracterização dos eletrocatalisadores.....	62
4.1.1	Difração de raios X.....	62
4.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão	64
4.1.3	Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	71
4.1.4	Voltametria cíclica e cronoamperometria dos eletrocatalisadores.....	76
4.2	Testes em célula unitária alcalina.....	83
5	CONCLUSÕES	85
6	TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

No mundo moderno a disponibilidade de energia é extremamente importante para a qualidade de vida humana. No entanto, apesar do progresso em tecnologias e combustíveis, milhões de pessoas ainda carecem desse serviço básico para uma subsistência digna; este problema ficou ainda mais evidente com a pandemia COVID-19 que mostrou a necessidade de energia acessível para serviços de saúde e até para bombear água potável (UNITED NATIONS, 2020).

Neste cenário, ainda existe uma crescente preocupação com questões ambientais e de mobilidade, em razão da dependência de combustíveis fósseis, o que têm motivado a busca por matrizes energéticas diversificadas, incluindo fontes renováveis (OWUSU e ASUMADU-SARKODIE, 2016; ARSHAD et al., 2019).

No Brasil, além do uso de fontes de energia solar, eólica, hidrelétrica e biocombustíveis, a tecnologia do hidrogênio vem sendo desenvolvida em três frentes: células a combustível de membrana de troca de prótons, células a combustível de óxido sólido e eletrocatalisadores para o uso do etanol em células a combustível (POTTMAIER et al., 2013).

De fato, o etanol em alternativa ao hidrogênio, possui um grande potencial de geração e distribuição de energia, com a conveniência da infraestrutura já existente no Brasil (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999); e a aplicação em célula a combustível, proporcionará baixa emissão de gases de efeito estufa, comparada as tecnologias de motores de combustão (WANG e JIANG, 2017).

Do ponto de vista técnico, isso significa encontrar uma maneira de atingir a oxidação completa do etanol em CO_2 para obter a energia máxima; no entanto, na prática, o etanol é oxidado parcialmente, causando a formação de espécies intermediárias que ficam adsorvidas nos locais ativos do eletrocatalisador, o que diminui a ocorrência de reações ao longo do tempo, comprometendo a eficiência energética do sistema (ANTOLINI, 2007; ALMEIDA e ANDRADE, 2013; CERMENEK; RANNINGER e HACKER, 2019).

Para essa aplicação a maioria dos eletrocatalisadores são baseados em platina, todavia, o paládio tem mostrado menos efeito ao envenenamento e maior

atividade para oxidação do etanol (BAYER et al., 2011; MA, CHU e CHEN, 2012). Outra possibilidade ainda sendo explorada, é a associação da Pt e do Pd com outros metais como o rutênio, irídio, molibdênio, tungstênio, estanho, ródio, ouro e bismuto (BRANDALISE, 2010; GRANJA, 2013; YOVANOVICH, 2016).

De acordo com alguns estudos, a associação entre estes metais, alteraria a estrutura eletrônica da Pt e do Pd, pela ocupação ou esvaziamento da banda 5d (efeito eletrônico), enfraquecendo a adsorção de espécies intermediárias da reação com a superfície do eletrocatalisador (SAIPANYA, LAPANANTNOPPAKHUN e SARAKONSRI, 2014; SADIKI et al., 2014; LIVINGSTONE, 2016).

Além disso, alguns metais, como o bismuto, possuem maior afinidade com o oxigênio, melhorando a capacidade de oxidar o CO adsorvido a CO₂ (WENKIN et al., 2002; DEMARCONNAY et al., 2007); como resultado, eletrocatalisadores de Pt e Pd com Bi apresentam superior "tolerância a CO" em comparação com os metais Pt e Pd puros durante as reações de eletro-oxidação do etanol (NETO et al., 2011; BRAUNCHWEIG et al., 2013; WANG, ZOU, CAI, 2015).

Em vista destes benefícios, alguns trabalhos avaliaram composições de PtBi/C e PdBi/C (TUSI et al., 2011; NETO et al., 2011; CAI, HUANG e GUO, 2013; FIGUEIREDO et al., 2014) e relataram que essas composições apresentaram desempenho e estabilidade superiores a Pt/C e Pd/C frente a oxidação do etanol. Nas composições ternárias (PtPdBi) os estudos ainda são mais escassos, destacando-se os trabalhos de Xiong et al., (2017) e Du et al., (2011) baseados na síntese de eletrocatalisadores com estrutura oca e nanofios.

Assim o propósito desta tese é avaliar criticamente o potencial de uso dos eletrocatalisadores PtBi/C (95:5); PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) na oxidação direta do etanol em meio alcalino, em continuidade dos trabalhos de TUSI et al. (2011) e NETO et al. (2011), a fim de contribuir com o estado atual da arte. Assim, por ser um tema iniciado recentemente, existem várias questões que ainda precisam ser esclarecidas, principalmente quanto aos efeitos no desempenho em testes em célula a combustível e identificação das espécies intermediárias e produtos envolvidos nas reações.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a aplicação de eletrocatalisadores PtBi/C (95:5); PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) na oxidação direta do etanol em meio alcalino, a fim de contribuir com o conhecimento de células a combustível.

Deste modo, alguns objetivos específicos foram definidos: (1) sintetizar eletrocatalisadores PtBi/C (95:5); PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5); (2) analisar o desempenho dos eletrocatalisadores obtidos em células a combustível alimentada diretamente por etanol; (3) investigar as espécies intermediárias envolvidas na eletro-oxidação do etanol e relacioná-las com as composições químicas dos eletrocatalisadores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica será apresentado um panorama da tecnologia das células a combustível, princípios básicos sobre a eletro-oxidação do etanol e um levantamento dos estudos anteriores para o conhecimento do atual estado de arte. Por fim, serão discutidos aspectos relacionados à síntese e caracterização dos eletrocatalisadores.

2.1 Fontes alternativas de energia: introdução da tecnologia de célula a combustível

O progresso de uma nação sempre foi dependente do desenvolvimento de formas de geração e conversão de energia. Segundo projeções da Organização das Nações Unidas (2020), cerca de 620 milhões de pessoas ainda não terão acesso à eletricidade até 2030, no entanto, esta estimativa ainda não considerou os efeitos da pandemia da COVID-19 na economia mundial (UNITED NATIONS, 2020).

No Brasil, são dois milhões de pessoas sem acesso à energia elétrica, e que dependem de madeira ou outro combustível fóssil para cozinhar ou para algumas horas de iluminação noturna, em locais isolados, onde a logística e a compra de combustível são extremamente caros (WWF BRASIL, 2020).

Desigualdades no consumo de energia também ocorrem em regiões urbanas desenvolvidas, em virtude do alto custo da eletricidade e de combustíveis para se locomover, neste sentido, muitas famílias privam-se da compra de alimentos e medicamentos, ou utilizam ligações elétricas clandestinas; este problema já está sendo definido como pobreza energética (BEDNAR e REAMES, 2020; GOMES, 2018).

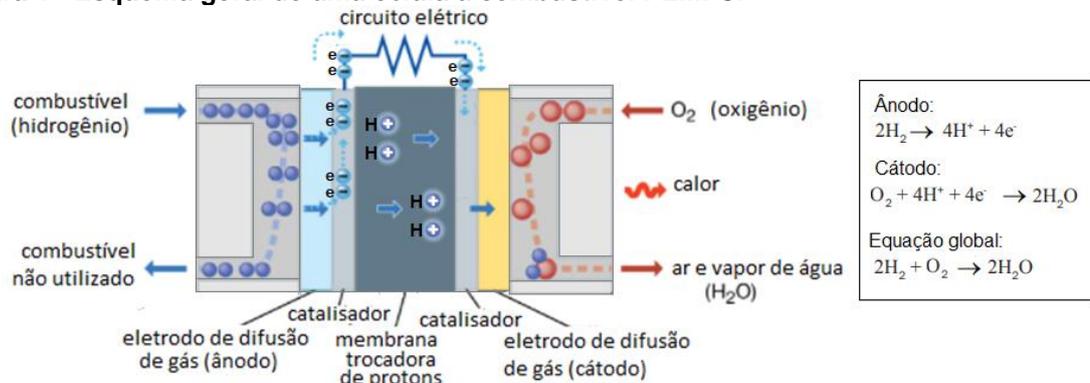
Embora estas questões ainda sejam persistentes no mundo atual, a diversificação das matrizes energéticas é um processo irreversível, não só para ajudar a solucionar questões econômicas e sociais, mas também para minimizar o uso de combustíveis fósseis, causadores de problemas ambientais, entre eles: chuva ácida, mudança climática, inundações entre outros (ARSHAD et al., 2019). Novas abordagens de geração e conversão de energia têm sido estimuladas, tais

como; energia solar direta, bioenergia, energia hidrelétrica, eólica e oceânica (OWUSU e ASUMADU-SARKODIE, 2016; POTTMAIER et al., 2013).

Neste contexto, as células a combustível (CaC) surgem como uma promissora fonte de energia, pois podem converter eletroquimicamente a energia química de combustíveis como hidrogênio, metanol e etanol, em energia elétrica com eficiência significativamente alta e emissão de gases de efeito estufa muito menor, comparado às tecnologias de motores de combustão (WANG e JIANG, 2017). Segundo Bagostsky (2012), a CaC difere-se da bateria: primeiro, porque utiliza um suprimento de reagentes gasosos ou líquidos para as reações, em vez de reagentes sólidos (metal e óxido de metais), segundo, porque pode ser operada por um tempo prolongado sem substituição ou recarga periódica.

A célula a combustível de membrana de troca de prótons, (PEMFC) é um dos designs mais avançados; neste sistema, o gás hidrogênio sob pressão é forçado através de um eletrocatalisador¹, normalmente de platina no ânodo; neste eletrocatalisador, os elétrons são retirados dos átomos de hidrogênio e carregados por um circuito elétrico externo para o cátodo. Os íons de hidrogênio (prótons), passam então através da membrana de troca de prótons para o eletrocatalisador no lado do cátodo, no qual reagem com o oxigênio e os elétrons do circuito elétrico para produzir vapor de água (H₂O) e calor, assim, o circuito elétrico é usado para realizar trabalhos, como alimentar um motor (SCHUMM, 2020). Na Figura 1, ilustra-se uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC).

Figura 1 - Esquema geral de uma célula a combustível PEMFC.



Fonte: Adaptado de SCHUMM (2020); ASHOK e KATKAR (2017).

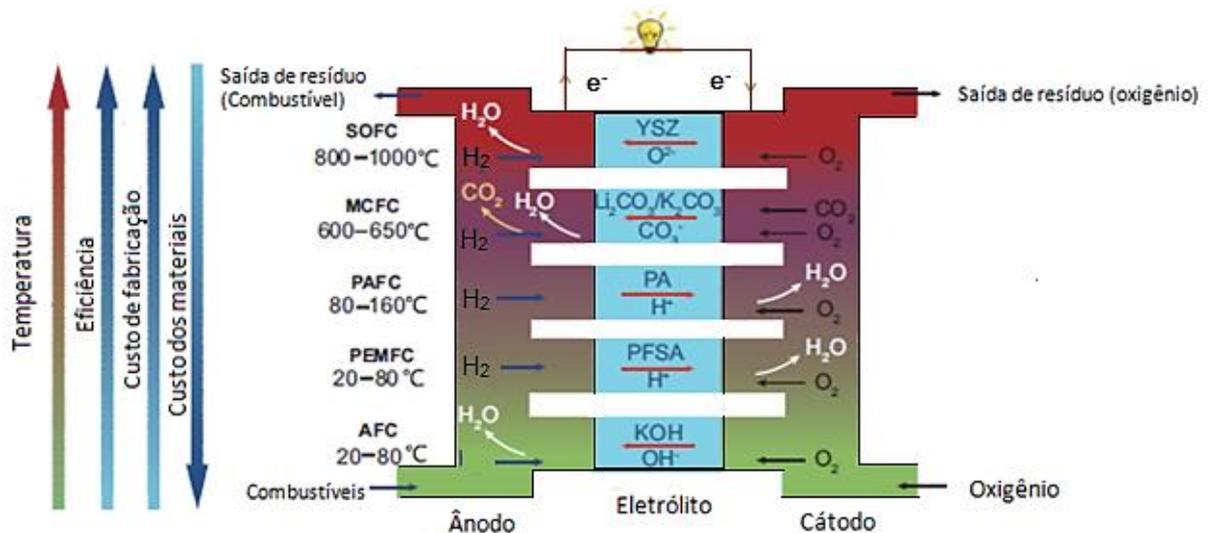
¹Neste estudo ao invés de “catálise” e “catalisador”, serão utilizados os termos “eletrocatalise” e “eletrocatalisador” que são mais adequados ao estudo de reações eletroquímicas em CaC (GRUBB, 1963; WEI et al., 2017).

2.2 Principais tipos e aplicações de célula a combustível

Segundo Wang e Jiang (2017), as tecnologias de CaC podem ser categorizadas conforme a natureza de seus eletrólitos como exemplo: células a combustível alcalinas (AFC), células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido de alta temperatura (MCFC) e células a combustível de óxido sólido (SOFC).

Na Figura 2 são apresentados os principais tipos de CaC, mostrando-se a relação entre a temperatura de operação, eficiência, complexidade do sistema, e custos de fabricação e de materiais.

Figura 2 - Esquema geral das diferentes categorias de célula a combustível.



Fonte: Adaptado de Wang e Jiang (2017).

Conforme sintetizado na Figura 2, o aumento na temperatura de operação melhora a eficiência energética da CaC, em função do aumento na taxa de reação e maior condutividade iônica do eletrólito (HIRSCHENHOFER et al., 1996). Contudo, os custos tornam-se mais elevados e a fabricação complexa, em virtude, de seus componentes, como membranas e eletrodos (MAIYALAGAN e PASUPATHI, 2010), ligas resistentes a alta temperatura e cerâmicas especiais (STAMBOULI e TRAVERSA et al., 2002).

Apesar destes inconvenientes, inúmeras aplicações estão em desenvolvimento, sendo o mercado automotivo e de dispositivos portáteis, como celulares e equipamentos médicos, os mais promissores conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações de algumas células a combustível.

Aplicação	Portátil	Estacionária	Transporte
	Unidades de fácil transporte utilizadas como fonte auxiliar de energia em equipamentos móveis.	Unidades que fornecem eletricidade (e às vezes calor), mas são projetadas para serem transportadas.	Unidades utilizadas como fonte de energia em veículos.
Energia obtida (típico)	1 W a 20 kW	0.5 kW a 2 MW	1 kW a 300 Kw
Tecnologia típica	Célula a combustível de membrana de troca de prótons (<i>PEMFC</i>); Células a combustível de metanol direto (<i>DMFC</i>); Célula a combustível de óxido sólido (<i>SOFC</i>).	Célula a combustível de membrana de troca de prótons (<i>PEMFC</i>); Célula a combustível de carbonato fundido (<i>MCFC</i>); Célula a combustível alcalina (<i>AFC</i>); Célula a combustível de óxido sólido (<i>SOFC</i>); Célula a combustível de ácido fosfórico (<i>PAFC</i>).	Célula a combustível de membrana de troca de prótons (<i>PEMFC</i>); Célula a combustível de metanol direto (<i>DMFC</i>).
Exemplo	Aplicações militares; (fonte de energia portátil transportada por soldados, iluminação); Aparelhos eletrônicos pessoais (mp3 player, celulares, câmeras).	Fornecimento de energia para residências, pequenas empresas, restaurantes e hotéis.	Veículos de manuseio de materiais (Empilhadeiras); Veículos elétricos a célula a combustível (<i>FCEV</i>); Caminhões, ônibus, veículos autônomos (ar, terra ou água).

Fonte: Adaptado de HART et al., 2018; WENDT, LINARDI e ARICO et al., 2002.

No mercado automotivo há grande esforço no desenvolvimento de sistemas totalmente baseados em CaC ou híbridos, os principais desenvolvedores desta tecnologia são: Daimler-Chrysler; Ford, General Motors, Fiat, Peugeot em associação com Citroën, Volkswagen em associação com Volvo, Daewoo Motor, Diahatsu, Mitsubishi, Suzuki, Honda, Hyundai, Mazda, Nissan, Renault, Toyota e ZeVco (DE FRANK e JANSSEN; 2013; SHUKLA et al, 2003).

Quanto às células a combustível estacionárias os investimentos estão sendo concentrados no mercado de dispositivos moveis de baixa potência, podem-

se citar os fabricantes: Plug Power, Ceres Power, Hydrogenics e FuelCell Energy (HART et al., 2018).

2.3 Panorama histórico das células a combustível

Para entender como as células a combustível estão evoluindo com o desenvolvimento da humanidade, neste tópico foram selecionados alguns marcos históricos que contribuíram com o aperfeiçoamento desta tecnologia em importantes aplicações até os dias atuais.

A primeira CaC foi concebida no final do século XIX, mas a tecnologia ganhou enorme impulso por volta de 1930 com o desenvolvimento da célula a combustível alcalina (AFC) por Francis T. Bacon e as pesquisas da NASA (CROWE, 1973).

A primeira demonstração de uma CaC foi realizada pelo advogado e cientista William Grove em 1839; produzindo eletricidade a partir da oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio em duas folhas de platina imersas em uma solução de ácido sulfúrico; em 1955, W.T. Grubb, engenheiro da General Electric, desenvolveu a célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) (LARMINIE e DICKS, 2003; CHEMISTRY WORLD, 2011).

Em 1959, Francis Thomas Bacon, um engenheiro inglês, desenvolveu a célula a combustível alcalina operada com hidrogênio e oxigênio puros; neste sistema foram utilizados eletrodos de níquel, em razão da sua alta atividade catalítica para oxidação de hidrogênio; o eletrólito escolhido foi hidróxido de potássio aquoso (30 % m/m), e o sistema operava a 200 °C, a uma pressão de 5 MPa, para evitar a ebulição do eletrólito (KORDESCH, et al., 2008).

Baseado no sistema patenteado por Bacon, em 1959, a Allis-Chalmers desenvolveu um trator agrícola alimentado por uma pilha de 15 kW, composto por cerca de mil CaC, que geraram energia suficiente para puxar um peso de 1,5 toneladas; motivando, a força aérea dos EUA e *Allis-Chalmers* a conceber um sistema de montagem bipolar com ânodos e cátodos com eletrodos, revestidos de níquel sinterizado poroso, revestidos com eletrocatalisadores de platina e paládio, utilizando o KOH como eletrólito (KORDESCH, et al., 2008; BLOMEN e MUGERWA, 2013).

Na década de 1960, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), começou a desenvolver geradores com CaC para o programa Gemini (LARMINIE e DICKS 2003; CROWE,1973). Na época, a General Electric contratada pela NASA, desenvolveu a célula a combustível de membrana de troca de prótons (*PEMFC*), no entanto, a baixa densidade de corrente obtida forçou o uso de baterias nas quatro primeiras missões Gemini; após modificações, esta CaC foi utilizada, por cerca de 200 horas, fornecendo mais energia do que as baterias até então disponíveis (SCOTT, 2009).

Deste modo, prezando por maior eficiência, a NASA decidiu adotar um sistema alcalino para o programa Apollo. Foram utilizadas 31 células conectadas em série, formando três pilhas em paralelo com capacidade nominal de 1,5 kW (sobrecarga de 2,3 kW), com peso de 109 kg. Posteriormente, o sistema AFC, também foi utilizado na frota de ônibus espaciais da NASA, o qual ainda fornecia água potável aos astronautas, sendo utilizados em cada ônibus 32 células, formando três pilhas com capacidade nominal de 12 kW (KORDESCH et al., 2008).

No final da década de 1960, a United Technology Corporation (UTC) iniciou o desenvolvimento das células a ácido fosfórico, (PAFC), as quais, ao contrário das alcalinas, eram menos sensíveis ao envenenamento² do eletrocatalisador (WENDT, GOTZ e LINARDI,1999).

No Brasil, no final da década de 1970, pesquisas sobre o sistema de CaC estavam em andamento nas instituições: Universidade Federal do Ceará (UFC), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) e o grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP); em 1998 o IPEN/CNEN-SP iniciou estudos sobre CaC alimentadas diretamente com etanol e metanol (WENDT, GOTZ e LINARDI, 1999).

Segundo Santos, Oliveira e Mendes (2009), a partir de 2002, ressurgiu o interesse por patentes de CaC por depositantes brasileiros, como efeito de ações promovidas pelo governo federal, tendo como destaque a elaboração do Programa Brasileiro de Hidrogênio e Sistemas Células a Combustível (Procac), pelo Ministério

² Envenenamento: Forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas em sítios ativos do eletrocatalisador, tornando-os inacessíveis para a adsorção das moléculas de interesse (VAZZOLER; 2019).

da Ciência e Tecnologia (MCT), com a participação de universidades, centros de pesquisas e empresas brasileiras, que, em 2005, passou a se chamar Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH₂).

Recentes iniciativas no âmbito mundial demonstram o crescimento desta tecnologia. Cabe apontar que cerca de 11.000 veículos com células a combustível estão em circulação no mundo, quase metade deles está na Califórnia (EUA), que possui regulamentos rigorosos de emissão de veículos e créditos fiscais, que incentivam veículos elétricos e de CaC; na Coreia do Sul, onde a maioria dos residentes também vive em áreas urbanas, a montadora Hyundai planeja produzir 700.000 carros com CaC por ano até 2030 (PHILLIPS, 2019).

Em aplicações estacionárias, as células a combustível conectadas à rede elétrica, fornecem energia limpa a residências e empresas. Na cidade de *Hwasung*, Coreia do Sul, o parque de CaC *Gyeonggi Green Energy* com capacidade de 59 megawatt (MW), fornece energia elétrica e calor ao distrito, além disso, em casos de emergência, podem ser controlados remotamente; da mesma forma, nos Estados Unidos, as células a combustível forneceram energia de emergência para as torres de telecomunicações durante o furacão *Sandy*, em 2012 (HAKAN HOLMBERG, 2020).

Empresas da área da aviação, também têm implementado o uso da CaC. A empresa *Alaka'i Technologies*, está testando o "*Skai*", uma aeronave capaz de voar em quatro horas a um alcance de 400 milhas (643,74 km) para viagens urbanas e regionais, com capacidade de carga de 1.000 libras (453,59 kg); a *ZeroAvia*, desenvolveu uma aeronave para viagens de curta distância, de 300 a 500 milhas (482,80 - 804,67 km), a empresa recebeu investimentos do Reino Unido para desenvolver o projeto "*Hyflyer*", que em uma segunda etapa, tem o objetivo de construir uma aeronave com 10 a 20 assentos até 2022 (HOMANN, 2019).

2.3.1 O etanol como combustível para célula a combustível

Embora o desenvolvimento das CaC tradicionais que utilizam o hidrogênio como combustível esteja muito avançado, a grande desvantagem deste sistema, está no fato do hidrogênio, ser altamente inflamável e explosivo possuindo um sistema de armazenamento e transporte complexo e limitado (SANTOS e SANTOS, 2004; PETRUZELLA, 2014; BADWAL, 2015).

O principal método de armazenagem do hidrogênio é na forma gasosa (gás comprimido) em reservatórios de grande volume e pressão; o segundo método mais utilizado, é o armazenamento de hidrogênio líquido, que requer sistemas criogênicos, devido à temperatura de ebulição ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) do H_2 na pressão ambiente; outros métodos baseados no princípio de que alguns metais absorvem o hidrogênio gasoso sob condições de alta pressão e temperatura moderada estão em desenvolvimento (VARGAS et al., 2006; RIVARD, TRUDEAU, ZAGHIB, 2019).

É importante ressaltar que essa dificuldade vem das propriedades físicas do hidrogênio, que possui grande densidade de energia em base mássica (gravimétrica), mas baixa densidade de energia volumétrica (mesmo no estado líquido) conforme ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Densidade energética de alguns combustíveis

Combustível	Densidade energética gravimétrica (kWh.kg^{-1})	Densidade energética volumétrica (kWh.L^{-1})	Referencia
Hidrogênio	33,3	2,5	BOCARSLY e NIANGAR 2008) (H_2 líquido)
	32,8	1,3	BERG et al., 2015 (H_2 700 bar)
Metanol	5,6	4,4	BOCARSLY e NIANGAR 2008)
	6,07	4,3	BERG et al., 2015
Etanol	7,5	5,8	BOCARSLY e NIANGAR 2008)
	8,03	6,4	BERG et al., 2015
Gasolina	12,2	8,6	BOCARSLY e NIANGAR 2008)

Fonte: Adaptado de BOCARSLY e NIANGAR 2008; BERG et al., 2015.

Na Tabela 2 verificam-se diferentes valores entre as referências, devido resultado de arredondamento ou de condições, no entanto, nota-se que o etanol fornece densidade de energia volumétrica superior ao hidrogênio e ao metanol (que seria, outra opção de combustível para CaC); além disso, o etanol proporciona

cerca de 65 % densidade de energia volumétrica da gasolina (BOCARSLY e NIANGAR; 2008)

Outra vantagem é que o etanol já dispõe de técnicas avançadas de produção e distribuição, além da alta aceitação no mercado em virtude da indústria automobilística (BERG et al., 2015) e pode ser obtido de vários recursos renováveis como cana-de-açúcar, beterraba, milho, trigo, batata, madeira, resíduos agrícolas e de fábricas de papel (MACHADO e ABREU, 2006; SUHAILA e KAMARUDIN; 2013; ONG et al., 2017).

O etanol é produzido de duas formas diferentes: síntese química e por fermentação. Na síntese química, o etanol é obtido a partir de hidrocarbonetos insaturados, como eteno e etino, e de gases de petróleo e hulha, e, portanto, não pode ser considerado um combustível sustentável; já na síntese por fermentação os carboidratos são transformados em álcool e gás carbônico pela ação de microrganismos; sendo este, o processo de obtenção predominante no mundo (MACHADO e ABREU, 2006).

Segundo Wendt, Götz e Linardi (1999) o etanol pode ser um combustível muito vantajoso para o Brasil, podendo ser produzido abundantemente a partir da fermentação da cana-de-açúcar, logo, a introdução da então chamada DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*) para a eletrotração automotiva poderia ser realizada sem grandes modificações na infraestrutura já existente.

Além disso, iniciativas políticas nacionais têm sido implementadas para aumentar a produção e a participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes, como, por exemplo, a RenovaBio, instituída pela Lei Nº 13.576/2017 que estabelece diretrizes para a descarbonização do setor de combustíveis (VIDAL, 2020).

Portanto, o etanol é um combustível sustentável e comercialmente viável para *DEFCs*, neste sistema o etanol é eletrocataliticamente convertido diretamente no ânodo em prótons, CO₂ e água (BERG et al., 2015); do ponto de vista técnico há outras vantagens; primeiramente porque o etanol, geralmente é utilizado em soluções aquosas em baixas concentrações (0,5 - 2 mol.L⁻¹), o que favorece a segurança na operação e armazenamento, e em segundo, porque, pode eletro-oxidar em temperaturas mais baixas (menos de 90 °C), facilitando a seleção de

materiais dos componentes das DEFCs (SÁNCHEZ-MONREAL, VERA e GARCÍA-SALABERRI, 2018).

Entretanto, o grande desafio do uso de etanol como combustível em CaC, consiste no fato de que a oxidação completa das moléculas de etanol requer a clivagem da ligação C – C, o que é difícil de ocorrer com os eletrocatalisadores atuais em temperaturas inferiores a 100 °C; desta forma, em virtude da oxidação incompleta do etanol, a reação procede em várias etapas envolvendo espécies intermediárias que causam a desativação do eletrocatalisador diminuindo a eficiência energética do sistema (JIANG e SUN; 2009).

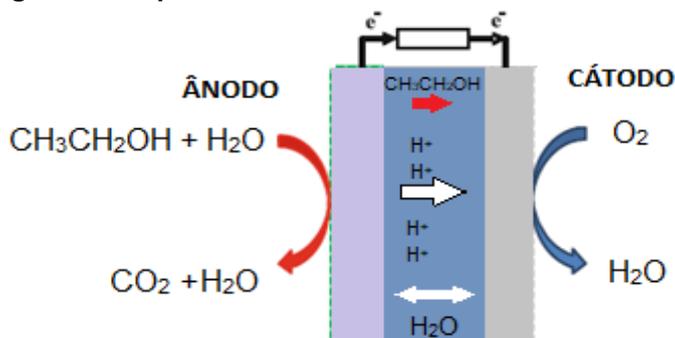
Para entender as possibilidades e limitações da tecnologia, nos próximos tópicos serão descritas as principais particularidades da eletro-oxidação do etanol em *DEFCs* que operam em meio ácido e meio alcalino.

2.3.2 Eletro-oxidação do etanol em meio ácido.

A célula a combustível de etanol direto de membrana de troca de prótons (*PEM-DEFC*), têm sido amplamente estudada na literatura, devido à sua simplicidade de construção e manuseio, o que a torna atraente como fonte de energia em aplicações portáteis, além de permitir o uso de etanol, que pode ser facilmente produzido a partir de biomassa (JIANG e SUN; 2009; CERMENEK; RANNINGER e HACKER, 2019).

O princípio da operação da *PEM-DEFC* é ilustrado na Figura 3. O ânodo consiste em uma mistura de etanol e água, enquanto o cátodo é composto de ar ou oxigênio umidificado, para que seja mantida boa condutividade (ALMEIDA e ANDRADE, 2013).

Figura 3 - Esquema de uma célula a combustível ácida do tipo PEM-DEFC



Fonte: Adaptado de Brouzgou, Podias, Tsiakaras (2013).

Em baixos níveis de pH (ambiente ácido), a água é consumida no ânodo junto com etanol, o qual é oxidado em dióxido de carbono, prótons e elétrons são produzidos no lado do ânodo; os prótons são transferidos através da camada eletrocatalítica para o lado do cátodo, no qual reagem com oxigênio e elétrons para produzir água, conforme demonstrado nas Equações 1, 2 e 3 (BROUZGOU, PODIAS, TSIKARAS, 2013; ALMEIDA e ANDRADE, 2013).



Desta forma, o principal interesse deste processo é encontrar uma maneira de converter completamente o etanol em dióxido de carbono liberando 12 elétrons; no entanto, a cinética da redução de oxigênio é lenta na temperatura de operação da PEM-DEFC (abaixo de 120 °C), favorecendo a ocorrência da oxidação parcial do etanol, em razão da dificuldade na ruptura das ligações carbono-carbono, e forte adsorção de espécies intermediárias como CO, que podem bloquear superficialmente os metais presentes no eletrocatalisador, inibindo a oxidação do etanol à medida que a reação prossegue (ANTOLINI, 2007; ALMEIDA e ANDRADE, 2013; CERMENEK; RANNINGER e HACKER., 2019).

Nas equações 4 e 5, demonstra-se o mecanismo global de oxidação do etanol em meio ácido (ALMEIDA e ANDRADE, 2013):



Alguns esquemas do mecanismo de reação foram apresentados na literatura (GHOSH e BASU, 2016; PUTHIYAPURA et al., 2018), cujos detalhes das espécies intermediárias e subprodutos não são discutidos precisamente, mas convergem em esquemas de via dupla envolvendo (BRAUNCHWEIG et al., 2013): (a) o caminho para a oxidação completa, que requer a quebra da ligação C-C e a remoção tanto de CH_x quanto de CO da superfície do eletrocatalisador; (b) oxidação

parcial do etanol que leva à formação de acetaldeído e ácido acético resultando, assim, na produção de 2 ou 4 elétrons, conforme ilustrado na Tabela 3:

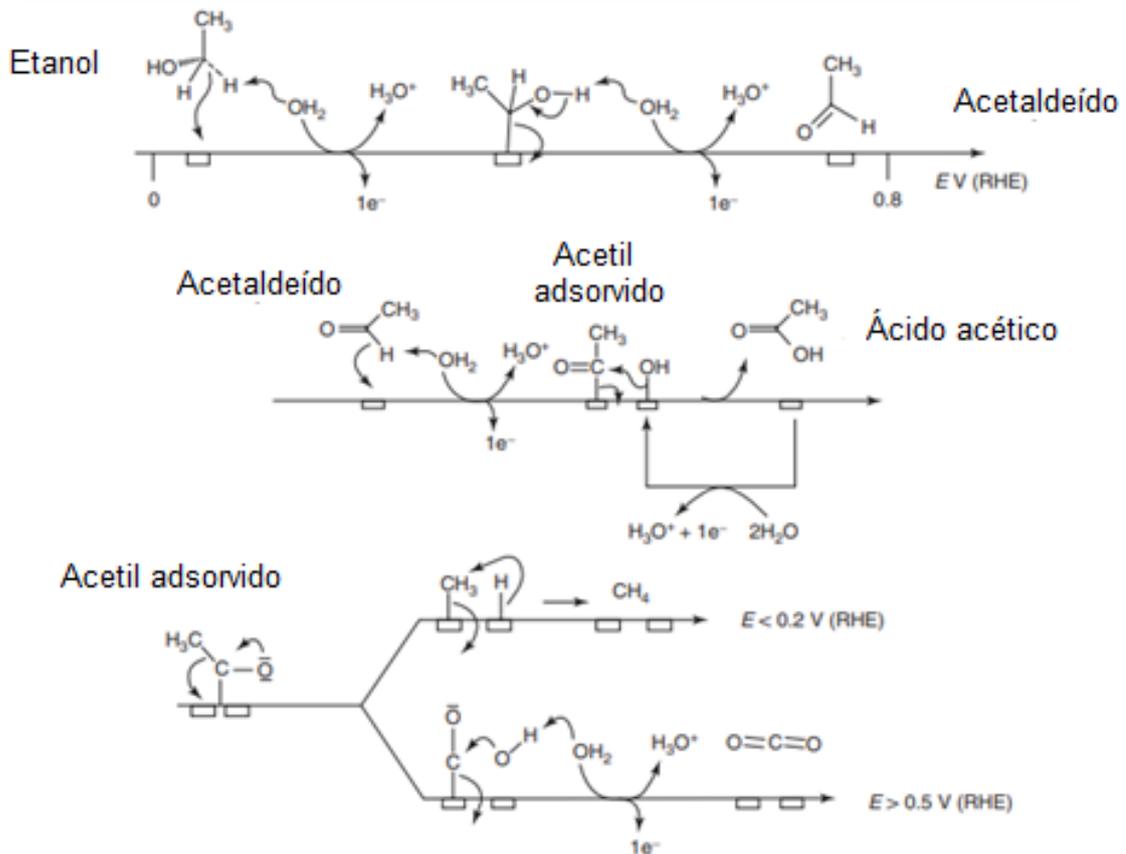
Tabela 3 - Esquemas das vias de eletro-oxidação do etanol em Pt em meio ácido.

Referencia	Mecanismo da eletro-oxidação do etanol em meio ácido.
Ghosh e Basu (2016)	<p>(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_x^* + \text{CO}^* \rightarrow \text{CO}_2 + 12 e^-$</p> <p>(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{O}(\text{aq}) + 2 e^-$</p> <p>$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + 4 e^-$</p>
Puthiyapura et al., (2018)	<p>(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{soln}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ads}} \xrightarrow{10e^-} \text{CO}_{\text{ads}} \xrightarrow{2e^-} \text{CO}_2$</p> <p>(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{soln}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ads}} \xrightarrow{2e^-} \text{CH}_3\text{CHO}_{\text{surf}} \xrightarrow{2e^-} \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{surf}}$</p> <p>$\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{surf}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{\text{sol}}$</p> <p>$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{surf}} \xrightarrow{8e^-} \text{CH}_3\text{COOCH}_3$</p> <p>$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$</p>

Fonte: Adaptado de Ghosh e Basu (2016); Puthiyapura et al., (2018).

Vigier e colaboradores (2006) propuseram um mecanismo de reação de eletro-oxidação do etanol em meio ácido na superfície da platina conforme ilustrado na Figura 4:

Figura 4 - Mecanismo de reação de eletro-oxidação do etanol em meio ácido.



Fonte: Adaptado de Vigier et al., 2006.

No mecanismo apresentado na Figura 4, o primeiro produto de reação proveniente da adsorção dissociativa do etanol na superfície da platina é o acetaldeído, que requer apenas a transferência de dois elétrons por molécula de etanol. O acetaldeído necessita ser adsorvido novamente para completar sua oxidação em ácido acético ou dióxido de carbono com produção de metano em baixos potenciais ($E < 0,2 \text{ V}$ versus RHE³). Para completar a reação de oxidação que leva a ambas espécies, é necessário um átomo extra de oxigênio, que deve ser proveniente de moléculas de água adsorvida na superfície da platina (VIGIER et al., 2006).

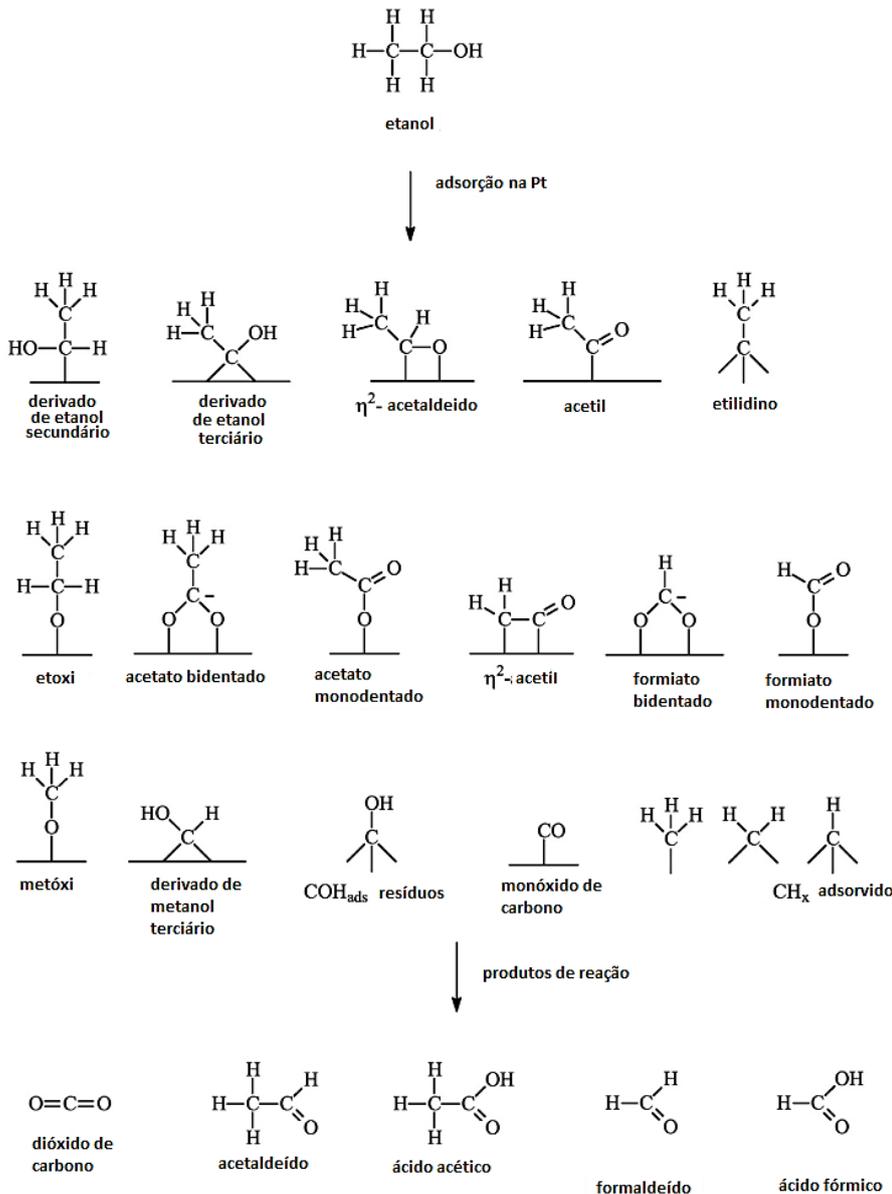
É importante salientar que há discrepâncias nos mecanismos, espécies intermediárias e produtos discutidos na literatura, em virtude, das diferentes

³ RHE: eletrodo de hidrogênio reversível.

técnicas analíticas, natureza do eletrocatalisador, eletrólito e potencial aplicado (MONYONCHO, WOO e BARANOVA, 2018).

Gomes e colaboradores (2013) investigaram a oxidação do etanol na interface da platina em solução aquosa ácida por Espectroscopia SFG e evidenciaram diferentes espécies intermediárias adsorvidas como η^2 -acetaldeído, η^2 -acetil, resíduo COH, η^2 -formaldeído e outros derivados do etanol, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema das espécies Intermediárias propostas para a oxidação de etanol em eletrodo de platina em meio ácido.



Nota: A geometria dos intermediários adsorvidos não foi considerada neste esquema.
Fonte: Gomes et al., 2013.

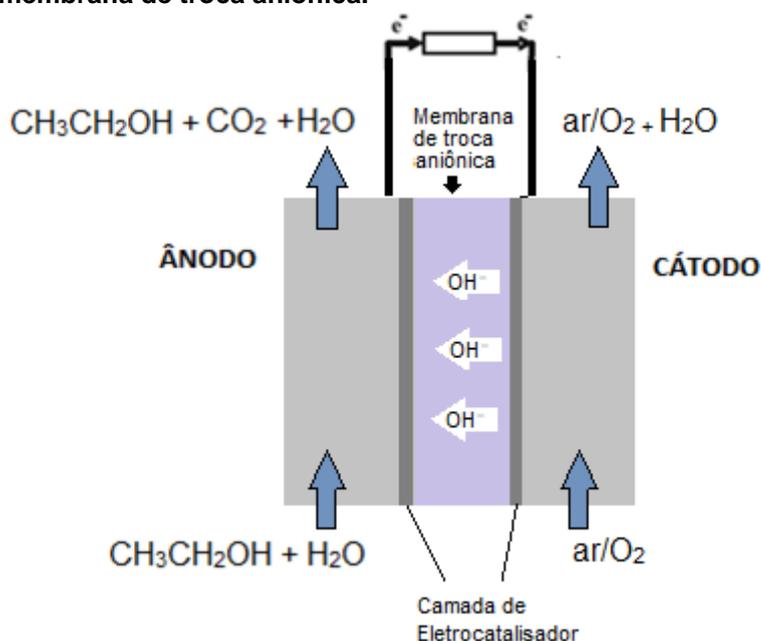
2.3.3 Eletro-oxidação do etanol em meio alcalino

A célula a combustível alcalina (AFC), tem como principal vantagem sobre as células a combustível ácidas, a cinética de redução de oxigênio, que é muito mais rápida no eletrólito alcalino do que no eletrólito ácido, tornando o AFC um sistema muito atraente comercialmente (CARRETTE, FRIEDRICH e STIMMING, 2000), especialmente as células a combustível de membrana de troca aniônica (AEM-DEFC), por minimizar problemas relacionados a vazamento de eletrólito (ZHAO, LI e SHEN, 2010; LI e ZHAO; 2016).

Estudos realizados por Tripkovic, Popovic e Lovic (2001), Fang et al., (2010) e Braunchweig et al., (2013), apontam que o meio alcalino promove fortemente a atividade e a seletividade de eletrocatalisadores de Pt e Pd na oxidação do etanol.

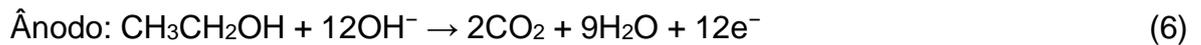
A operação de uma célula a combustível de etanol direto de membrana de troca aniônica (AEM-DEFC) é mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama esquemático da célula a combustível alcalina direta de etanol com membrana de troca aniônica.



Fonte: Adaptado de Zhao, Li e Shen, 2010.

Como demonstrado na Figura 6, no ânodo, uma mistura de solução aquosa de etanol é inserida como combustível, no qual o etanol reage com íons hidroxila para gerar elétrons, água e dióxido de carbono de acordo com a Equação 6 (LI e ZHAO, 2016):



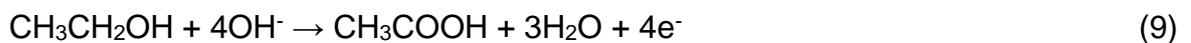
Os elétrons são conduzidos pelo fio elétrico para o eletrodo de cátodo da célula. No cátodo, o oxigênio fornecido pelo ar, reage com água e elétrons produzindo íons hidroxila (LI e ZHAO, 2016), Equação 7:



Os íons hidroxila são transferidos através da membrana de troca aniônica do cátodo para o ânodo para induzir outra reação de oxidação do etanol, conforme expresso na Equação 6. Neste sistema, os elétrons gerados passam através do circuito externo ao cátodo, levando assim a outra reação de redução de oxigênio, conforme descrito pela Equação 7; posteriormente, os íons hidroxila produzidos penetram na membrana de troca aniônica do cátodo para o ânodo da célula (LI e ZHAO, 2016); sendo a reação global (Equação 8) expressa como:



No entanto, conforme Li e Zhao (2016), a via de reação predominante na reação de oxidação do etanol é um processo de transferência de 4 elétrons, conforme a Equação 9:



Muitas reações eletrocatalíticas realizadas em soluções alcalinas apresentam melhor desempenho; contudo, segundo Yu, Krewer e Scott (2010), um problema com células a combustível alcalinas, é a carbonatação do eletrólito em razão da produção de CO_2 proveniente da oxidação do combustível e do ar; a formação de carbonato é demonstrada nas equações (10 e 11):



A principal vantagem das membranas de troca aniônica (AEMs) de eletrólito polimérico sólido, ao em vez de um eletrólito líquido; reside no fato de que possuem uma espécie condutora que está em um polímero sólido fixo; desta forma, mesmo que haja alguma formação de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ no ânodo, não há cátions móveis (Na^+ ou K^+) para precipitar cristais sólidos de carbonato de metal para bloquear ou destruir as camadas de eletrodo. Além disso, como não há eletrólito cáustico líquido presente, o vazamento e a corrosão do eletrodo são minimizados, outras vantagens adicionais incluem estanqueidade, estabilidade volumétrica e fácil manuseio (VARCOE e SLADE, 2005; PU, 2014).

Liang e Zhao (2011) citam a possibilidade de acréscimo de uma base (como, por exemplo, KOH, NaOH) à solução de etanol, para aumentar a condutividade da AEM e aprimorar o desempenho das *AEM-DEFCs*, pois eleva a concentração ânions OH^- no ânodo, conforme demonstrada na reação da Equação 12:

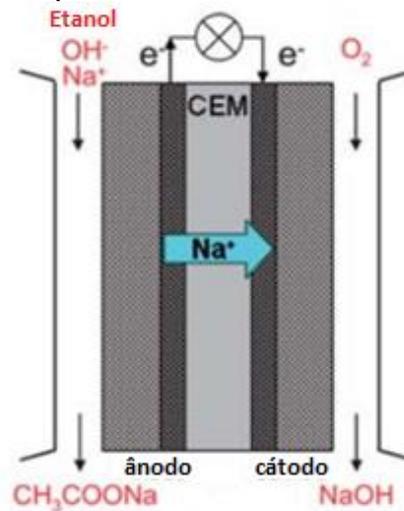


Como resultado, o ácido acético produzido, reage com íons hidroxila para formar o íon acetato (Equação 13) e a reação geral obtida é apresentada na Equação 14 (LI e ZHAO, 2016),



Outra opção de membranas eletrolíticas é a membrana de troca catiônica (CEM). Nota-se na equação (12) que também podem existir cátions Na^+ no ânodo, o que permite também o uso da membrana de troca catiônica (CEM) para conduzir cátions como Na^+ do ânodo ao cátodo para fechar o circuito interno (LIANG e ZHAO, 2011). Este sistema é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama esquemático da célula a combustível alcalina direta de etanol com membrana de troca catiônica (CEM).



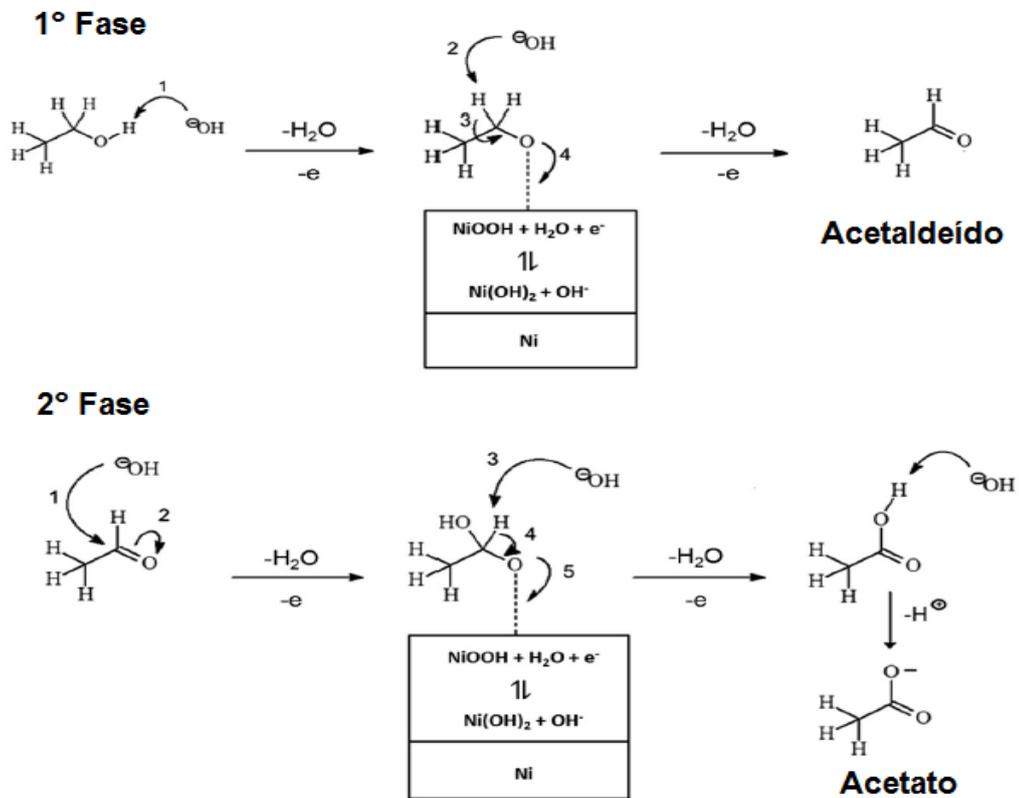
Fonte: Adaptado de Liang e Zhao (2011).

As reações eletroquímicas de uma *CEM-DEFC* (Figura 7) ocorrem nas seguintes etapas: no ânodo, OH^- reage com etanol; no cátodo ocorrem duas reações: (I) O_2 reage com água e elétrons para produzir OH^- ; (II) o OH^- produzido combina Na^+ para formar NaOH (LIANG e ZHAO, 2011).

É importante ressaltar que existem outras categorias de *AFCs*, algumas utilizam soluções líquidas como eletrólitos, outras membranas à base de polímeros, contudo ainda não há um sistema definitivo comercialmente, pois, apresentam limitações quanto à eficiência e durabilidade; o principal problema com as membranas à base de polímeros é o processo de fixação dos grupos funcionais catiônicos e sua estabilidade química em condições operacionais (RAMÍREZ e PAZ; 2018).

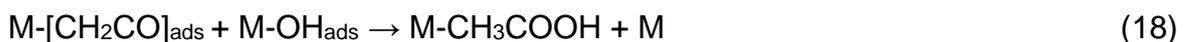
Em meio alcalino a reação de eletro-oxidação do etanol procede através de um mecanismo composto de várias etapas, no qual a via de oxidação parcial é predominante, sendo o principal produto o ânion acetato (LÓPEZ-ATALAYA et al., 1994, LAI e KOPER, 2009; MA, CHU e CHEN; 2012). O mecanismo proposto por Barbosa et al., (2015), ilustrado na Figura 8, refere-se à reação de oxidação do etanol em condições alcalinas, usando eletrodo de níquel.

Figura 8 – Mecanismo para a eletro oxidação do etanol em um eletrodo de níquel policristalino em meio alcalino.



Fonte: Adaptado de Barbosa et al., 2015.

No esquema sugerido por Barbosa et al., (2015), o mecanismo de reação de oxidação do etanol envolveu uma reação química entre a molécula de etanol e as espécies b-NiOOH, formadas na superfície do eletrodo em potenciais superiores a 1,3 V. O mecanismo é análogo ao apresentado por Almeida e Andrade (2013) para eletrocatalisadores de platina, paládio e ouro nas Equações 15 - 19:



M = Pt, Pd, or Au.

2.4 Platina, paládio e bismuto: propriedades e aplicações

Os metais, platina, paládio e bismuto possuem propriedades que os tornam essenciais para muitos processos industriais. Neste tópico serão apresentadas algumas propriedades e aplicações com ênfase no uso como eletrocatalisadores para CaC.

2.4.1 Propriedades e aplicações da platina e do paládio

A platina e o paládio são metais de transição do grupo 8B, a platina foi reconhecida como um metal em 1750, enquanto o paládio foi descoberto em 1803 (HABASHI, 2003). Na natureza, Pd e Pt estão sempre associados a outros metais e sua abundância na crosta terrestre é estimada em 5×10^{-3} mg/kg e $1,5 \times 10^{-2}$ mg/kg, respectivamente (DAVID, 2008).

De acordo com Faria e Figueiras (2019) os elementos ou metais do grupo da platina (MGP), que são formados por platina, paládio, ródio, irídio, ósmio e rutênio, são de grande interesse comercial, pois, fazem parte dos componentes principais de conversores catalíticos automotivos, introduzidos em automóveis a partir de 1970; os MGP são elementos assim agrupados, devido a sua metalogênese, ou seja, sua origem e concentração no solo proveniente de emissões vulcânicas.

Em termos de produção, segundo Bossi e Gediga (2017), os processos de extração, concentração e refino, podem levar até seis meses a partir do momento em que o primeiro minério é obtido em uma mina; além disso, o transporte do minério para a superfície e a necessidade de refrigeração das áreas de trabalho nas minas, requer alto consumo de energia elétrica.

Uma vez removido da mina, o minério é moído, tratado quimicamente e fundido em um forno elétrico em temperatura acima de $1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$, depois para a extração de outros metais como ferro, níquel, cobalto e cobre; aplicam-se várias combinações de técnicas de extração com solventes, destilação e troca de íons para a obtenção dos metais Pt e Pd puros (BOSSI e GEDIGA, 2017). Estes dois metais têm sua produção mundial concentrada na África do Sul e Rússia, que concentram a maior parte das reservas mundiais, seguido por Zimbábue, Estados Unidos e Canadá (SCHULTE, 2020).

Quanto à aplicação, platina e paládio são utilizados em joias, em implantes médicos e na fabricação de moedas e barras como meio de investimento (WOODWARD, 2012 e ZIENTEK et al., 2017). No entanto, a maior parte destes metais é aplicada em conversores catalíticos (SILVA e GUERRA 2010 e 2011), componente do sistema de exaustão de veículos, que atua convertendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos nitrogenados em vapor de água, dióxido de carbono e nitrogênio, diminuindo a emissão de gases poluentes no ar (ATKINS, 2001; SINISALO e LUNDSTRÖM, 2018; POLLET, KOCHA e STAFFELL, 2019). A platina geralmente é o metal selecionado para aplicações em veículos a diesel; para veículos a gasolina, a platina e paládio são considerados igualmente eficazes, e assim, a escolha frequentemente é feita com base no custo (GOLUNSKI, 2007).

Como eletrocatalisador, a Pt é o metal mais utilizado em células a combustível, seja no ânodo como no cátodo na forma de nanopartículas com diâmetros de 2 - 4 nm, variando o teor em massa de 20 % a 60 % dispersos em um suporte de carbono, em razão de suas excelentes propriedades de adsorção e dissociação de pequenas moléculas orgânicas, alta atividade e estabilidade (DEBE, 2012; TENG, 2013).

A alta atividade catalítica da Pt e do Pd, pode ser atribuída aos efeitos geométrico e eletrônico; o primeiro efeito refere-se ao espaçamento de seus átomos com estado de transição de menor energia de ativação; o segundo efeito é causado pelo menor número de vacâncias no orbital d, que promovem ligações fracas, facilitando a remoção de produtos intermediários da reação na superfície do metal (LIVINGSTONE, 2016).

Hammer e Nørskov (1995; 2000) ainda explicam que o efeito eletrônico, ocorre quando outro metal é adicionado à Pt ou Pd, em virtude da interação eletrônica entre os metais que resulta na formação de estados ligantes e antiligantes, logo, a adsorção entre um adsorbato e a superfície metálica depende da ocupação desses estados. Se apenas os estados ligantes forem preenchidos, haverá uma forte adsorção, em contrapartida, se os estados antiligantes também forem preenchidos, a ligação se torna fraca.

No próximo tópico serão revisados alguns trabalhos referentes a eletrocatalisadores baseados em platina e paládio para exemplificar os avanços no conhecimento científico nesta área de pesquisa.

2.4.2 Aplicação de eletrocatalisadores de platina e paládio na eletro-oxidação de etanol em meio alcalino.

Recentemente, tem havido muito interesse no estudo da eletro-oxidação do etanol em meio alcalino, pois a seletividade é melhorada significativamente nestas condições (BRAUNCHWEIG et al., 2013), alguns estudos mostram que o paládio tem uma atividade catalítica superior na oxidação do etanol em comparação com a platina (XU, KANG e LIU, 2007; MA, CHU e CHEN, 2012).

Xu, Kang e Liu (2007) investigaram a adição de CeO_2 e NiO aos eletrocatalisadores de paládio e platina para eletro-oxidação de etanol em meio alcalino; os autores explicaram que espécies OH_{ad} se formam facilmente na superfície de óxidos, transformando espécies do tipo CO em CO_2 ou outros produtos, que poderiam ser dissolvidos em água, liberando os locais ativos em Pt e Pd para novas reações; como resultado a atividade dos eletrocatalisadores diminui na ordem $\text{PdNiO (6:1 m/m)/C} > \text{PdCeO}_2 \text{ (2:1 m/m)/C} > \text{PtNi (6:1 m/m)/C} > \text{PtCeO}_2 \text{ (2:1 m/m)/C} > \text{E-TEK comercial PtRu (2:1 m/m)/C} \approx \text{Pd/C} > \text{Pt/C}$.

Bayer e colaboradores (2011), avaliaram eletrocatalisadores de Pt e Pd (os autores não especificaram o fabricante) em meio alcalino na eletro-oxidação de etanol em meio alcalino. Os autores utilizaram soluções de etanol 0,01 M/KOH 0,1 M e 0,1 M etanol/0,1 M KOH e um equipamento de DEMS conectado a célula eletroquímica, para a detecção instantânea (in situ) dos produtos formados, em função do potencial. Como resultado, o paládio mostrou uma atividade comparável ou até mesmo ligeiramente maior que a platina, entretanto, a formação de dióxido de carbono foi muito baixa para ambos os metais, o que aponta para a ocorrência da oxidação incompleta do etanol (BAYER et al., 2011).

Em comparação com a platina, a formação de acetato no paládio foi maior, (acima de 90%) e a formação de acetaldeído ficou abaixo de 10 %, muito menor do que para a oxidação do etanol na platina, o que significa que o acetato foi o principal produto da reação; em concentrações mais elevadas de 0,1 M de

etanol, não foi obtido acetato etílico na oxidação do etanol com o paládio (BAYER et al., 2011).

Ma, Chu e Chen (2012) analisaram por voltametria cíclica e cronoamperometria a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino; os autores utilizaram soluções de NaOH 1 mol.L⁻¹ + etanol 1 mol.L⁻¹, eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C comerciais fabricante E-TEK e as reações foram conduzidas em três temperaturas diferentes 24,85 °C; 39,85 °C e 59,85 °C. Segundo os autores, Pd/C mostrou menos efeito de envenenamento e maior atividade que Pt/C para oxidação seletiva de etanol, em razão de suas características oxifílicas (afinidade por oxigênio) e melhor clivagem da ligação C-C; no entanto, ainda houve formação de acetato, que é um indicativo da oxidação incompleta do etanol (MA, CHU e CHEN, 2012).

Cantane e Lima (2012), também investigaram eletrocatalisadores de Pd e Pt na eletro-oxidação do etanol em meio alcalino pela técnica DEMS. Os autores produziram eletrodos de trabalho com camadas de Pt e Pd (cerca de 10 nm de espessura) em membrana de Au/PTFE, sem a exposição da camada Au no eletrólito de 0,1 mol. L⁻¹ NaOH + 0,9 mol. L⁻¹ NaClO₄ e etanol 0,01 e 0,1 mol. L⁻¹.

Conforme Cantane e Lima (2012), as curvas de voltametria cíclica para eletro-oxidação de etanol mostraram potenciais de início semelhantes para Pt e Pd, no entanto, o maior pico de corrente foi observado para a Pt; por DEMS, os autores evidenciaram quantidades semelhantes de CO₂ para Pt e Pd, contudo, o Pd apresentou a maior produção de acetato de etila (ácido acético), o que indicou que a oxidação eletroquímica do etanol na superfície do Pd ocorreu em maior grau. Com base nos resultados obtidos para a Pt, a formação de CO₂ ocorreu principalmente por oxidação de CO e espécies CH_x adsorvidas, formadas após adsorção dissociativa de etanol ou espécies etoxi que ocorreram apenas com baixos potenciais.

Estes resultados segundo os autores, podem indicar que a adsorção dissociativa de espécies de etanol ou etoxi, é inibida em potenciais mais elevados em Pt. Em contrapartida, no eletrocatalisador Pd, a reação pode ocorrer por adsorção não dissociativa de espécies de etanol ou etoxi em potenciais mais baixos, seguidos de oxidação ao acetaldeído e, depois disso, por uma etapa de oxidação adicional ao ácido acético na superfície do eletrocatalisador. Em uma rota

paralela, as moléculas de acetaldeído adsorvidas na superfície do Pd, podem ser desprotonadas, produzindo uma espécie intermediária de reação cuja ligação carbono-carbono é menos protegida e, portanto, pode ser dissociada mais facilmente da superfície do Pd, produzindo CO₂ (CANTANE e LIMA; 2012).

Em resumo, em meios alcalinos, os trabalhos citados concordam que eletrocatalisadores à base de Pd têm apresentado desempenho superior em termos de atividade eletroquímica e tolerância ao envenenamento na oxidação do etanol. No entanto, foram relatados a formação excessiva de acetato que é um produto indesejável para a CaC, visto que são obtidos apenas quatro elétrons, o que compromete a eficiência energética do sistema (BAYER et al., 2011; MA, CHU e CHEN, 2012).

2.4.3 Bismuto: propriedades e aplicações

O bismuto (Bi) é um metal prateado muito frágil, pertence ao grupo 5A da tabela periódica e exibe muitas características do chumbo, mas não é tóxico, (CHAGNON, 2000). O Bi é encontrado na forma de minérios, como sulfureto de bismuto e óxido de bismuto, e em estado elementar, na forma de cristais (MOHAN, 2010), mas é comumente obtido como subproduto em outros minerais, como cobre, chumbo, tungstênio, estanho e prata em diversos países como Peru, México, China, Cazaquistão, Canadá e Bolívia (OJEBUOBOH, 1992; NAUMOV; 2007); estima-se que concentração na crosta terrestre seja em torno de 0,008 a 0,1 ppm (CHAGNON, 2000).

Quanto as aplicações, o Bi é utilizado na composição de ligas de aço e alumínio, soldas rápidas, plugues fundíveis de dispositivos de proteção contra incêndio, soldas de vidros com metais substituindo o chumbo, cosméticos, pigmentos industriais, eletrônicos, medicamentos e em radioterapia. (OJEBUOBOH, 1992; SADLER, LI e SUN, 1999; CHAGNON, 2000; NAUMOV, 2007).

O bismuto e seus compostos possuem aplicações importantes na síntese orgânica como catalisador, em virtude da baixa toxicidade dos sais de bismuto, facilidade de manuseio e custo relativamente baixo (MOHAN, 2010). Além disso, as espécies formadas podem atuar como agentes de acoplamento cruzado em carbono-carbono, reações de formação de ligação carbono-nitrogênio e

carbono-oxigênio, além da formação de dibismuto, agindo como um ligante doador de dois, quatro ou seis elétrons (BRAUNSCHWEIG, COGSWELL e SCHWAB; 2011).

2.4.4 Bismuto como promotor em eletrocatalisadores de CaC

Com a necessidade de desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para CaC, o bismuto tem sido amplamente estudado na eletrocatalise como promotor ou co-catalisador em sistemas com Pt e Pd, com o intuito de amenizar o envenenamento e para melhorar a atividade eletrocatalítica (LÓPEZ-CUDERO et al., 2008; YOVANOVICH, 2016).

Os trabalhos de Oana et al. (2005) e Figueiredo et al. (2014) relataram que o bismuto altera a estrutura eletrônica da Pt inibindo o envenenamento por CO, em virtude dos efeitos, eletrônicos, geométrico e mecanismo bifuncional. Em outras palavras, quando Pt e Bi são ligados, a adsorção dos adsorbatos é mais fraca nos sítios de Pt e mais forte nos sítios de Bi, que por sua vez ainda fornecem espécies de OH, que promovem a oxidação de espécies do tipo CO adsorvidas; justificando o desempenho superior da Pt-Bi em relação à platina pura.

Ning e colaboradores (2019), justificaram o melhor desempenho dos eletrocatalisadores Pt modificados com Bi na eletro-oxidação de glicerol e ácido fórmico, ao efeito geométrico na superfície da Pt; o bismuto atuaria inibindo a formação e adsorção de espécies intermediárias que causam o envenenamento da Pt. Os autores observaram resultados superiores com o aumento da concentração de BiO(OH) (NING et al., 2019).

Os benefícios da adição do bismuto à platina foram atribuídos por Ning et al. (2019) aos seguintes fatores: (a) formação de uma liga ou compostos intermetálicos; (b) bloqueio de locais específicos da Pt para inibir o envenenamento; (c) formação complexos entre o promotor Bi e Pt; (d) formação de novos locais ativos, como Bi-OH_{ads}; e (e) efeito eletrônico.

Tusi et al. (2011), sintetizaram eletrocatalisadores de PtBi/C (90:10, 70:30 e 50:50) via redução por borohidreto para oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino (KOH 1,0 mol.L⁻¹ e C₂H₅OH 1,0 mol.L⁻¹). Os resultados mostraram que o eletrocatalisador Bi/C não mostrou atividade para eletro-oxidação do etanol, no entanto, a adição de Bi aumentou a atividade catalítica na seguinte

ordem: PtBi/C (50:50)>PtBi/C (70:30)>PtBi/C (90:10)>Pt/C. Os eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C (50:50) também foram testados para eletro-oxidação de etanol em meio ácido; segundo os autores, o valor final de corrente do sistema PtBi/C (50:50) obtido no meio alcalino, foi cerca de sete vezes maior do que o valor do eletrocatalisador Pt/C, ao passo que, no meio ácido este aumento foi de apenas duas vezes; estes resultados foram atribuídos ao aumento das espécies de OH⁻ adsorvidos em sítios de Pt adjacentes ao Bi, o que facilitaria a remoção de espécies intermediárias formadas.

Neto e colaboradores (2011), verificaram a atividade de eletrocatalisadores de PdBi/C (95:5, 90:10, 80:20 e 70:30) produzidos via redução por borohidreto para oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino (KOH 1,0 mol.L⁻¹ e C₂H₅OH 1,0 mol.L⁻¹); os autores concluíram que a adição de bismuto ao paládio melhorou o desempenho, principalmente na composição PdBi/C (95:5), além disso, compararam os resultados com eletrocatalisadores de PtBi/C (90:10 e 50:50) estudados anteriormente (TUSI et al., 2011) nas mesmas condições; os resultados mostraram que o eletrocatalisador PdBi/C (95:5) apresentou a melhor performance em relação aos binários PtBi/C (90:10 e 50:50).

Para a aplicação na eletro-oxidação do etanol em meio alcalino, outras pesquisas analisaram a modificação de eletrocatalisadores de platina e paládio, via adsorção do Bi em suas superfícies (CAI, HUANG e GUO, 2013; FIGUEIREDO et al., 2014), estes estudos concordam que a incorporação de Bi modifica as propriedades eletrônicas do metal nobre, e conseqüentemente resulta em um eletrocatalisador com maior atividade e tolerância ao envenenamento pelo monóxido de carbono em relação aos eletrocatalisadores de Pt/C e Pd/C.

Os trabalhos de Xiong et al. (2017) e Du et al. (2011), abordaram a associação do bismuto com a platina e o paládio em sistemas catalíticos, na forma de nanopartículas de PtPdBi com estrutura oca e PtBi em nanofios respectivamente, essas estruturas de maior área de contato, exibiram atividade eletrocatalítica superior frente a oxidação do etanol em meio alcalino comparada aos eletrocatalisadores comerciais.

Assim, muitos são os esforços para o desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em platina e/ou paládio com bismuto, o que reforça a sua aplicabilidade na eletro-oxidação do etanol.

2.5 Preparação de eletrocatalisadores para células a combustível.

Há inúmeros métodos para a preparação de eletrocatalisadores, cada um proporciona vantagens e desvantagens, que por muitas vezes torna necessária a combinação entre diferentes técnicas de síntese.

Conforme WILDE (2009), os métodos de preparação podem ser classificados em métodos químicos e físicos; geralmente, os eletrocatalisadores produzidos por métodos físicos, como, por exemplo, a atomização do metal a vácuo, não apresentam uma boa dispersão no suporte ao contrário dos métodos químicos (impregnação, coloidal e microemulsão) os quais, serão discutidos nesta seção.

2.5.1 Método de impregnação.

Conforme Liu e colaboradores (2006), o método de impregnação é uma técnica amplamente utilizada na síntese de eletrocatalisadores, por ser de preparação química simples e direta, pois, inclui apenas uma etapa de impregnação, seguida por uma etapa de redução.

Essa metodologia consiste na preparação de uma solução aquosa contendo os precursores metálicos, geralmente, um sal de metal de concentração definida para atingir o teor desejado de metal no eletrocatalisador (exemplo: ácido cloroplátinico $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$); a solução dos precursores metálicos é misturada com um suporte, como carbono Vulcan[®] XC-72R, para formar uma mistura homogênea (LIU et al., 2006; ZHANG e LIU, 2009); na qual, acrescenta-se um agente redutor, como borohidreto de sódio ($NaBH_4$) para reduzir os íons solúveis dos metais, tornando-os em insolúveis, permitindo assim, a separação dos metais da solução por filtração ou decantação (KEMIRA, 2009).

Neste método, é importante considerar que os metais nobres e de transição normalmente possuem alta energia superficial e tendem a se aglomerar reduzindo a área exposta para as reações, por isso, é necessário que a deposição das partículas do metal seja em suportes de alta área superficial, como os carbonos sólidos ou porosos (DEUTSCHMANN et al., 2009; DOE, 2017).

Outro fator que também deve ser analisado, é a etapa de redução do metal precursor, visto que a concentração do agente redutor pode afetar a dispersão e a composição da superfície do eletrocatalisador; os mais utilizados são

tiosulfato de sódio, borohidreto de sódio, hidrazina, etileno glicol e ácido fórmico; o hidrogênio em alta temperatura ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) também pode ser utilizado como agente redutor, pois, penetra facilmente nos microporos do suporte, contudo, a elevada temperatura e a atmosfera inerte requerida, pode aumentar o tamanho das partículas além do custo da síntese (LIU et al., 2006; WILDE, 2009).

Para que o borohidreto de sódio, (agente redutor utilizado neste trabalho) promova uma redução completa, é necessário a adição de uma base à solução, uma vez que é pouco estável em soluções aquosas e em solventes orgânicos, como o etanol (KEMIRA, 2009). Além disso, o borohidreto de sódio é estável em água somente em pH superior a 10 (PIASENTIN, 2013).

Como desvantagens do método de impregnação, Wilde (2009), destaca a ampla distribuição de tamanho de partícula e o difícil acesso dos reagentes aos microporos do suporte, o que compromete a atividade catalítica; entretanto, esses problemas podem ser minimizados, acrescentando uma etapa adicional de precipitação, modificando o pH da solução antes da etapa de redução para prevenir a aglomeração das partículas.

Salgado e Gonzalez (2003), sintetizaram eletrocatalisadores de Pt suportados em carbono Vulcan XC 72, Cabot (Pt/C, 20 % em massa do metal) com uma solução de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pelo método de impregnação seguida da redução direta com diferentes agentes redutores, segundo os métodos do ácido fórmico (MAF), borohidreto de sódio (MB), ácido fosfórico e ácido sulfúrico (MW), segundo a rota descrita por Watanabe, Sei e Stonehart (1989) e pelo método do complexo de sulfito (MS), detalhado por Shukla et al., 2001; neste método o H_2PtCl_6 é utilizado para obter o complexo $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ por reação com bissulfito de sódio seguido da redução com ácido fórmico. Para comparação foi utilizado o eletrocatalisador Pt/C comercial (E-TEK).

Nesse estudo de Salgado e Gonzalez (2003), a atividade catalítica mostrou-se dependente do tamanho de partícula e da distribuição da Pt sobre o carbono, estes dois fatores foram por sua vez, influenciados pelo método de síntese segundo os autores; como resultado, os melhores eletrocatalisadores foram obtidos pelo método MAF, MW e MB, superando inclusive o Pt/C comercial E-TEK e os materiais preparados pelo MS.

2.5.2 Método coloidal (ou método de Bönemann).

Outra metodologia clássica, é o método coloidal (ou método de Bönemann), o qual consiste em três etapas principais: (a) preparação do coloide metálico; (b) deposição dos coloides no suporte de carbono; (c) redução química da mistura (LIU et al., 2006).

Na preparação do coloide metálico, utilizam-se agentes estabilizantes ou agentes de proteção (hidrofílico ou hidrofóbico) para prevenir a aglomeração dos coloides, como, por exemplo, polímeros, solventes e surfactantes; essa técnica possibilita o controle do tamanho e da distribuição das partículas, em virtude do controle da taxa de nucleação, estabilização eletrostática entre as nanopartículas e estabilização estérica, que é alcançada pela coordenação de moléculas orgânicas, que atuam como escudos protetores na superfície metálica (BÖNNEMANN e RICHARDS, 2001; WILDE, 2009).

No entanto, o método Bönemann utiliza surfactantes de alto custo que são prejudiciais em aplicações catalíticas à medida que bloqueiam a superfície catalítica e que requerem várias etapas de separação e lavagem, o que é indesejável para produção em grande escala (BÖNNEMANN e RICHARDS, 2001; LIU et al., 2006).

O agente de proteção pode ser retirado por lavagem com um solvente apropriado ou por decomposição em elevada temperatura em atmosfera inerte; uma alternativa seria o preparo de coloides dos metais sem o agente de proteção, com uma combinação apropriada do precursor, solvente e agente redutor (ZHANG e LIU, 2009).

2.5.3 Método de microemulsão.

O método de microemulsão consiste na dispersão de dois líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo, contendo um precursor de metal nobre estabilizados com um surfactante, seguida pela etapa de redução dos metais; neste procedimento, a microemulsão atua como um reator nanométrico, controlando a reação química dentro das gotículas (ERIKSSON et al., 2004; LIU et al., 2006).

Conforme Eriksson e colaboradores (2004), o sistema é fortemente sensível à temperatura, devido ao surfactante; o autor destaca que a microemulsão água/óleo, com micela invertida é mais interessante para a obtenção de partículas,

em virtude que podem ser concebidos em minúsculas porções hidrofílicas, contendo em seu interior os precursores metálicos, como os sais de metais de transição, os quais, são reduzidos pela adição de agentes redutores (N_2H_4 , HCHO ou $NaBH_4$).

A reciclagem e separação dos solventes orgânicos e partículas do eletrocatalisadores do meio de microemulsão, ainda é problemática, sendo realizada tomando-se por base métodos tradicionais de separação, como adição e evaporação do solvente, ultracentrifugação e assim por diante; como alternativa, pode-se adicionar um antissolvente (por exemplo, dióxido de carbono supercrítico), juntamente com um agente de estabilização, tal como surfactante de perfluoropoliéter carboxilato (HUSSAIN e BATOOL, 2017).

O método de microemulsão favorece a produção de nanopartículas metálicas com estreita distribuição de tamanhos (GODOI, 2011), no entanto, a fabricação de eletrocatalisadores por microemulsão é de alto custo, pois há necessidade de surfactantes e óleos, os quais ainda podem ter impacto ambiental negativo (BOCK, HALVORSEN e MACDOUGAL 2008).

2.5.4 Suportes

O material de suporte também influencia criticamente nas propriedades catalíticas (DEUTSCHMANN, et al., 2009). Como características desejáveis, o suporte deve ter propriedades constantes e estáveis, resistência ao ataque de ácidos e da influência da temperatura (SCHMAL, 2012), além disso, deve possuir alta área de superfície para facilitar a disponibilidade da fase ativa (DICKS, 2006 e ANTOLINI, 2007).

O carbono é um dos suportes mais utilizado em células a combustível (SERP e FIGUEIREDO, 2009), em função de sua alta condutividade elétrica, estabilidade química em meios altamente ácidos e básicos; eletrocatalisadores industriais baseados em metais preciosos, geralmente utilizam-se carbono, carvão ativado, grafite e materiais grafitados, os quais, quando queimados, ainda permitem a recuperação do metal precioso ativo (DICKS, 2006).

Os carbonos sólidos mais populares são Vulcan e acetileno preto, os quais, possuem áreas superficiais moderadas e muitas vezes têm algum grau de grafitização, o que leva a uma boa tolerância à oxidação; outra opção, são os

carbonos porosos de áreas superficiais muito altas (YARLAGADDA et al., 2018). Contudo, quando são utilizados carbonos porosos como suporte, algumas partículas do metal ativo como a Pt podem ficar depositadas dentro de poros inacessíveis aos reagentes; portanto, apesar do carbono sólido possuir menor área superficial comparado ao carbono poroso, o carbono sólido proporciona melhor estabilidade e posiciona o metal próximo da superfície (DOE, 2017).

Outros materiais podem ser utilizados como suportes, como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 (anatase), ZrO_2 (tetragonal), MgO , SiC , etc (DEUTSCHMANN et al., 2009). Muitos trabalhos dedicam-se à aplicação de suportes alternativos como nanotubos de carbono (LUO et al., 2015) e grafeno (DONG et al., 2010).

2.6 Métodos de caracterização

A atividade catalítica e a seletividade podem ser explicadas através da análise da morfologia, composição química e estrutura dos catalisadores (DEUTSCHMANN et al., 2009); muitos métodos espectroscópicos e microscópicos empregados em outras áreas de conhecimento são utilizados na catálise heterogênea (RIBEIRO et al., 2003).

Assim, neste tópico serão apresentadas algumas técnicas que são amplamente utilizadas nos estudos de eletrocatalisadores e as problemáticas envolvidas, considerando que muitas vezes, as espécies presentes na composição exibem características diferenciadas, que tornam complexa a análise quantitativa e qualitativa e exigem a combinação de várias técnicas para a sua caracterização.

2.6.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy XPS*), também conhecida como espectroscopia de elétrons para análise química (*ESCA - electron spectroscopy for chemical analysis*), tornou-se uma importante ferramenta para o estudo de materiais catalíticos e fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra (BECCAT et al., 1999; RIBEIRO et al., 2003); outros pontos que podem

ser investigados são a dispersão do metal ou óxido no suporte, e a identificação de espécies que inibem a atividade catalítica (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003).

Os espectros de XPS são obtidos através da irradiação de uma superfície sólida em vácuo com um feixe de raios X (JOLM et al., 1992), para ejetar elétrons centrais dos elementos presentes na superfície da amostra em análise, logo, a energia cinética desses elétrons é medida e, como a energia do raio incidente é conhecida, a energia de ligação dos elétrons é obtida; como cada elétron, tomando-se por base um dado orbital de um determinado átomo, terá uma energia de ligação específica, o que permite, atribuir os picos a elementos específicos (TARDIO e CUMPSON, 2017).

Davies e Morgan (2020), destacam que materiais com estrutura oca, requerem exposição dos canais internos, para exposição das espécies catalíticas ativas; já eletrocatalisadores moídos e na forma de pó, podem apresentar um sinal baixo, em virtude da perda da espécie ativa no volume de material de suporte.

2.6.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier transform infrared - FTIR)

A espectroscopia de infravermelho baseia-se no fato de que as moléculas orgânicas absorvem seletivamente a radiação infravermelha em frequências específicas, relacionadas às energias de ligação vibracional de seus grupos funcionais; sendo assim, a posição e a intensidade das bandas espectrais obtidas, são específicas para a estrutura molecular; tornando a espectroscopia FTIR uma técnica amplamente aplicada em análises quantitativas e qualitativas, com exceção de moléculas simétricas como gases diatômicos (como, por exemplo: N₂, H₂ e O₂), os quais, não possuem momento de dipolo e, conseqüentemente, não possuem espectro infravermelho característico (GUERRERO-PÉREZ e PATIENCE, 2020).

A espectroscopia de infravermelho na catálise é aplicada na análise do mecanismo de reação, pois, é possível acompanhar “in situ” a evolução das espécies intermediárias ao longo do tempo de reação (CONCEPCIÓN, 2018).

Ryczkowski (2001), explica que a investigação de adsorbatos por espectroscopia de infravermelho “in situ”, em condições de reação estacionárias, revela a estrutura e a cobertura relativa de espécies adsorvidas na superfície do

eletrocatalisador, entretanto a desvantagem da técnica, é que todos os adsorbatos observados em condições de reação, podem não estar envolvidos no ciclo catalítico que leva ao produto de formação, além disso, o estudo em estado estacionário também não fornece qualquer informação relativa à reatividade dos adsorbatos, pois o ambiente químico da superfície do eletrocatalisador (isto é, cobertura de adsorbatos, composição, estrutura da superfície do eletrocatalisador), tem um grande efeito na reatividade de adsorbatos.

Modernos métodos espectroscópicos *in situ* são utilizados para identificação dos produtos intermediários e elucidação do mecanismo de reação, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier interfacial subtrativa e normalizada (SNIFTIRS), espectroscopia de infravermelho por modulação eletroquímica (EMIRS), e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com alteração única de potencial (SPAIRS), bem como métodos espectrométricos de massas, tais como espectrometria de massas eletroquímica (EMS), espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) e espectrometria de massas por termodessorção acoplada à eletroquímica (ECTDMS) (SOUZA, QUEIROZ e NART, 2000).

Christensen, Jones e Hamnett (2012), estudaram a oxidação eletroquímica do etanol com Pt em KOH 0,1 mol.L⁻¹ através da técnica “*in situ*” de FTIR; os autores relataram que a superfície de Pt é coberta com espécies etoxi adsorvido, mesmo em baixos potenciais; outras evidências também apontaram que a oxidação dessa espécie adsorvida gera espécies de acetato, principalmente em condições de excesso de etanol em solução, ou seja, nestas condições a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino seria incompleta.

Na ausência de etanol, as espécies de acetato adsorvidas formam predominantemente outra espécie intermediária identificada como Pt_s-CH₂-C(=O)-O-Pt_s; assim, os autores concluíram que embora a Pt seja capaz de oxidar totalmente o etanol em carbonato em solução alcalina em condições normais de operação de uma CaC, essa rota não seria a predominante, e ocorreria de forma indireta via formação de acetato (CHRISTENSEN, JONES E HAMNETT, 2012).

Erini (2016), estudou eletrocatalisadores baseados em platina e ródio combinados com estanho e níquel para a oxidação de etanol (0,5 mol.L⁻¹) em meio

ácido (HClO_4 0,1 mol.L⁻¹) e alcalino (KOH 0,1 mol.L⁻¹) por FTIR ATR “in situ” combinando com a técnica de voltametria cíclica, com o intuito de obter informações das espécies adsorvidas e possíveis espécies intermediárias envolvidos na reação. Dentre as observações relatadas, na presença de etanol não foram evidenciadas bandas relacionadas ao CO, o que segundo a autora significa que espécies intermediárias de CO, responsáveis pelo envenenamento precoce da Pt, não foram prontamente adsorvidas nas superfícies catalíticas ternárias durante a eletro-oxidação do etanol.

Em virtude da distribuição heterogênea dos componentes do eletrocatalisador no suporte, espécies intermediárias, entre outros; os espectros de infravermelho podem apresentar picos múltiplos ou sobrepostos, que podem complicar a análise e quantificação; por isso, sugere-se uma análise complementar com outras técnicas, como espectrometria de massa ou cromatografia gasosa na fase gasosa, ou RMN, fluorescência e DRX, para sólidos e líquidos; outra restrição importante é para sistemas com água, porque H_2O absorve a luz infravermelha, por isso, ATR é utilizado em meios aquosos, outra alternativa é a aplicação do D_2O (GUERRERO-PÉREZ e PATIENCE; 2020).

2.6.3 Técnica de difração de raios X (DRX).

A difração de raios X (DRX), é constantemente utilizada na caracterização de eletrocatalisadores para células a combustível, para a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos eletrocatalisadores e para estimar o tamanho médio de cristalito (HINRICHSEN, DINNEBIER e JANSEN, 2008).

Considerando que na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X; assim ao incidir um feixe de raios X em um cristal, este por sua vez, interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (ALBERS et al., 2002).

A difração de raios X ocorre, segundo a Lei de Bragg (Equação 15), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, e que são característicos para cada fase cristalina (ALBERS et al., 2012; NIEMANTSVERDIET, 1999):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

Onde:

n: número inteiro (ordem de difração)

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Conforme a lei de Bragg, os valores de intensidade dependem das espécies e do arranjo dos átomos na célula, e as posições dos picos dependem da geometria da rede cristalina; deste modo, a identificação de fases pode ser realizada através da comparação com difratograma das fases puras (SCHMAL, 2012).

O tamanho médio do cristalito é calculado a partir do alargamento do pico de DRX (HYDE, 2008), segundo a fórmula de Scherrer (Equação 16), conforme Hinrichsen, Dinnebier e Jansen (2008).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (16)$$

Onde K é a constante de proporcionalidade, a qual depende da forma dos cristalitos, utilizou-se o valor de 0,9 considerando-se a forma esférica; λ : comprimento de onda da radiação utilizada, sendo neste trabalho $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$); β é a largura do pico de difração à meia altura em radianos do pico referente ao plano (220) da amostra analisada; θ : ângulo de difração (ângulo de Bragg) para o ponto de altura máxima do pico medido (220) (HINRICHSEN et al., 2008; YOVANOVICH, 2016).

Outra informação que pode ser obtida por DRX, é o parâmetro de rede (a_{cfc}), Equação 17, o qual é utilizado para detectar a ocorrência de alguma variação nos ângulos de Bragg, que está associada a inserção de um segundo elemento na estrutura cristalina do metal principal do eletrocatalisador, sendo proporcional ao tamanho do raio atômico do elemento inserido (YOVANOVICH, 2016)

Parâmetro de rede, (a_{cfc}), Equação 17 (HINRICHSEN, DINNEBIER e JANSEN, 2008):

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\text{Sen}(\theta)} \quad (17)$$

Sendo λ o comprimento da onda da radiação utilizada $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056$ Å); θ : ângulo de difração (ângulo de Bragg) para o ponto de altura máxima do pico (220).

Parreira et al., 2013 avaliaram eletrocatalisadores de PtSnNi/C para a oxidação do etanol em meio ácido, e verificaram que a adição de Sn expandiu o parâmetro de rede Pt, o que segundo os autores influenciou positivamente na adsorção de moléculas orgânicas e no processo de oxidação, por facilitar a remoção de CO adsorvido na superfície da Pt, liberando os sítios eletrocatalíticos ativos da Pt.

Uma falha frequente na identificação de fases se deve ao desalinhamento do goniômetro ou ao incorreto posicionamento da amostra no porta-amostra, a qual, não deve ficar mais funda ou acima da superfície de referência, pois, nesses casos os picos serão deslocados; outras vezes a orientação preferencial dos grãos afeta as intensidades registradas, neste caso, deve-se utilizar algum recurso que minimize a orientação dos grãos, como o carregamento pela lateral do porta-amostra, *spray-drying* e rotação da amostra durante a análise (SCHMAL, 2012).

Fases amorfas e pequenas partículas, fornecem linhas de difração fracas ou nenhuma difração; em outros casos, as linhas de difração do metal podem se sobrepor às do suporte (NIEMANTSVERDIET, 1999).

Salienta-se que, a comparação direta do tamanho médio do cristalito resultante do DRX, com o tamanho de partícula obtido pela microscopia eletrônica de transmissão (MET), geralmente obtido a partir do processamento digital das imagens, é muitas vezes erroneamente realizada na literatura (HYDE, 2008), em virtude do tamanho do domínio cristalino não corresponder necessariamente ao tamanho das partículas, considerando que as partículas podem ser policristalinas, contendo múltiplos domínios cristalinos; no entanto, quando o tamanho do domínio cristalino calculado pela equação de Scherrer coincide com o diâmetro médio das partículas determinado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), ou outro método de dimensionamento de partícula, essa observação sugere que as

partículas são cristais simples em vez de policristalinos (HOLDER e SCHAAK, 2019).

2.6.4 Voltametria cíclica e cronoamperometria

Os métodos eletroanalíticos, que dependem da medida da corrente, em função do potencial aplicado, são chamados métodos voltamétricos, sendo amplamente empregados por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para estudos de oxidação e redução, processos de adsorção às superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos (SKOOG et al., 2006).

Os métodos eletroquímicos utilizam apenas a molécula a ser transformada, água e elétrons como reagentes, em condições amenas (temperatura ambiente e pressão), e permitem ativar moléculas de água na superfície do material eletrodo sólido, que servirão como fonte de oxigênio para fornecer átomos extras de oxigênio para a oxidação de compostos orgânicos sem o uso de agentes oxidativos no meio de reação, O_2 ou H_2O_2 , como é o caso em muitos processos da catálise heterogênea, (NEHA et al., 2020).

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas no desenvolvimento de eletrocatalisadores, pois permite extrair informações importantes dos processos de oxidação/redução que ocorrem na superfície do eletrocatalisador e avaliar sua atividade catalítica (LEE, MCCARTHY e DEMPSEY, 2019). Na VC, primeiramente a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida, podendo empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos (SKOOG et al., 2006).

No procedimento comum da voltametria, a voltagem é aplicada a um pequeno eletrodo polarizável (em relação ao eletrodo de referência) para obter a variação da corrente através da solução; já a medida da variação da corrente em função do tempo, sob aplicação de um potencial constante é chamada de cronoamperometria (EWING, 1992).

2.6.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV (*scanning electron microscopy - SEM*)

O microscópio eletrônico de varredura fornece imagens tridimensionais das amostras. Nesta técnica, um feixe de elétron varre a superfície da amostra a ser examinada; o feixe de elétron refletido (ou retro-espalhado) é transmitido a um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV), obtendo-se a imagem superficial da amostra (CALLISTER, 1991; TORTORA, FUNKE e CASE, 2016).

Algumas instalações do MEV, possuem um sistema de detecção de raios X por dispersão de energia (Espectroscopia de raios X dispersivo de energia - EDS). Nesta técnica, os átomos na superfície são excitados pelo feixe de elétrons, emitindo comprimentos de onda específicos de raios X, que são característicos da estrutura atômica dos elementos. Um detector de dispersão de energia analisa essas emissões de raios X, possibilitando a atribuição dos elementos químicos presentes na composição dos átomos na superfície da amostra (EBNESAJJAD, 2014).

É possível obter informações químicas qualitativas e quantitativas da composição dos materiais por EDS, no entanto, para espécimes de superfície áspera, não polidas, os resultados não são de elevada qualidade (KLEIN e DUTROW, 2012). Conforme DEUTSCHMANN et al., 2009 a análise por EDS é sensível a elementos com número atômico $Z > 11$; para elementos mais leves ($Z < 11$), aplica-se a espectroscopia elétrica de perda de energia (EELS).

2.6.6 Microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy - TEM*)

A imagem obtida com um microscópio eletrônico de transmissão é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra (CALLISTER, 1991); colocada normalmente em uma tela de cobre; onde os elétrons são focalizados por um conjunto de lentes eletromagnéticas, sobre uma tela fluorescente ou placa fotográfica; e desta forma, a micrografia eletrônica de transmissão apresenta-se com áreas iluminadas e escuras, dependendo do número de elétrons absorvidos pelas diferentes áreas da amostra (TORTORA, FUNKE e CASE, 2016).

Na técnica de MET, o tamanho médio de partícula é obtido a partir do dimensionamento de partículas individuais, observadas em uma micrografia eletrônica de transmissão, obtida em uma área localizada na amostra; nesta análise, o contraste entre as partículas e o fundo da imagem facilitam a contagem das partículas, seja individualmente de forma manual, como em larga escala digitalmente; nesta etapa, deve-se desconsiderar as partículas que não representam verdadeiramente uma partícula cheia, como nos casos de sobreposição ou, por corte das imagens nas bordas (OZKAYA, 2008). A técnica de TEM ainda pode ser aplicada na detecção de partículas suportadas, desde que haja contraste suficiente entre partículas e suporte (NIEMANTSVERDIET, 1999).

Outro exemplo de aplicação é que a técnica de TEM pode ser utilizada para observar a degradação da platina (KATO, 2016); problema recorrente nas PEMFCs, devido ao meio reacional ácido altamente corrosivo com potenciais positivos durante a operação (CHEREVKO et al., 2015).

Kato (2016), relatou uma metodologia combinando a técnica de voltametria cíclica e MET in situ, para a observação em tempo real de um eletrocatalisador Pt/C sob condições de trabalho; o intuito do desenvolvimento do experimento foi de estabelecer o potencial em que ocorre a degradação do eletrocatalisador, que resulta em perda de atividade eletroquímica em uma PEMFCs. O autor observou a migração de nanopartículas de platina para a solução que ocorreu em torno de 1 V (próximo ao pico de redução da oxidação da platina).

Outro avanço desta técnica, é a microscopia eletrônica de transmissão de localização idêntica (do inglês *Identical Location Transmission Electron Microscopy IL-TEM*), que permite observar a mesma nanopartícula antes e depois de uma reação eletroquímica (MEIER et al., 2012).

Meier et al. (2012), confrontaram micrografias obtidas por IL-TEM de um eletrocatalisador antes e depois de seguidas reações eletroquímicas, demonstrando quatro mecanismos de degradação, que ocorreram em paralelo em um eletrocatalisador comercial de Pt/C: dissolução, corrosão do suporte, aglomeração e desprendimento de Pt do suporte.

Besson e Gallezot (2003), explicam a partir de micrografias de MET, a tendência de alguns eletrocatalisadores modificarem seu tamanho de partícula e

aspecto superficial em consequência da temperatura reacional, suporte, migração e coalescência de partículas metálicas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 Preparação dos eletrocatalisadores.

Foram sintetizados os eletrocatalisadores Pd/C, Pt/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), e PtPdBi/C (90:5:5), com carga metálica nominal de 20 % em massa via redução por borohidreto de sódio (NaBH_4) em condições ambiente (pressão, temperatura e atmosfera) de acordo com método descrito por Brandalise (2010) e Piasetin (2013). Para a preparação dos eletrocatalisadores, foram utilizados como precursores metálicos, o ácido cloroplatinico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de paládio dihidratado $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fabricante Aldrich, nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fabricante Alfa Aesar e o carbono Vulcan[®] XC-72 fabricante Cabot como suporte.

Outros reagentes utilizados na preparação dos eletrocatalisadores foram: álcool isopropílico (Merck), NaOH (Merck) e NaBH_4 (Organics), água deionizada, purificada em um sistema Milli-Q, da Millipore.

A síntese dos eletrocatalisadores consistiu basicamente na adição dos precursores metálicos, em uma solução de 25 mL de água deionizada e 25 mL de álcool isopropílico. A solução foi levada à agitação magnética por 10 minutos em um agitador magnético digital MQAMG-999, com frequência de 250 Hz, para a dissolução dos sais dos metais (PIASETIN, 2013). Para o suporte, o carbono Vulcan[®] XC-72 foi pulverizado em um almofariz de ágata para desagregação das partículas, em seguida foi adicionado à solução contendo os precursores metálicos, a qual foi mantida sob agitação magnética por mais 10 minutos para homogeneização (Figura 9).

Figura 9 – Síntese dos eletrocatalisadores.



Fonte: Autora da tese.

Após essa etapa, a solução foi sonificada em um ultrassom de ponta (ou sonicador de ponteira) fabricante Unique, durante 10 minutos para uma maior dispersão dos componentes sólidos. Adicionou-se 10 mL de uma solução contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH e NaBH_4 (razão molar NaBH_4 : metal igual a 5:1) à mistura sob agitação magnética, por 30 minutos, em temperatura ambiente. A amostra obtida foi lavada repetidas vezes com água purificada até a obtenção de um filtrado límpido; em seguida o material retido no filtro foi seco a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas em estufa e armazenada em embalagem fechada para análise.

3.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas no IPEN, conforme o método descrito por Piassetin (2013) e Nandenha (2016); em um difratômetro de raios X, modelo Miniflex II, fabricante Rigaku com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de dois graus por minuto. As amostras foram inseridas em um suporte de vidro para leitura no difratômetro.

Os difratogramas de raios X obtidos, apresentaram picos ou reflexos característicos dos constituintes dos eletrocatalisadores; utilizou-se a equação da lei de Bragg e a equação de Scherrer para estimar o tamanho médio de cristalito e o parâmetro de rede dos cristalitos conforme descrito no subcapítulo 2.6.3.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para a microscopia eletrônica de transmissão, uma suspensão de cada eletrocatalisador foi preparada na presença de álcool isopropílico e homogeneizada em um sistema de ultrassom. Em seguida, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono, a qual, foi colocada no porta-amostras para a obtenção das imagens. O Microscópio Eletrônico de Transmissão utilizado foi do fabricante JEOL modelo JEM-2100 (200 kV).

Para cada eletrocatalisador, foram realizadas pelo menos 14 micrografias. As melhores imagens das partículas foram selecionadas e os diâmetros foram medidos digitalmente com o software Lince[®] calibrado com a

resolução da imagem. Foram analisadas 200 partículas de cada eletrocatalisador para a obtenção da distribuição e dos tamanhos médios de partícula de cada eletrocatalisador (GUPTA, 2008).

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), “in-situ”, ou seja, durante a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino; com a adaptação de uma configuração de refletância total atenuada (ATR- Attenuated Total Reflectance), para identificação dos produtos formados em função do potencial de operação, esses dados foram utilizados para propor o mecanismo de eletro-oxidação do etanol com os eletrocatalisadores em estudo.

Foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho modelo Nicolet 6700 FT-IR com detector MCT e acessório de reflectância atenuada (Miracle com Cristal/ZnSe Crystal Plate Pike®); célula eletroquímica de PTFE, adaptada sobre o acessório de ATR e um potenciostato Autolab PGSTAT 302N, seguindo a montagem experimental de Souza (2012).

Os espectros de ATR-FTIR in-situ foram coletados nos potenciais de -0,85 V a 0,05 V (Ag/AgCl) para os eletrocatalisadores Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), PtPdBi/C (90:5:5) em 1,0 mol.L⁻¹ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹ de etanol, as análises foram conduzidas em temperatura ambiente (23 °C ± 2).

3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), foram realizadas na Universidade Federal do ABC (UFABC) em um equipamento de XPS de marca ThermoFisher Scientific, fonte Al k-alpha, com feixe de elétrons com 1.486,6 eV. Essa técnica foi utilizada para obtenção da composição elementar e do estado químico e eletrônico dos constituintes da superfície das amostras.

3.2.5 Caracterização eletroquímica

Os eletrocatalisadores obtidos, foram avaliados quanto a atividade eletrocatalítica e estabilidade, por meio da voltametria cíclica utilizando a técnica da camada fina porosa e cronoamperometria; todos os experimentos foram realizados em duplicata, seguindo o trabalho de Piasentin (2013).

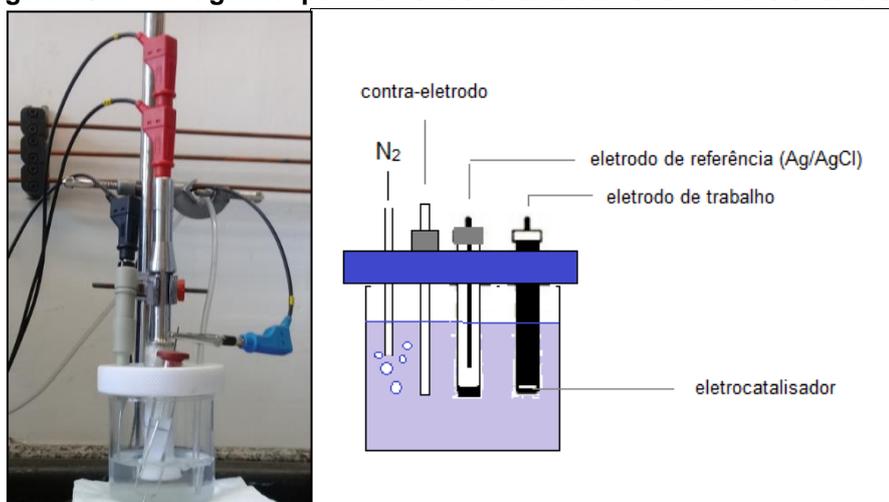
Os eletrodos de camada fina porosa, foram preparados misturando-se em 20 mg do eletrocatalisador, 3 gotas de uma dispersão 6 % (v/v) de PTFE e 50 mL de água. A mistura obtida foi submetida à agitação em um sistema de ultrassom por 10 minutos e em seguida, filtrada. O sólido, ainda úmido, foi retirado do filtro e depositado sobre a cavidade do eletrodo, compactando-se de forma que a superfície fique o mais homogêneo possível.

Para os ensaios de voltametria cíclica, foram utilizados uma célula de três eletrodos: o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo. Como eletrólito, foi utilizado uma solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH.

As análises foram padronizadas em um intervalo de potencial de $-0,85 \text{ V}$ a $0,2 \text{ V}$ com uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Os experimentos foram executados com soluções de concentrações de $0,1$; $0,5$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol, e na ausência de álcool, saturadas com nitrogênio a temperatura ambiente.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados utilizando-se a mesma montagem experimental dos ensaios de voltametria cíclica, na presença de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH. As análises foram executadas em temperatura ambiente utilizando-se soluções de concentrações de $0,1$; $0,5$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol, saturada com nitrogênio, mediante a aplicação de um potencial de -400 mV no eletrodo de trabalho (eletrocatalisador) por 30 minutos. Na Figura 10 é apresentada a montagem experimental do ensaio de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Figura 10 – Montagem experimental do ensaio de voltametria cíclica e cronoamperometria.



Fonte: Autora da tese.

3.3 Experimentos em células a combustível unitárias

Estes experimentos foram realizados em células unitárias de 5 cm² com placas bipolares e canais de fluxo padrão serpentina, a qual foi alimentada no lado do ânodo com o etanol (2 mol.L⁻¹) com fluxo de 2 mL/min, à temperatura ambiente. O cátodo foi alimentado com oxigênio saturado com água ultra-pura a 85 °C. A célula é ativada e estabilizada pela alimentação de hidrogênio, umidificado no ânodo por duas horas em potencial de 0,6 V antes da coleta dos dados. A temperatura da célula foi ajustada para 100 °C para a realização dos ensaios.

3.3.1 Preparação dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs)

Nos experimentos em célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol, foi utilizado como eletrólito, a membrana polimérica conhecida comercialmente como Nafion[®] 117 com tratamento químico em KOH seguindo a metodologia dos trabalhos de Brandalise (2010) e Ayoub (2013).

O tratamento químico consistiu basicamente nas seguintes etapas: (a) Corte das membranas secas nas medidas 10 cm x 10 cm; (b) Imersão das membranas em uma solução de peróxido de hidrogênio (3 % em v/v) a 80 °C/1h, e posterior lavagem em água ultrapura a 80 °C por três vezes para a remoção de contaminantes; (c) Imersão das membranas em uma solução de ácido sulfúrico (0,5 mol.L⁻¹), a 80 °C/1 h, seguido de três lavagens em água ultrapura a 80 °C para remoção do ácido. Após esse procedimento, as membranas foram armazenadas

imersas em água ultrapura, em frasco de vidro tampado. Posteriormente, as membranas foram tratadas com KOH ($6,0 \text{ mol.L}^{-1}$) por 19 horas em temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$), e foram submetidas a três lavagens com água ultrapura a $80 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$, cada lavagem. Antes dos experimentos, as membranas tratadas foram submersas em uma solução de KOH 6 mol.L^{-1} por no mínimo 24 horas.

Para a preparação dos eletrodos de difusão gasosa, utilizaram-se duas camadas de tecido de carbono (EC-CC1-060T), os quais foram impregnados com PTFE, tomando-se por base uma dispersão comercial com 35 % em massa de PTFE (ElectroChem Inc). Estes tecidos (ânodo e cátodo) foram pintados com uma tinta catalítica preparada com os eletrocatalisadores, para posterior prensagem a quente na membrana Nafion[®] 117.

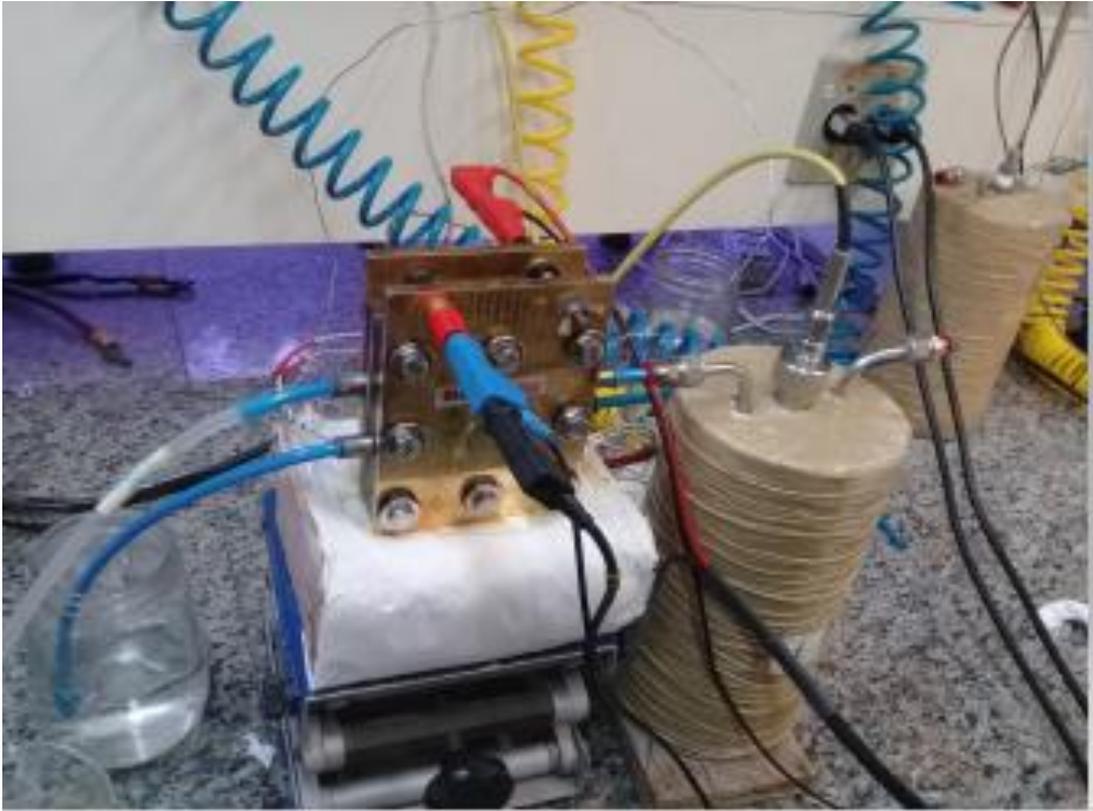
A tinta catalítica foi preparada com o eletrocatalisador, água ultrapura e uma dispersão alcoólica com 5 % em massa de PTFE (Nafion[®] D520). Esta mistura foi mantida sob agitação por 12 horas em um dispersor de alta rotação (12.000 a 15.000 rpm).

Foram utilizados 30 % de Nafion[®] D520 no cátodo e ânodo, porém, no cátodo utilizou-se o eletrocatalisador comercial Pt/C 20 % em massa, fabricante BASF lote: WO0011728, com $1 \text{ mg de Pt.cm}^{-2}$, já para o ânodo utilizou-se 1 mg.cm^{-2} dos eletrocatalisadores preparados neste estudo.

Aplicou-se a tinta catalítica manualmente com um pincel sobre o tecido de carbono (eletrodo), o qual foi acondicionado na estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ para evaporação dos solventes. Para a confecção do MEA, os dois eletrodos preparados foram prensados junto a membrana de Nafion[®] 117, a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf.cm^2) a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por dois minutos. Para os estudos em meio alcalino foi preparada uma solução de etanol 2 mol.L^{-1} na presença de uma solução de 3 mol.L^{-1} de KOH. A condução aniônica foi feita pela solução de KOH, enquanto o Nafion[®] 117 funciona apenas como uma barreira.

Na Figura 11 é apresentada a montagem experimental da célula a combustível unitária.

Figura 11 – Montagem experimental da célula a combustível unitária



Fonte: Autora da tese.

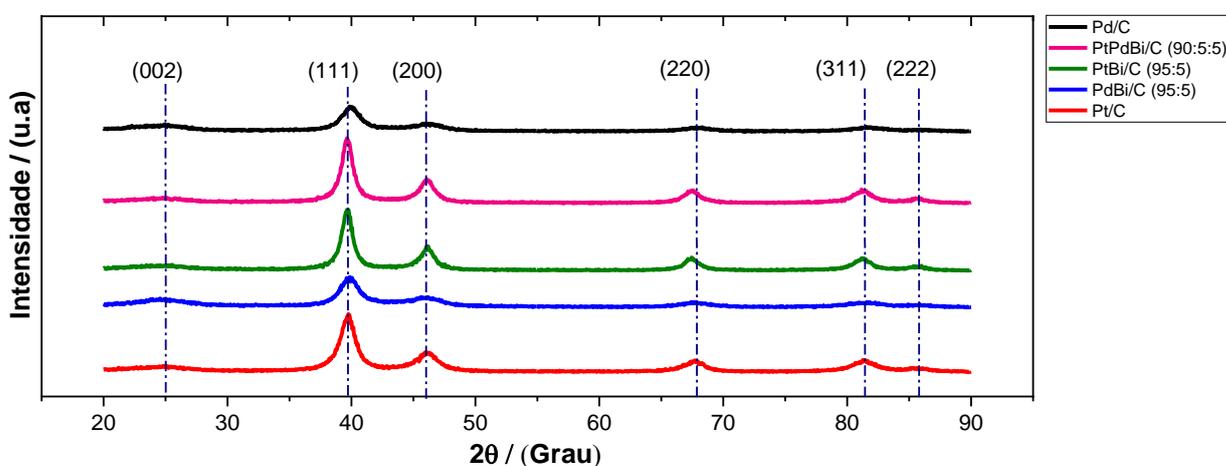
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

4.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), PtPdBi/C (90:5:5), preparados pelo método da redução por borohidreto são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores



Fonte: Autora da tese.

Os eletrocatalisadores sintetizados apresentaram um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, plano (002), associado ao suporte de carbono Vulcan[®] XC-72. Os eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5), exibem cinco picos a aproximadamente em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 68° , 82° e 87° , os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) referenciados como sendo da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do paládio e da platina (CHEN, LIN e CHEN., 2015; CAI, HUANG e GUO, 2013; NETO, et al., 2011).

Não foram observados picos de difração de bismuto e seus óxidos, o que pode ser atribuído ao seu baixo teor e/ ou estar associado à presença de uma fase amorfa (SIMÕES et al., 2010 e CHEN, LIN e CHEN., 2015).

Os resultados de tamanho médio do cristalito e o parâmetro de rede da célula unitária, para os eletrocatalisadores obtidos, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Razões atômicas nominais, tamanho médio do cristalito e parâmetro de rede da célula unitária dos eletrocatalisadores Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), PtPdBi/C (90:5:5) preparados pelo método da redução por borohidreto.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Tamanho médio do cristalito (nm)	Parâmetro de rede da célula unitária (nm)
Pt/C	-	4,01	0,39
Pd/C	-	3,64	0,39
PtBi/C	95:5	5,43	0,39
PdBi/C	95:5	3,52	0,39
PtPdBi/C	90:5:5	6,20	0,39

Fonte: Autora da tese.

O tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados ficaram na faixa entre 4 e 6 nm dentro da faixa obtida por Brandalise (2010) e Yovanovich (2016), os quais obtiveram tamanhos de cristalitos entre 3 e 7 nm com eletrocatalisadores contendo Pt e Pd com Bi suportados em carbono em diferentes composições.

Os valores de parâmetro de rede ficaram em 0,39 nm para todos os eletrocatalisadores, o que sugere que não houve expansão da rede cristalina cúbica de face centrada (cfc) do paládio ou da platina com o acréscimo do bismuto.

Kouamé et al. (2019), avaliando eletrocatalisadores de $Pt_{0.9}Bi_{0.1}/C$ e $Pt_{0.8}Bi_{0.2}/C$, assim como Neha et al. (2020), trabalhando com eletrocatalisadores de Pt/C, Pt_9Bi_1/C , encontraram o mesmo valor de parâmetro de rede (0,39 nm); os autores sugeriram que a Pt e Bi não foram ligados, no entanto, o Bi ficaria segregado na superfície das nanopartículas.

Yu e Pickup (2011), prepararam eletrocatalisadores PtBi/C por deposição de Bi em um eletrocatalisador comercial de Pt/C, os autores concluíram que a adição de Bi não, causou quaisquer mudanças de pico Pt para os eletrocatalisadores PtBi/C, o que indica que não houve formação de liga entre o Bi e a Pt; essa conclusão foi apoiada nos resultados do XPS, que não mostram nenhuma evidência do Bi (0), que deve ser visto para uma liga ou composto intermetálico; ainda, segundo os autores, uma possível explicação é que a co-deposição de Pt e Bi resulta em partículas com núcleos Pt cobertas por uma monocamada PtBi, e que todo o Bi fica oxidado quando exposto ao ar, além disso,

coberturas muito pequenas (4 % de monocamada) de Bi podem suprimir completamente a formação de espécies (CO) na platina, assim como o efeito eletrônico dos átomos Bi sobre a atividade dos sítios Pt adjacentes aumentaram a atividade em um fator de dez (YU e PICKUP, 2011).

4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Nas Figuras 13 e 14, são apresentadas as micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição de tamanho de partícula dos eletrocatalisadores Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), PtPdBi/C (90:5:5).

Figura 13 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) Pd/C, (b) Pt/C, (c) PtBi/C (95:5).

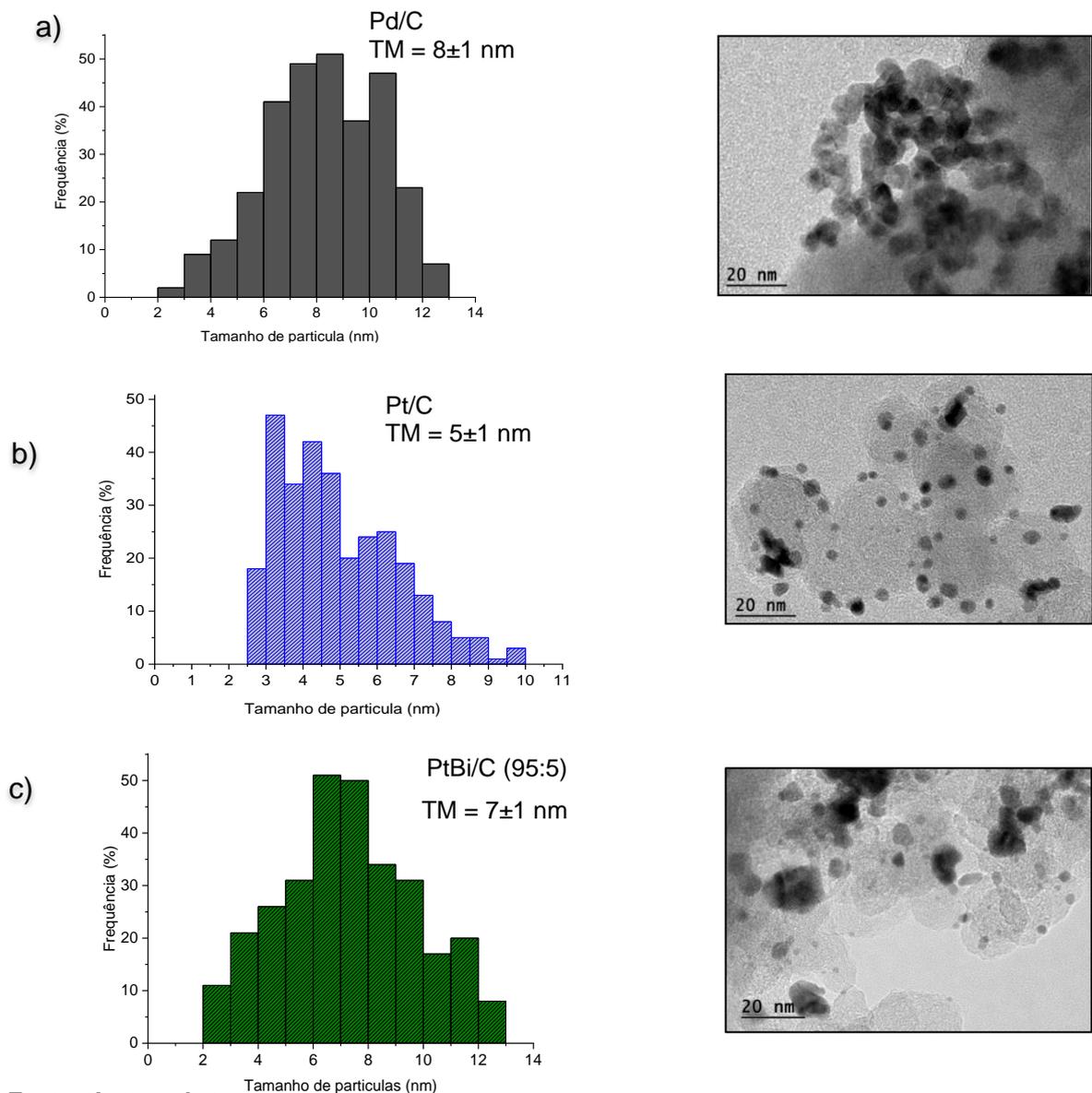
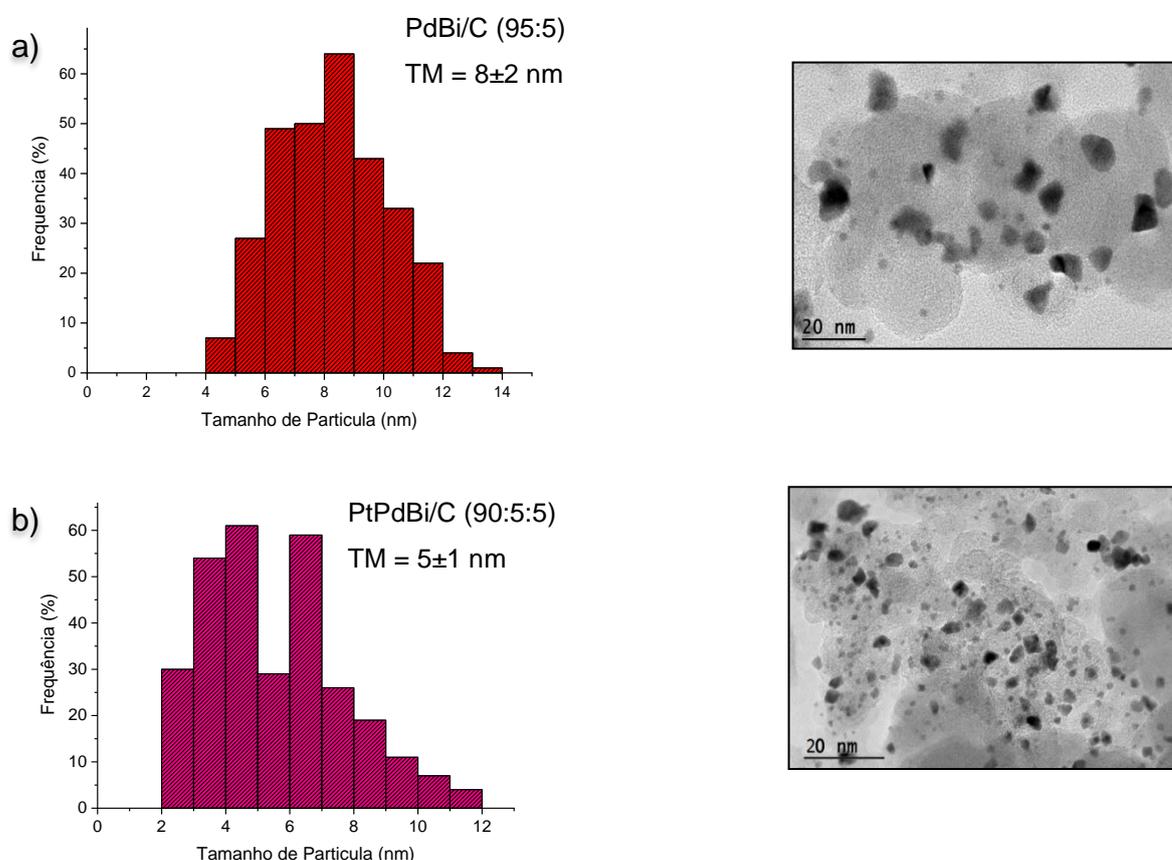


Figura 14 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) PdBi/C (95:5) e (b) PtPdBi/C (90:5:5).



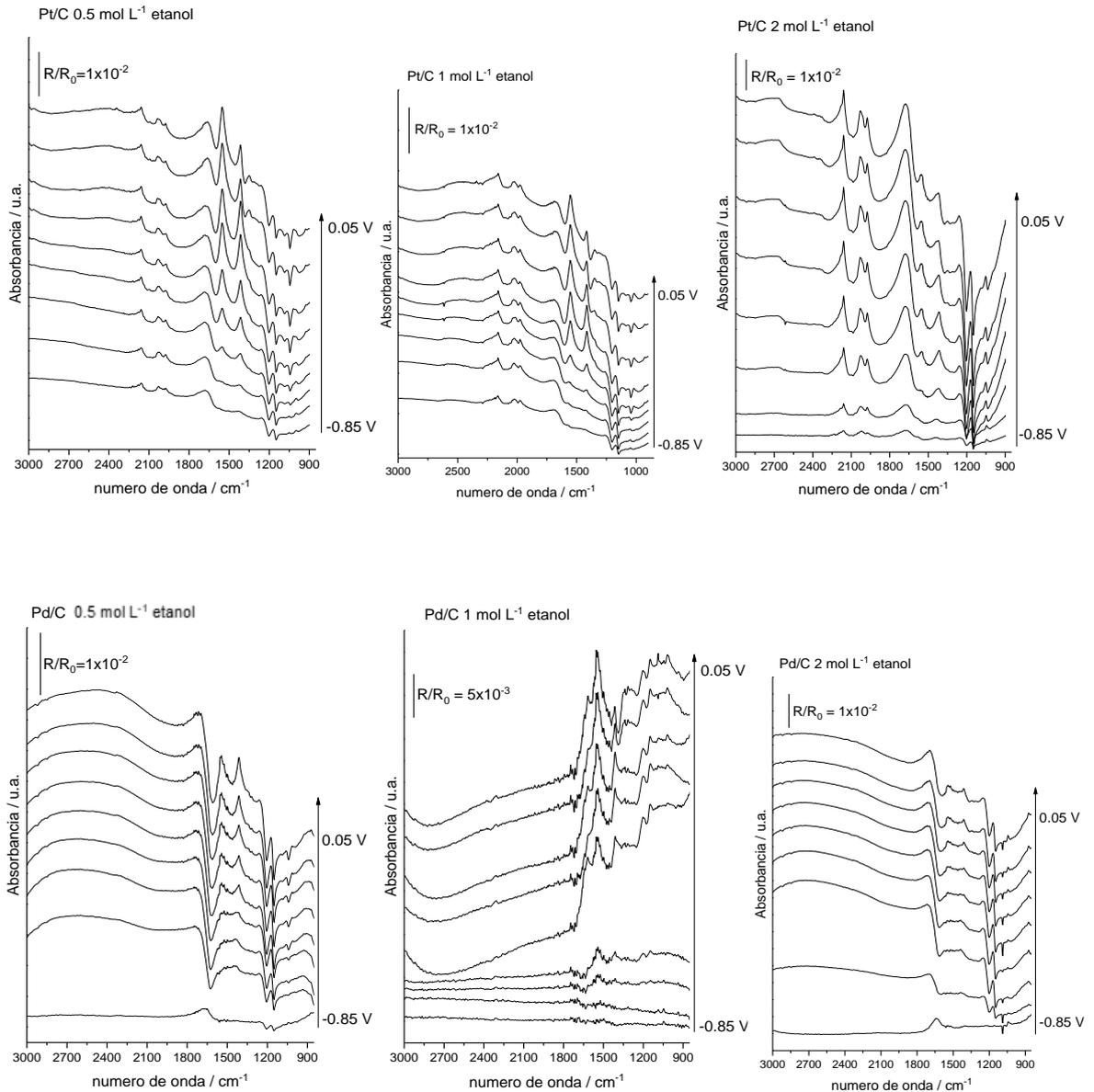
Fonte: Autora da tese.

Nas Figuras 13 e 14 apresentam-se nanopartículas dos metais dispersas no suporte de carbono com alguns pontos de aglomeração. O resultado da análise por software Lince[®] das micrografias, indicaram que a adição de Bi não causou efeito significativo no tamanho médio das nanopartículas; este comportamento também foi observado por Yovanovich (2016).

4.1.3 Medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho in situ

Na Figura 15 são apresentados os espectros de ATR-FTIR in-situ coletados nos potenciais de -0,85 V a 0,05 V (Ag/AgCl) para os eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C, em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L^{-1} de etanol para identificar produtos da reação.

Figura 15 – Espectros de ATR-FTIR in-situ coletados nos potenciais de -0,85 a 0,05 V utilizando-se Pt/C e Pd/C em 1,0 mol.L⁻¹ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹ de Etanol. Backgrounds coletados em 0,05 V vs. Ag/AgCl



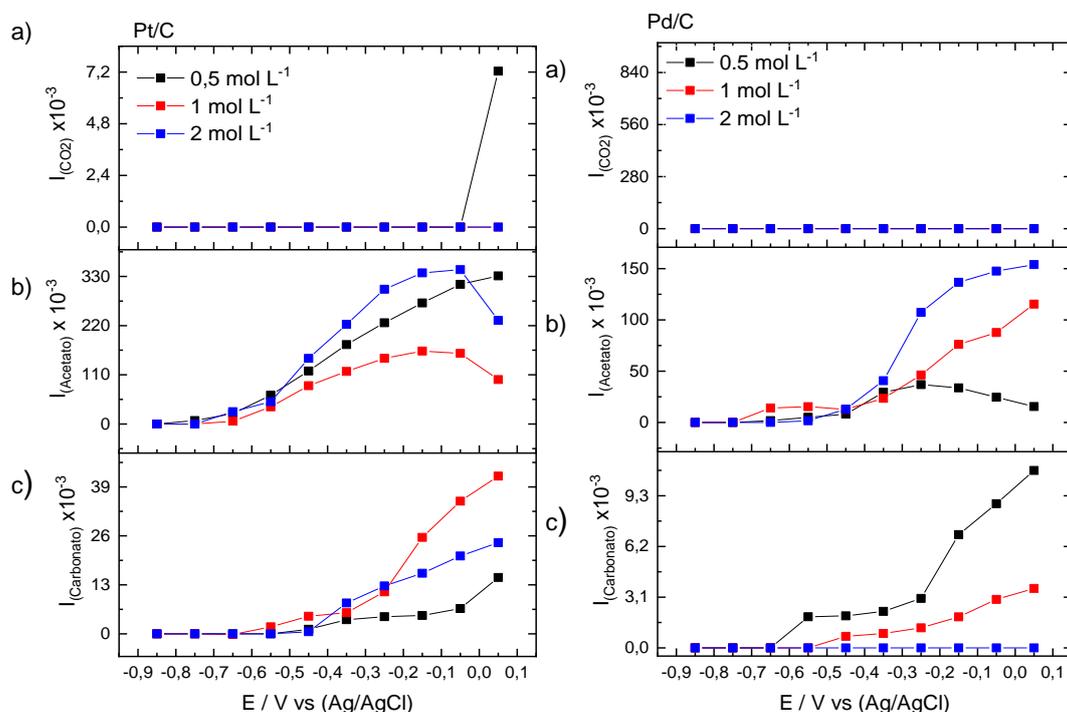
Fonte: Autora da tese.

A partir dos espectros de infravermelhos obtidos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt/C e Pd/C na faixa de potencial entre -0,85 V a 0,05 V, foi possível observar bandas relativas à formação de carbonato (1376 cm⁻¹) e acetato (1410 cm⁻¹) (FONTES et al., 2016), onde a formação destas espécies ocorre em potenciais mais negativos.

A partir dos espectros também foi possível observar para os estudos realizados em 0,5 mol.L⁻¹ de etanol uma banda em 0,05 V, que poderia estar

relacionada a formação de CO_2 (2343 cm^{-1}) (FONTES et al., 2015), no entanto, para um melhor entendimento do efeito da concentração e definição das bandas, foi necessário realizar o procedimento de deconvolução das bandas por funções Lorentzianas. Assim, a intensidade de cada banda foi analisada individualmente para permitir uma comparação entre os eletrocatalisadores. Essas intensidades integradas foram normalizadas de maneira que, a intensidade integrada de cada banda foi dividida pela intensidade dessa banda em $0,2\text{ V}$. Na Figura 16 é apresentada a intensidade integrada das bandas de acetato e carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C.

Figura 16 – Intensidade integrada das bandas de (a) dióxido de carbono, (b) acetato e (c) carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores de Pt/C e Pd/C.



Fonte: Autora da tese.

Nas medições de FTIR in situ para os eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C, o principal produto de oxidação do etanol foi o acetato, principalmente para a platina, evidenciando que a oxidação ocorreu de forma parcial via mecanismo indireto, ou seja, os eletrocatalisadores puros exibiram maior propensão para produzir acetato e apenas traços de dióxido de carbono foram obtidos, no entanto, houve a formação de carbonato o que pode sugerir que em certa extensão a reação ocorreu de forma

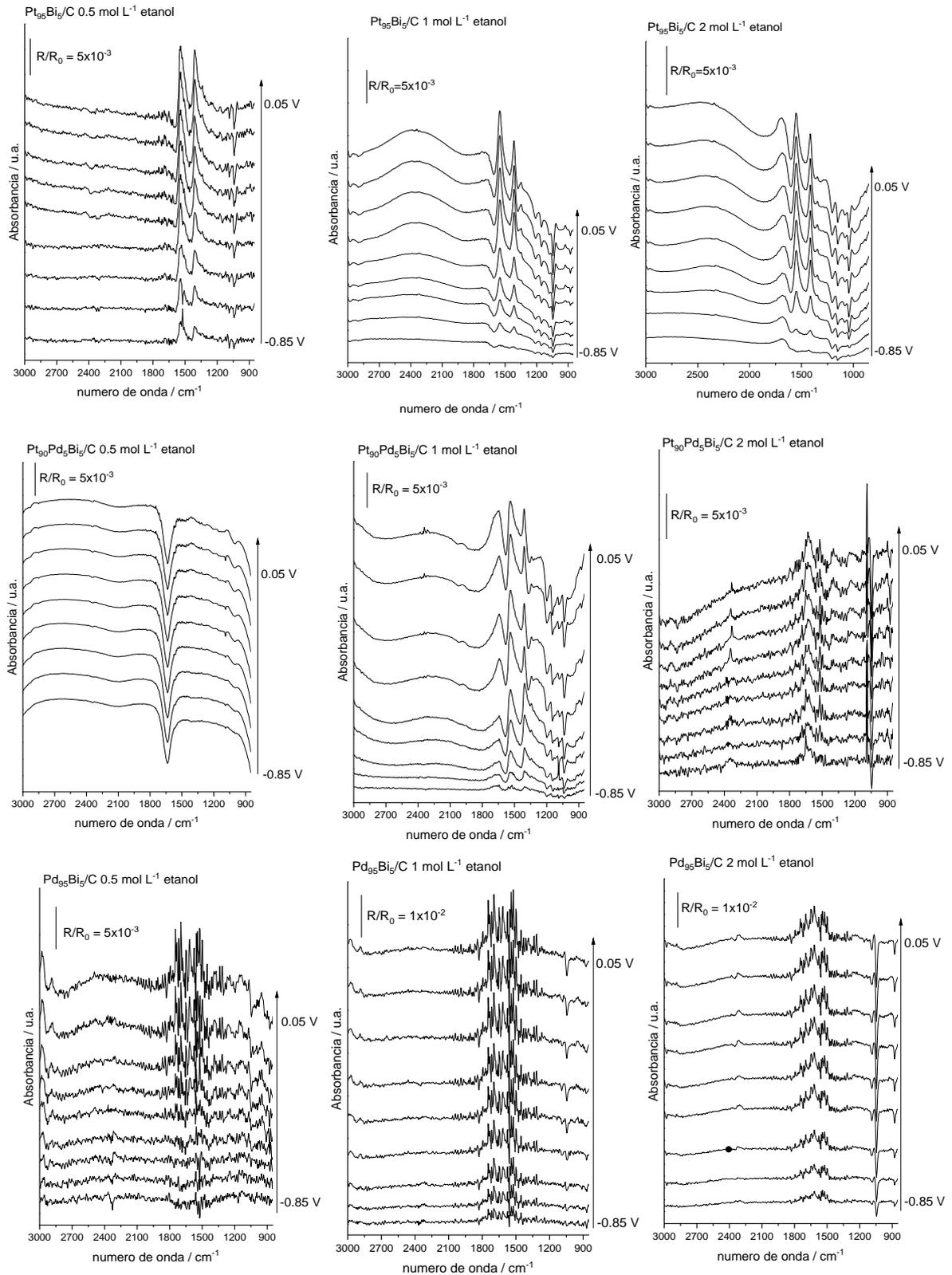
completa, pois, há possibilidade do CO₂ produzido formar carbonatos solúveis na presença de eletrólito alcalino aquoso (MONYONCHO, WOO e BARANOVA, 2018).

Estes resultados experimentais são consistentes com o explicado por Wang, Zou e Cai (2015), para oxidação do etanol em meios alcalinos. Segundo os autores, eletrocatalisadores à base de Pt ou Pd procedem predominantemente pela via de oxidação parcial, sendo o acetato o produto principal, e a produção de dióxido de carbono ou carbonato é relativamente baixo no produto. A formação de acetato é indesejável para aplicações de células de combustível, uma vez que apenas quatro elétrons são produzidos e a eficiência energética é reduzida significativamente (MA, CHU e CHEN, 2015), justificando a incapacidade da platina e do paládio puro atuarem como eletrocatalisadores DEFC eficientes.

Comparando Pd e Pt, os maiores rendimentos de carbonato (que pode ser um indicativo de formação de CO₂ na solução alcalina) foram obtidos na platina, principalmente aumentando a concentração do etanol. Sabe-se que espécies CO_{ads} são associadas ao envenenamento da superfície catalítica, isso sugere que menos espécies intermediárias fortemente adsorvidas são formadas no Pd/C do que na Pt/C, ou a oxidação destas espécies poderiam ser lentas no Pd o que, portanto, justificaria o menor rendimento de acetato.

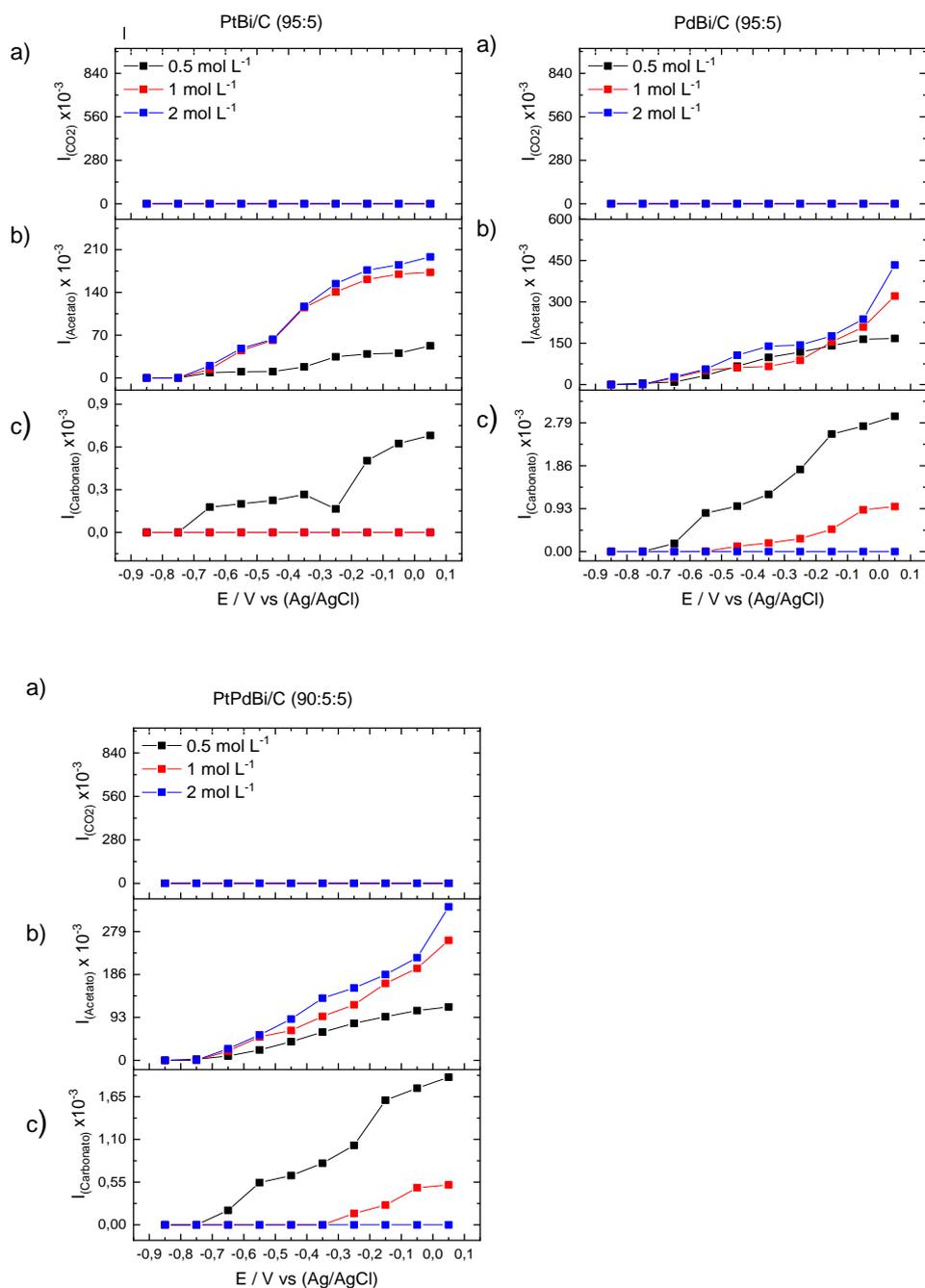
Na Figura 17, são apresentados os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl para oxidação eletroquímica do etanol, e na Figura 18, os gráficos de intensidade integrada das bandas de carbonato, acetato e CO₂ em função do potencial para os eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5), em 1,0 mol.L⁻¹ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹ de etanol.

Figura 17 – Espectros de ATR-FTIR in-situ coletados nos potenciais de -0,85 a 0,05 V utilizando-se PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) em 1,0 mol.L⁻¹ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹ de etanol. Backgrounds coletados em 0,05 V vs. Ag/AgCl.



Fonte: Autora da tese.

Figura 18 – Intensidade integrada das bandas de (a) dióxido de carbono, (b) acetato e (c) carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores de PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5).



Fonte: Autora da tese.

A partir dos espectros de infravermelho obtidos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) na faixa de potencial entre -0,85 V a 0,05 V, foi possível observar bandas relativas à formação de carbonato (1376 cm⁻¹) e acetato (1410 cm⁻¹), em

que a formação destas espécies ocorre em potenciais mais negativos assim como nos eletrocatalisadores puros.

Nos gráficos de intensidade integrada das bandas de dióxido de carbono, acetato e carbonato (Figura 18) dos eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5), verifica-se que o rendimento de acetato aumenta com a concentração de etanol, e apenas traços de CO₂ foram detectados, logo, estes são indicativos de ocorrência preferencial da oxidação parcial do etanol.

De forma geral, o bismuto contribui na redução de carbonato (um possível indício da formação de CO₂ em meio alcalino), embora a conversão em CO₂ não tenha aumentado e desta forma demonstra não atuar diretamente na quebra da ligação C – C, e sim inibindo a formação e adsorção de espécies intermediárias que causam o envenenamento da Pt e do Pd (WANG, ZOU e CAI, 2015).

A formação reduzida de carbonato é benéfica para a atividade catalítica, visto que a formação de carbonato é prejudicial para o bom funcionamento das células a combustível, causando a obstrução dos poros dos eletrodos de difusão gasosa e assim impedindo que o combustível entre em contato com os sítios catalíticos disponíveis para a reação.

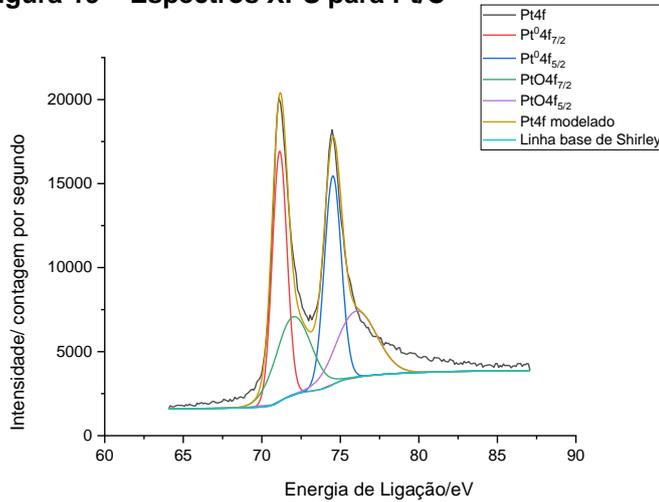
4.1.3 Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios x (XPS)

Através das medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios x (XPS), pode-se verificar qualitativamente a composição das superfícies dos eletrocatalisadores sintetizados, por meio da energia de ligação apresentada pelos elementos presentes e a comparação com os dados da literatura disponíveis nos bancos de dados Thermo scientific, disponível em (<https://xpssimplified.com>) e (<http://www.lasurface.com>) desenvolvido por Roland Benoit CNRS Orléans.

Os picos de Pt (4f_{7/2}, 4f_{5/2}) na Figura 19 em 71,2 eV e 74,3 eV respectivamente foram deconvoluídos em dois pares de picos para a identificação dos diferentes estados de oxidação da Pt. Para Pt 4f_{7/2} os picos em 71,1 e 71,9 eV estão próximos dos valores relacionados a Pt⁰ que possui energia de ligação de 71,0 eV; já Pt 4f_{5/2} em 74,3 e 75,9 eV podem ser atribuídos a platina na forma de óxidos PtO e PtO₂, os quais ficam em 72,4 e 74,9 eV respectivamente segundo

Thermo scientific (2013a). Dados semelhantes foram relatados por Shukla et al. (2001), Arakawa, Matsuura e Okamoto (2014) e Bennett et al. (2016).

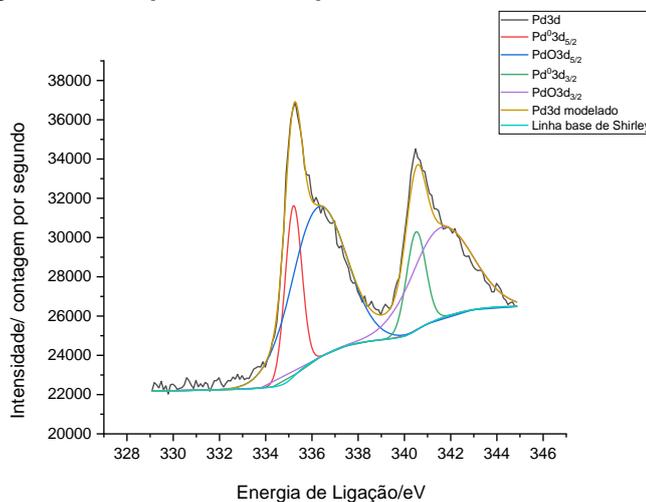
Figura 19 – Espectros XPS para Pt/C



Fonte: Autora da tese.

Na Figura 20 apresenta-se a região Pd 3d dois dupletos Pd3d_{5/2} e Pd3d_{3/2} em 335,3 e 340,5 eV respectivamente, os quais foram ajustados em dois pares de picos. Os picos de Pd 3d_{5/2} em 335,2 e 336,3 eV correspondem ao Pd metálico Pd⁰ (335,0 eV) e PdO (336,7 eV) segundo o banco de dados da Thermo scientific (2013c). Os picos de Pd3d_{3/2} por volta de 340,6 e 341,4 eV estão relacionados a Pd⁰ (340,5 eV) e PdI₂ (341,5 eV) conforme Lasurface (s.d.). Dados semelhantes também foram encontrados nos estudos de Cassela e Contursi (2006), Cermenek et al., 2019.

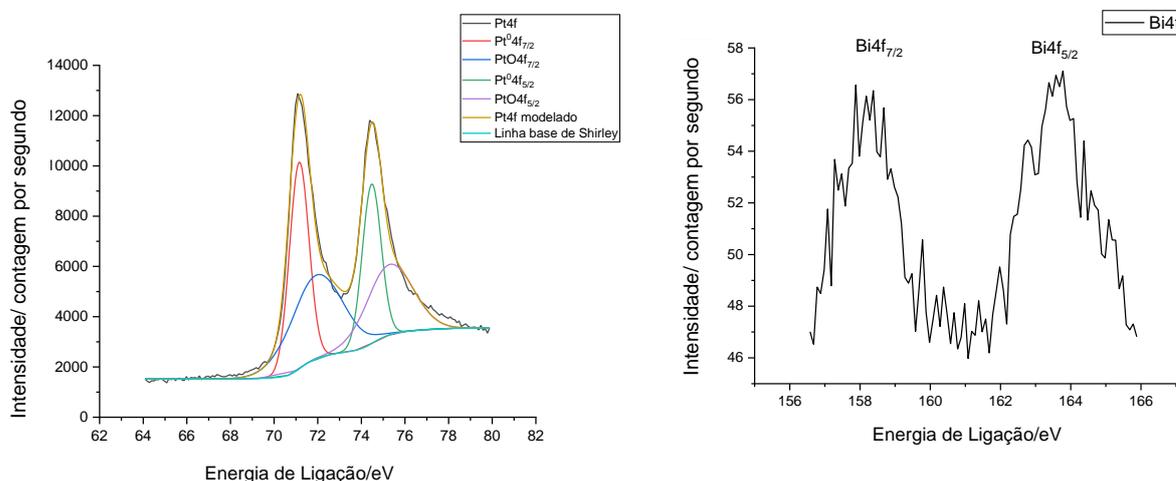
Figura 20 – Espectros XPS para Pd/C



Fonte: Autora da tese.

As Figuras 21, 22 e 23 são referentes aos eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) respectivamente.

Figura 21 – Espectros XPS para PtBi(95:5)/C



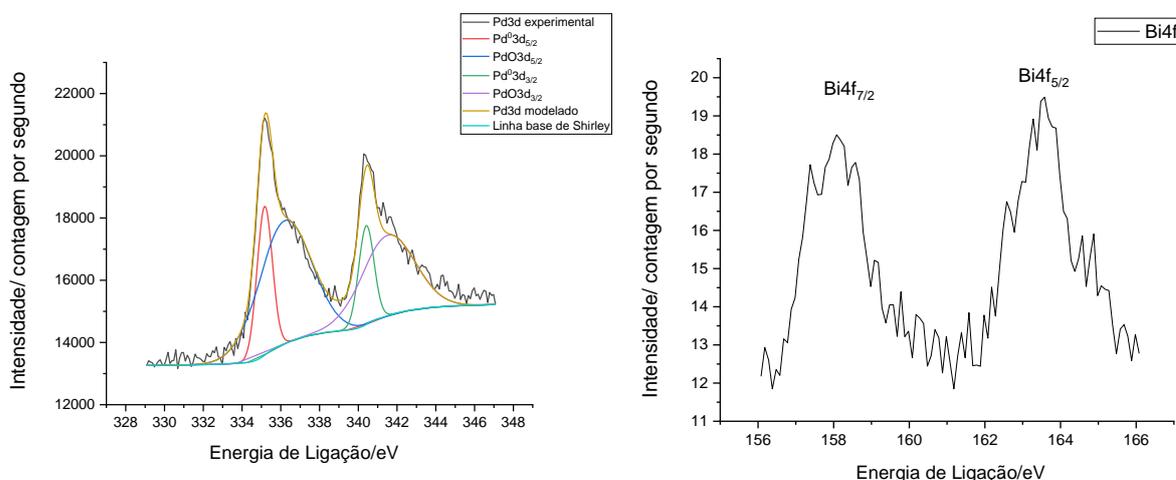
Fonte: Autora da tese.

Na Figura 21, a PtBi/C (95:5) apresentou o duplete Pt ($4f_{7/2}$) e ($4f_{5/2}$) em 71,2 eV e 74,5 eV respectivamente. O duplete Pt 4f foi ajustado com dois componentes para cada pico, sendo Pt $4f_{7/2}$ (71,1 e 71,9 eV) e Pt $4f_{5/2}$ (74,6 e 75,4 eV), os quais podem ser atribuídos a Pt^0 , PtO e PtO_2 (THERMO SCIENTIFIC, 2013a) semelhante ao espectro XPS do eletrocatalisador Pt/C.

O espectro Bi 4f apresenta duas bandas distintas: a banda 158,2 eV (Bi $4f_{7/2}$) e a banda em 163,5 eV (Bi $4f_{5/2}$) que estão relacionadas à presença de Bi_2O_3 conforme os valores encontrados nos bancos de dados para a banda Bi $4f_{7/2}$ é de 159 eV para Bi_2O_3 (THERMO SCIENTIFIC, 2013b); a banda Bi $4f_{5/2}$ apresenta para Bi_2O_3 (164,5 eV), conforme Lasurface (s.d.).

Na Figura 22, referente ao eletrocatalisador PdBi/C (95:5), o duplete Pd ($3d_{5/2}$) e ($3d_{3/2}$) em 335,3 eV e 340,5 eV respectivamente, foi ajustado em dois componentes para cada pico, sendo Pd ($3d_{5/2}$) (336,2 e 335,2 eV) e Pd ($3d_{3/2}$) (340,3 e 341,5 eV) e foram identificados como de Pd^0 e PdO (THERMO SCIENTIFIC, 2013c) assim como no espectro de Pd/C.

Figura 22 – Espectros XPS para PdBi/C (95:5).



Fonte: Autora da tese.

Assim como na PtBi/C (95:5), o espectro Bi 4f no eletrocatalisador PdBi/C (95:5) apresentou duas bandas em 158,1 eV (Bi 4f_{7/2}) e a banda em 163,5 eV (Bi 4f_{5/2}), que estão relacionadas a presença de Bi₂O₃ conforme Lasurface (s.d.) e Thermo scientific (2013b).

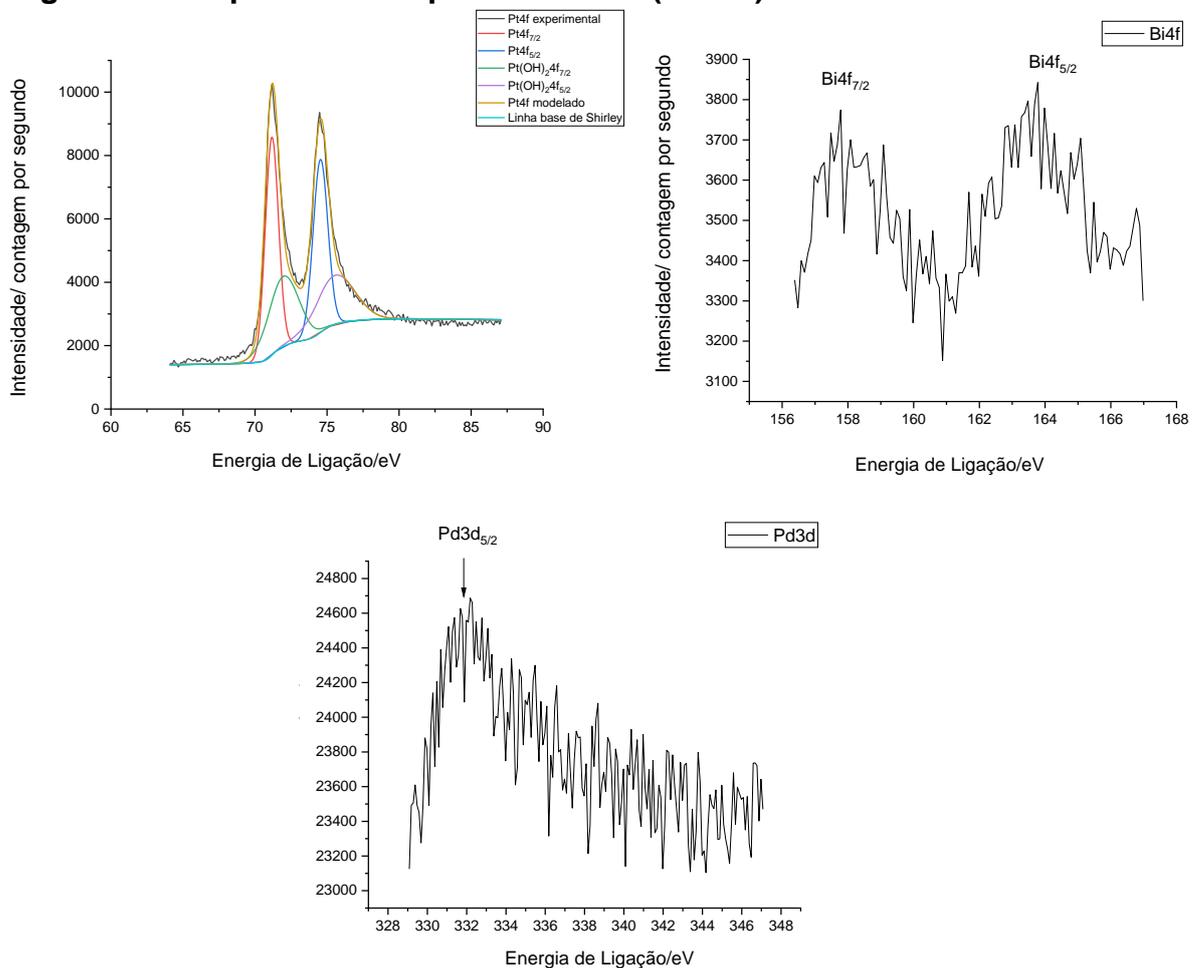
Comparando-se os espectros de PtBi/C (95:5) e PdBi/C (95:5) nota-se que o baixo teor de bismuto não causou mudança significativa nos valores de energia de ligação com relação aos padrões e aos dados obtidos para os metais Pt e Pd puros, o que sugere que não houve modificação na energia de ligação, decorrente da formação de compostos intermetálicos, o que está em concordância com os dados obtidos de DRX, que não apontaram a formação de ligas de PtBi/C (95:5) e PdBiC (95:5).

Além disso, os dois picos de Bi 4f_{7/2} e Bi 4f_{5/2} em aproximadamente 158 e 164 eV, respectivamente para ambos os eletrocatalisadores, estão acima dos dados encontrados para Bi⁰, sendo Bi 4f_{7/2} é de 157 eV (THERMO SCIENTIFIC, 2013b) e para Bi 4f_{5/2} Bi⁰ 162 eV (LASURFACE, s.d.), assim pode-se inferir que o Bi poderia estar apenas depositado como óxidos na superfície da Pt e do Pd, mas não na forma metálica. Conforme Yu e Pickup (2011), a presença de Bi⁰ caracteriza uma liga ou composto intermetálico, e que contribuições de energia mais altas são provavelmente em virtude das formas hidratadas de Bi₂O₃ (por exemplo, Bi(OH)O ou Bi₂O₃.H₂O). Os autores ainda relatam, que a deposição de Pt e Bi resulta em

partículas com núcleos de Pt com películas de liga de PtBi, e que todo o bismuto se oxida quando exposto ao ar.

Bennett e colaboradores (2016), também encontraram picos em 158 eV e 163 eV para o eletrocatalisador Pt₇₀Bi₃₀, no entanto, justificaram a energia de ligação ligeiramente mais alta ao sinal característico de Bi-Bi (157 eV e 162 eV) ao deslocamento de carga originado pela união de Pt-Bi, e que uma fração do bismuto poderia estar próximo da superfície na forma oxidada.

Figura 23 – Espectros XPS para PtPdBi/C (90:5:5)



Fonte: Autora da tese.

Na Figura 23, PtPdBi/C (90:5:5) apresentou o duplete Pt (4f_{7/2}) e (4f_{5/2}) em 71,3 eV e 74,6 eV respectivamente. O duplete Pt 4f foi ajustado com dois componentes para cada pico, sendo Pt 4f_{7/2} (71,2 e 72 eV) e Pt 4f_{5/2} (74,6 e 75,9 eV), os quais estão em concordância com os dados de Pt⁰, PtO e PtO₂

(THERMO SCIENTIFIC, 2013a) e próximos dos espectros XPS da Pt dos eletrocatalisadores de Pt/C PtBi/C (95:5).

O espectro Bi 4f apresenta duas bandas distintas: a banda 158 eV (Bi 4f_{7/2}) e a banda em 163,8 eV (Bi 4f_{5/2}) e estão relacionados a presença de Bi₂O₃ conforme Lasurface (s.d.) e Thermo scientific (2013b).

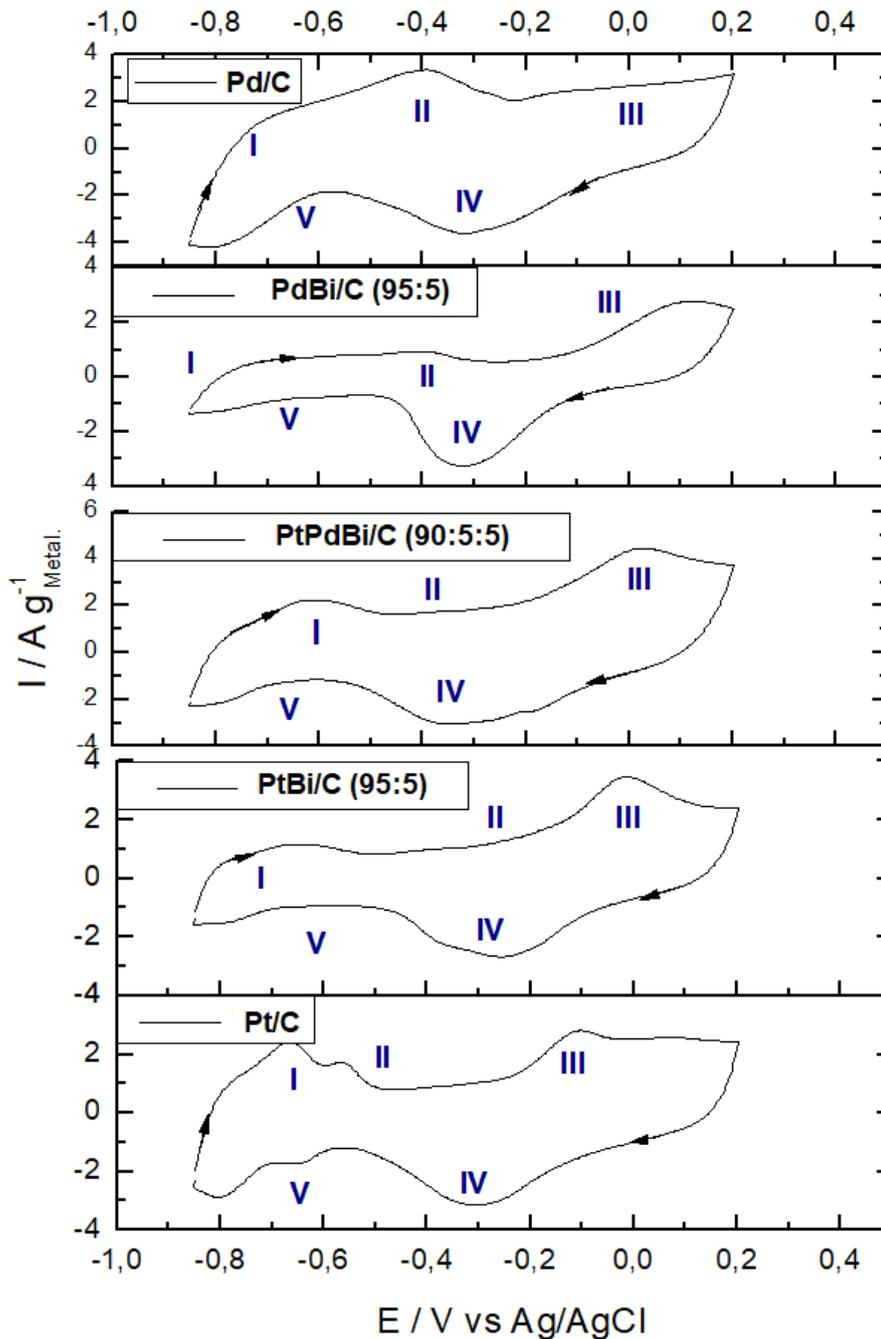
Ainda na Figura 23, o espectro Pd (3d_{5/2}) em 332,2 eV, apresentou energia de ligação mais baixa em comparação com o espectro XPS registrado em Pd/C (335,3 eV) e para paládio metálico (335 eV) e PdO (336,7 eV) em Pd 3d_{5/2} (THERMO SCIENTIFIC, 2013c), o que pode estar associado a alguma interação eletrônica entre Pt, Pd e Bi.

Cermenek et al. (2019) também observou a diminuição das energias de ligação de eletrocatalisadores PdNiBi em comparação com a energia de ligação de Pd/C; para os autores, houve uma supressão da formação de PdO em consequência da liga com Ni e Bi na superfície de eletrocatalisadores ternários baseados em Pd.

4.1.4 Voltametria cíclica e cronoamperometria dos eletrocatalisadores

Para evidenciar o comportamento dos eletrocatalisadores, primeiramente torna-se interessante verificar o formato dos voltamogramas. Na Figura 24, é apresentado o voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores em solução de 1,0 mol.L⁻¹ de KOH na ausência de etanol.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores, em solução de 1 mol.L⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ na ausência de etanol.



Fonte: Autora da tese.

Nos voltamogramas (Figura 24) foram destacados os picos I, II, III, IV e V para facilitar a comparação entre os eletrocatalisadores.

Os Picos I e II começam no potencial muito negativo, demonstrando o início da oxidação da Pt e do Pd, mantendo-se em torno de -0,9 e -0,6 V, em função da desorção do hidrogênio. Nota-se que o pico I é bem definido no

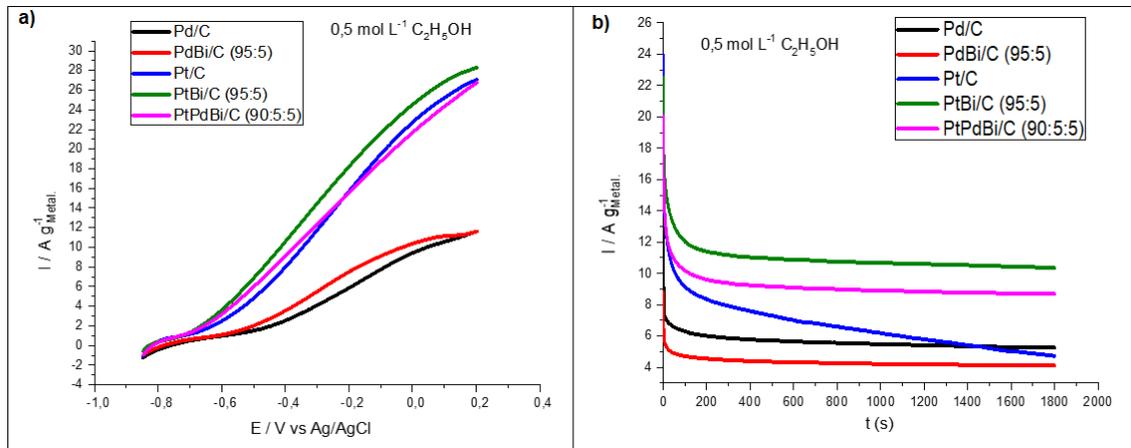
eletrocatalisador contendo Pt/C, e praticamente ausente no eletrocatalisador de Pd/C. Nos eletrocatalisadores contendo bismuto, essa região apresenta-se fortemente reduzida para os eletrocatalisadores PdBi/C (95:5), PtBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) em comparação com Pt/C e Pd/C. Logo, este comportamento pode ser atribuído ao recobrimento de parte dos sítios de Pt ou Pd por bismuto, o que poderia inibir o processo de adsorção/dessorção de hidrogênio (CASELLA e CONTURSIN, 2006).

O pico III, apresenta-se acima de -0,1 V, o que pode ser atribuído à formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador. Embora o mecanismo deste processo de oxidação ainda seja incerto, descreve-se que os íons OH^- são primeiramente quimissorvidos no estágio inicial da formação do óxido, e, em seguida, eles são transformados em óxidos de maior valência em potenciais mais altos (LIANG et al., 2009; GRDEŃ e CZERWIŃSKI, 2008).

O pico IV em torno de -0,3 V durante a varredura catódica, correspondente à redução de espécies de óxidos e redução da superfície dos metais para Pt^0 e Pd^0 . Em valores potenciais mais negativos próximos a -0,6 V (Pico V), onde houve uma onda ampla, correspondente ao processo de adsorção de hidrogênio. Os perfis dos voltamogramas dos eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C, mostraram picos menos pronunciados comparado aos eletrocatalisadores de Pt e Pd puros, possivelmente, em virtude da presença de espécies de bismuto adsorvidas que suprimem os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície de Pt e Pd, além de inibir a formação de óxidos (CASELLA e CONTURSIN, 2006).

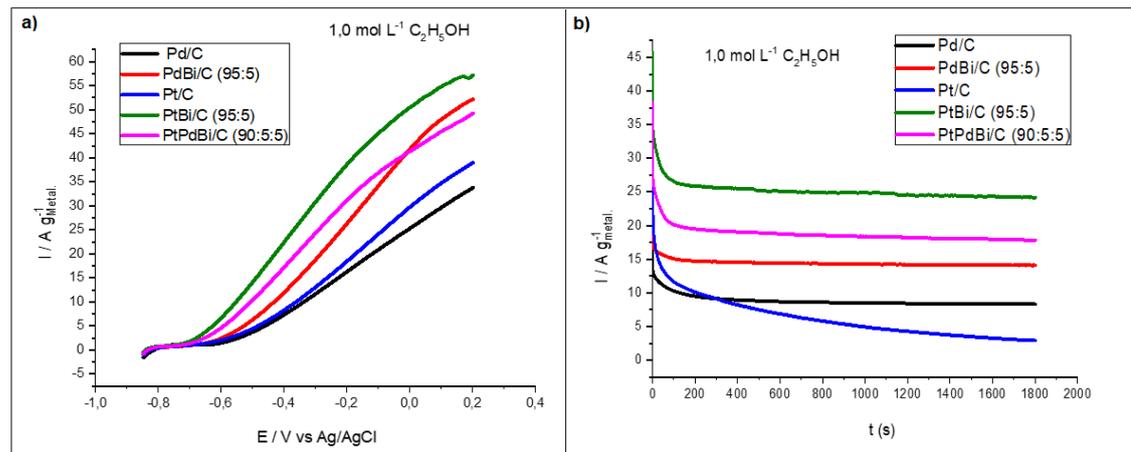
Nas Figuras 25, 26 e 27 mostram-se as varreduras anódicas e os perfis cronoamperométricos dos eletrocatalisadores, Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de solução de KOH contendo 0,5; 1,0 e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Figura 25 – (a) Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em $-0,4 \text{ V}$ e temperatura ambiente; em solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH + etanol $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



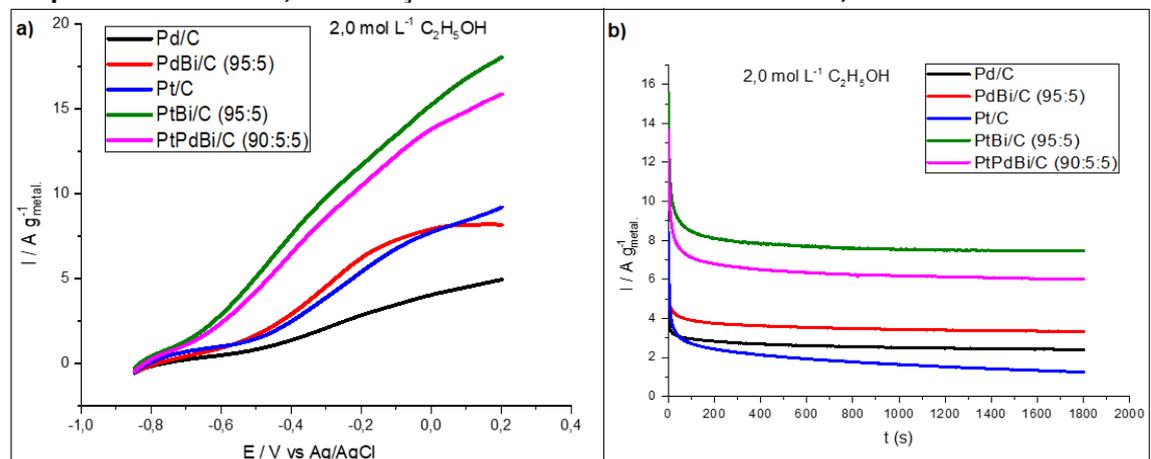
Fonte: Autora da tese.

Figura 26 - (a) Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em $-0,4 \text{ V}$ e temperatura ambiente; em solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH + etanol $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Fonte: Autora da tese.

Figura 27 - (a) Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em $-0,4 \text{ V}$ e temperatura ambiente; em solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH + etanol $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Fonte: Autora da tese.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de potencial anódico de início de oxidação do etanol na voltametria cíclica.

Tabela 4 - Valores de potencial anódico (Ei/V) vs.Ag/AgCl de início de oxidação do etanol obtidos via voltametria cíclica.

Eletrocatalisador	Concentração de Etanol (mol.L⁻¹)	Ei/V vs.Ag/AgCl
Pt/C	0,5	-0,501
	1,0	-0,594
	2,0	-0,621
Pd/C	0,5	-0,452
	1,0	-0,594
	2,0	-0,528
PtBi/C (95:5)	0,5	-0,706
	1,0	-0,711
	2,0	-0,684
PdBi/C (95:5)	0,5	-0,611
	1,0	-0,606
	2,0	-0,560
PtPdBi/C (90:5:5)	0,5	-0,647
	1,0	-0,667
	2,0	-0,635

Fonte: Autora da tese.

Os valores de potencial anódico de início de oxidação do etanol na voltametria cíclica (Tabela 4) estão relacionados ao início da quebra de ligações C-H e à consequente remoção de espécies intermediárias CO por oxidação com espécies OH_{ads}, fornecidas por sítios Pd-OH, Pt-OH e/ou Bi-OH (HABIBI e MOHAMMADYARI, 2015; NING et al., 2019) e, deste modo, quanto mais negativo o potencial de início de oxidação/redução, maior será a atividade eletrocatalítica (CARDOSO, et al., 2018).

Conforme os resultados de voltametria cíclica (Figuras 25a, 26a e 27a), a adição de bismuto à platina e ao paládio modificou o potencial de início de oxidação do etanol para valores mais negativos, porém, no Pd esse efeito foi menos pronunciado; como exemplo, a média do potencial de início da Pt/C foi de (-0,57 V) e PtBi/C (-0,70 V), enquanto, Pd/C exibiu o potencial de (-0,52 V) e PdBi/C (-0,59 V).

Analisando-se os perfis de voltametria cíclica (Figuras 26a e 27a) , nos ensaios conduzidos com etanol a 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹, ou seja, nas condições mais críticas avaliadas, em virtude da maior competição de sítios ativos nas superfícies

do eletrocatalisadores (LIANG et al., 2009), verifica-se que as composições com bismuto, tendem a apresentar um aumento nos valores finais de corrente e melhor estabilidade (Figuras 26b e 27b); destacando-se na cronoamperometria como os mais estáveis PtBi/C (95:5), seguido e PtPdBi/C (90:5:5); o que sugere que dentre os eletrocatalisadores analisados, a associação do bismuto com a platina foi mais benéfica do que com o paládio.

Cabe ressaltar, o melhor desempenho dos eletrocatalisadores obtidos nos ensaios de VC com etanol $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 26a), provavelmente em consequência da menor cobertura da superfície dos eletrocatalisadores por espécies intermediárias, no entanto, os ensaios eletroquímicos diferem-se dos projetos de DAFC, nos quais, foram relatados maiores densidades de corrente na concentração de $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol (SAHU e BASU, 2014; MONYONCHO, WOO e BARANOVA, 2018).

Dentre os eletrocatalisadores avaliados, PtBi/C (95:5) foi o mais eficiente para a eletro-oxidação do etanol independentemente da concentração, principalmente acima do valor $-0,3 \text{ V}$, potencial de interesse para aplicação em células a combustível alcalinas (YOVANOVICH, 2016).

Conforme discutido na revisão bibliográfica, a adição de um segundo metal à Pt e ao Pd, melhora a atividade catalítica e retarda o envenenamento do eletrocatalisador, sendo, esse efeito atribuído ao mecanismo bifuncional e às interações eletrônicas que alteram a energia de adsorção do etanol (TUSI et al., 2011; NETO et al., 2011).

Embora o Pd/C seja referenciado por alguns autores como mais ativo e menos suscetível ao envenenamento que a Pt/C (XIE et al., 2011. MA et al., 2012), neste estudo os melhores resultados, em termos de valores de corrente foram obtidos para a Pt/C, o que pode estar associado ao menor tamanho de partícula da platina que ficou em torno de 5 nm contra 8 nm do paládio, considerando que a adsorção de espécies oxigenadas pode ser favorecida em partículas com tamanhos menores pela maior exposição dos sítios ativos (XU et al., 2012; WANG et al., 2010).

Outra consideração interessante e que dificulta a comparação entre dados da literatura, refere-se à normalização; nestes experimentos os valores de corrente obtidos foram expressos em Amperes (A), e normalizados pelas

quantidades de metais expressas em gramas ($A \cdot g_{\text{metais}}^{-1}$). A quantidade de metais foi calculada pelo produto entre a massa do eletrocatalisador utilizada no eletrodo de trabalho e as porcentagens dos metais. Entretanto, na literatura, além da normalização pela quantidade de metais (ZHANG et al., 2016; CARVALHO et al., 2018), é comum encontrar a normalização pelo teor de platina (BRANDALISE, 2010), paládio (ZHANG et al., 2015) ou platina + paládio (ZHANG et al., 2012), assim a comparação direta entre diferentes trabalhos pode levar o leitor a uma interpretação errônea de resultados.

A título de comparação, na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos normalizados pelo teor de todos os metais combinados (platina + paládio + bismuto), paládio e platina puros e os metais platina + paládio.

Tabela 5 - Valores de corrente (A), em -0,4 V após 1800 s para oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores.

Normalização	Concentração de Etanol ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Valores de corrente (A)				
		Pt/C	Pd/C	PtBi/C (95:5)	PdBi/C (95:5)	PtPdBi/C (90:5:5)
Metais (platina, paládio, bismuto)	0,5	4,73	5,26	10,36	4,11	8,70
	1,0	2,91	8,31	24,15	14,09	17,82
	2,0	1,25	2,40	7,47	3,33	6,02
Paládio	0,5	Na	5,26	Na	4,33	178,30
	1,0	Na	8,31	Na	14,83	328,34
	2,0	Na	2,40	Na	3,51	99,70
Platina	0,5	4,73	Na	10,74	Na	9,59
	1,0	2,91	Na	25,54	Na	19,31
	2,0	1,25	Na	7,88	Na	6,83
Platina/paládio	0,5	Na	Na	Na	Na	9,10
	1,0	Na	Na	Na	Na	18,85
	2,0	Na	Na	Na	Na	6,47

Fonte: Autora da tese.

Nota: Na, não aplicável.

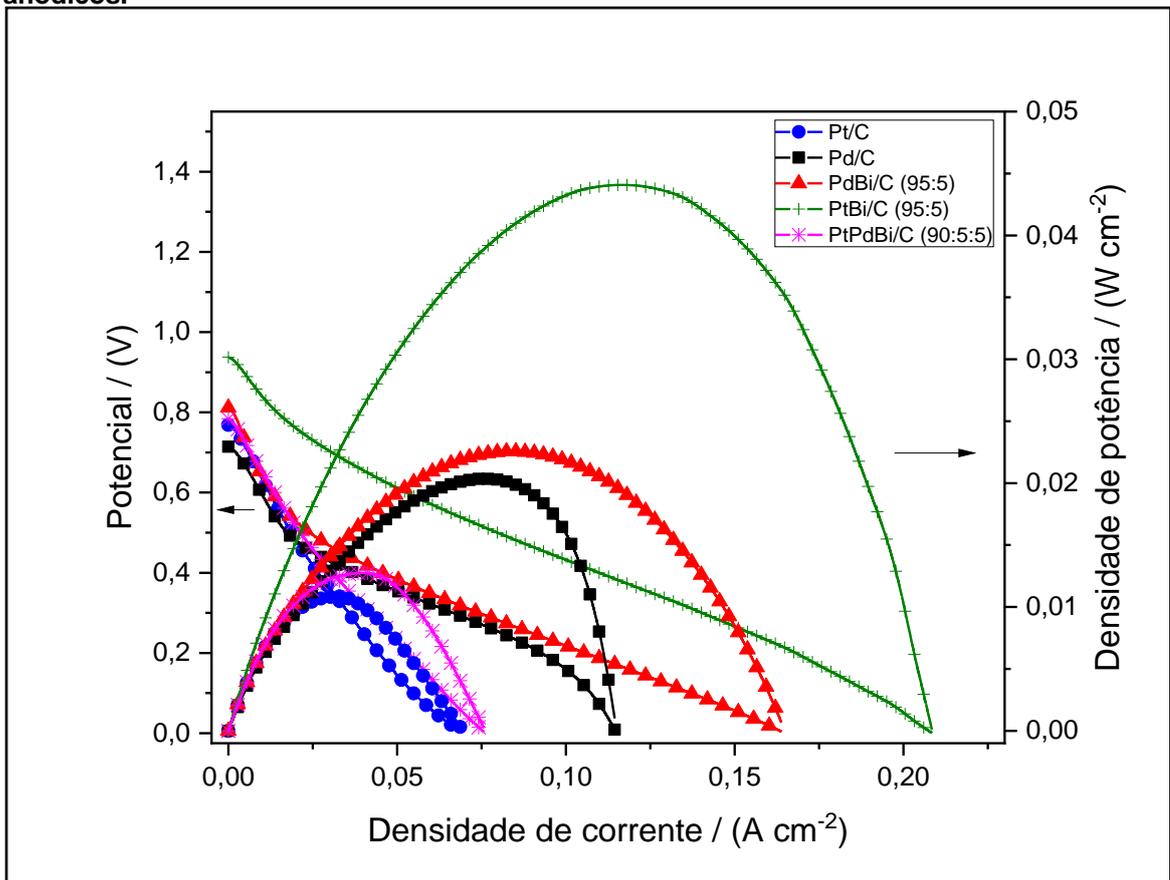
Na Tabela 5, pode-se notar que os valores de corrente normalizados pelo teor de platina e pelo teor de metais diferem-se pouco, mas quando se normaliza por paládio, os resultados são muito maiores do que por platina, por

efeito do baixo teor de paládio nos ternários, deste modo, neste estudo o mais adequado foi normalizar os resultados pela quantidade de metais presentes.

4.2 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA

Na Figura 28 é apresentado o desempenho eletroquímico em meio alcalino dos experimentos em célula unitária com eletrocatalisadores Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) empregados como eletrocatalisadores anódicos, membrana Nafion® 117 tratada com KOH 6 mol.L⁻¹, etanol 2 mol.L⁻¹, pressão oxigênio 2 bar, temperatura de operação da célula 100 °C, temperatura da garrafa umidificadora 85 °C.

Figura 28 – Desempenho eletroquímico de uma célula unitária de etanol direto com Pt/C, Pd/C, PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5), PtPdBi/C (90:5:5) empregados como eletrocatalisadores anódicos.



Fonte: Autora da tese.

O eletrocatalisador PtBi/C (95:5) apresentou o maior valor de densidade de potência máxima 0,04408 W.cm⁻², quando comparado com PdBi/C (95:5) 0,02256 W.cm⁻², Pd/C 0,02035 W.cm⁻², PtPdBi/C (90:5:5) 0,01275 W.cm⁻² e Pt/C 0,01085 W.cm⁻².

Assim, seja em termos de densidade de corrente como de potência, o melhor desempenho é apresentado para o eletrocatalisador de PtBi/C (95:5), o que demonstra que esta composição é a mais adequada para a oxidação do etanol dentre os eletrocatalisadores analisados, em concordância com os experimentos de voltametria e cronoamperometria.

Desta forma, o uso de Bi como co-catalisador pode ser uma solução eficaz para melhorar o desempenho e a estabilidade da platina na oxidação do etanol para aplicações em células a combustível alcalinas; de acordo com Casella e Contursin, (2006) e DUAN et al. (2018) o Bi, pode proporcionar espécies de oxigênio ou óxidos hidratados que oxidam possíveis espécies intermediárias fortemente adsorvidas, além disso, no caso de formação de ligas, modificações na estrutura eletrônica também podem contribuir diminuindo a adsorção de espécies intermediárias da reação com a superfície do eletrocatalisador.

Considerando os resultados de XPS e DRX apresentados neste trabalho, os quais, não indicaram a presença de compostos intermetálicos (ligas), a melhora na atividade eletrocatalítica, muito provavelmente estaria associada ao mecanismo bifuncional. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de algum efeito eletrônico entre os metais, pois, a técnica de XPS fornece uma análise de superfície, e não da extensão mássica do material.

Salienta-se que até o momento de fechamento deste trabalho, não foram encontradas referências na literatura sobre testes eletroquímicos e/ou testes em célula à combustível com essas combinações de eletrocatalisadores nas condições estudadas.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento desta tese possibilitou a avaliação da aplicação de eletrocatalisadores PtBi/C (95:5), PdBi/C (95:5) e PtPdBi/C (90:5:5) na oxidação direta do etanol em meio alcalino.

Os eletrocatalisadores exibiram um tamanho médio de partícula entre 5 a 8 nm, e os espectros de XPS apontaram que o baixo teor de bismuto não causou mudança significativa nos valores de energia de ligação com relação aos padrões e aos dados obtidos para os metais Pt e Pd puros, o que sugere que não houve modificação na energia de ligação decorrente da formação de compostos intermetálicos, o que está em concordância com os dados obtidos de DRX, que não apontaram a formação de ligas, apenas a presença de picos característicos dos metais Pt e Pd.

Os resultados de ATR-FTIR indicam que a adição de Bi suprime a produção de carbonato e aumenta o rendimento de acetato independente da concentração de etanol, com apenas traços de CO₂ detectados; logo, estes são indicativos da ocorrência preferencial da oxidação parcial do etanol nos eletrocatalisadores estudados.

Os ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria, foram realizados em três concentrações diferentes de etanol (0,5; 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹). Verificou-se que dentre as composições sintetizadas PtBi/C (95:5) apresentou o melhor desempenho independente da concentração de etanol, principalmente acima do valor -0,30 V, potencial de interesse para aplicação em células a combustível alcalinas. Pode-se notar também, que os eletrocatalisadores avaliados exibiram os maiores valores de corrente de oxidação nas reações conduzidas na concentração de 1,0 mol.L⁻¹, provavelmente em consequência da menor cobertura da superfície dos eletrocatalisadores por espécies fortemente adsorvidas, retardando assim a perda de atividade do eletrocatalisador.

Na cronoamperometria, observou-se que o eletrocatalisador PtBi/C (95:5) é o mais estável nas três concentrações de etanol em meio alcalino, seguido do ternário PtPdBi/C (90:5:5); o que indica que a associação do bismuto com a platina é mais benéfica do que com o paládio.

No teste em célula alcalina unitária alimentadas com etanol, o eletrocatalisador de PtBi/C (95:5) apresentou densidade de corrente cerca de quatro vezes superior à Pt/C, e sua alta atividade eletrocatalítica pode ser atribuída a sinergia entre os constituintes do eletrocatalisador, considerando principalmente o mecanismo bifuncional.

Dado ao exposto confirmou-se a hipótese de que o bismuto inibe a formação e adsorção de espécies intermediárias que causam o envenenamento da Pt e do Pd; além disso, o Bi demonstrou não atuar na promoção da oxidação completa do etanol, pois, não aumentou a conversão direta em CO_2 , visto a redução na produção de carbonato (um possível sinal da formação de CO_2 em meio alcalino).

No entanto, os resultados refutam o pressuposto de que sistemas catalíticos baseados em paládio, apresentam melhor desempenho na eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. Convém ressaltar que durante a etapa de pesquisa bibliográfica, observaram-se poucos trabalhos desenvolvidos com bismuto associado a Pt e ao Pd, os quais, ainda se diferem em condições reacionais, proporção dos metais e até na forma de tratamento de dados, o que mostra que o conhecimento ainda não foi consolidado.

6 TRABALHOS FUTUROS

A família de eletrocatalisadores estudados e principalmente a composição PtBi/C (95:5) se mostraram promissoras para a oxidação do etanol em meio alcalino, desta forma, sugerem-se os seguintes tópicos para pesquisas futuras:

- A investigação adicional sobre a tolerância ao CO sob outras condições de reação de eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. Por exemplo, diversificando a concentração de etanol e do eletrólito. Em um segundo estudo, avaliar as mudanças de pH durante a reação e correlacionar com os produtos e espécies intermediárias produzidos a partir da técnica de ATR-FTIR in-situ.
- Estudar a obtenção de produtos de oxidação do etanol utilizando a técnica de cromatografia líquida e o emprego dos eletrocatalisadores de PtBi/C (95:5) ou PdBi/C (95:5) para a ativação do metano, assim como para a redução do CO₂.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G., MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. [S.l.]: **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALMEIDA, T. S.; ANDRADE, A. R. New trends in direct ethanol fuel cells. New and future developments in catalysis: batteries, hydrogen storage and fuel cells. [S.l.]: **Elsevier Inc. Chapters**, 2013.

ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. [S.l.]: **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.

ARAKAWA, S.; MATSUURA, Y.; OKAMOTO, M. Allophane–Pt nanocomposite: Synthesis and MO simulation. [S.l.]: **Applied clay science**, v. 95, p. 191-196, 2014.

ARSHAD, A.; ALI, H. M.; HABIB, A.; BASHIR, M. A., JABBAL, M.; YAN, Y. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. [S.l.]: **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 9, p. 308-321, 2019.

ASHOK, J.; KATKAR, S. Revolution in Renewable Energy Fuel Cell. **International Journal of Computer Science and Technology**, Maharashtra, India, v. 8, n. 1, p. 46-50, 2017.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Artmed, 2001.

AYOUB, Jamil Mahmoud Said. **Preparação de eletrocatalisadores $PtSb_2O_5$. SnO_2 suportados em carbono e ATO pelo método da redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol**. 2013. 56-60 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications: A comprehensive review. [S.l.]: **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015.

BAGOTSKY, Vladimir S. Fuel cells: problems and solutions. 2.ed. [S.I.]: **John Wiley & Sons**, 2012.

BARBOSA, A. F. B.; OLIVEIRA, V. L.; VAN DRUNEN, J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: temperature influence and reaction mechanism. [S.I.]: **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 746, p. 31 - 38, 2015.

BAYER, D.; CREMERS, C.; BALTRUSCHAT, H.; TÜBKE, J. The electro-oxidation of ethanol in alkaline medium at different catalyst metals. [S.I.]: **ECS Transactions**, v. 41, n. 1, p. 1669, 2011.

BECCAT, P.; DA SILVA, P.; HUIBAN, Y.; KASZTELAN, S. Quantitative surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy): application to hydrotreating catalysts. [S.I.]: **Oil & Gas Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 487-496, 1999.

BEDNAR, DOMINIC J.; REAMES, TONY G. Recognition of and response to energy poverty in the United States. **Nature Energy**, v. 5, n. 6, p. 432-439, 2020.

BENNETT, E.; MONZÓ, J.; HUMPHREY, J.; PLANA, D.; WALKER, M.; MCCONVILLE, C., RODRIGUEZ, P. A Synthetic Route for the Effective Preparation of Metal Alloy Nanoparticles and Their Use as Active Electrocatalysts. [S.I.]: **ACS Catalysis**, 6(3), 1533–1539. 2016.

BESSON, M.; GALLETZOT, P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions. [S.I.]: **Catalysis Today**, v.81, p. 547–559, 2003.

BERG, H.; NYMAN, J.; ERLANDSSON, P.; JOHANSSON, P.; MATIC, A. Direct Ethanol Fuel Cells: Ethanol for our future fuel cells. **Energiforsk AB**, Stockholm, 2015.

BLOMEN, L.J.M.J; MUGERWA, M. N. (Ed.). Fuel cell systems. [S.I.]: **Springer Science & Business Media**, 2013.

BOCK, C.; HALVORSEN, H.; MACDOUGALL, B. Catalyst synthesis techniques. In: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Londres, **Springer**, 2008. p. 447-485.

BOCARSLY, A. B.; NIANGAR, E. Electrocatalyst Design for an Elevated Temperature Proton Exchange Membrane Direct Ethanol Fuel Cell. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1285, 2008.

BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. Nanoscopic metal particles: synthetic methods and potential applications. [S.l.]: **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 10, p. 2455-2480, 2001.

BOSSI, T.; GEDIGA, J. The environmental profile of platinum group metals. [S.l.]: **Johnson Matthey Technology Review**, v. 61, n. 2, p. 111, 2017.

BRANDALISE, Michele. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio**. 2010. 23-44 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

BRAUNSCHWEIG, H.; COGSWELL, P.; SCHWAB, K. Synthesis, structure and reactivity of complexes containing a transition metal–bismuth bond. [S.l.]: **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 1-2, p. 101-117, 2011.

BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. [S.l.]: **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, 2013.

BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, 43(2), p.119-136, 2013.

CAI, J.; HUANG, Y.; GUO, Y. Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium. [S.l.]: **Electrochimica Acta**, v. 99, p. 22-29, 2013.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering an introduction**. [S.l.]: John Wiley, 1991.

CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B. Electrocatalytic activity of Pd, Pt, and Rh for the electro-oxidation of ethanol in alkaline electrolyte: an online DEMS study. [S.l.]: **Electrocatalysis**, v. 3, n. 3-4, p. 324-333, 2012.

CARDOSO, Z. S.; RODRIGUES, I. A.; MENDONÇA, C. J.; RODRIGUES, J. R.; RIBEIRO, W. R.; SILVA, W. O.; MACIEL, A. P. Evaluating the electrochemical characteristics of babassu coconut mesocarp ethanol produced to be used in fuel cells. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 8, p. 1732-1741, 2018.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. [S.I.]: *ChemPhysChem*, v. 1, n. 4, p. 162-193, 2000.

CARVALHO, L. L.; TANAKA, A. A.; COLMATI, F. Palladium-platinum electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: comparison of electrochemical activities in acid and alkaline media. [S.I.]: *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 22, n. 5, p. 1471-1481, 2018.

CASELLA, I.G.; CONTURSI, M. Characterization of bismuth adatom-modified palladium electrodes: The electrocatalytic oxidation of aliphatic aldehydes in alkaline solutions. [S.I.]: *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 2, p. 649-657, 2006.

CERMENEK, B.; RANNINGER, J.; HACKER, V. Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell. [S.I.]: In Ethanol. *Elsevier*, p. 383-405. 2019.

CERMENEK, B.; RANNINGER, J.; FEKETEFÖLDI, B.; LETOFSKY-PAPST, I.; KIENZL, N.; BITSCHNAU, B.; HACKER, V. Novel highly active carbon supported ternary PdNiBi nanoparticles as anode catalyst for the alkaline direct ethanol fuel cell. *Nano Research*, v. 12, n. 3, p. 683-693, 2019a.

CHAGNON, Mark J. *Bismuth and bismuth alloys*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.

CHEMISTRY WORLD. Royal Society of Chemistry. *Fuelling the future: Hydrogen fuel cells*, [S.I.]: p. 44-47, nov. 2011. Disponível em: https://www.rsc.org/images/Hydrogen%20Fuel%20Cells-Fuelling%20The%20Future_tcm18-208020.pdf. Acesso em: 01 fev. 2020.

CHEN, C. C.; LIN, C. L.; CHEN, L. C. A binary palladium–bismuth nanocatalyst with high activity and stability for alkaline glucose electrooxidation. [S.I.]: *Journal of Power Sources*, v. 287, p. 323-333, 2015.

CHEREVKO, S.; KEELEY, G. P.; GEIGER, S.; ZERADJANIN, A. R.; HODNIK, N.; KULYK, N.; MAYRHOFER, K. J. Dissolution of platinum in the operational range of fuel cells. [S.I.]: *ChemElectroChem*, v. 2, n. 10, p. 1471, 2015.

CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. [S.I.]: **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24681-24689, 2012.

CONCEPCIÓN, P. Application of Infrared Spectroscopy in Catalysis: Impacts on Catalysts' Selectivity. In: Infrared Spectroscopy-Principles, Advances, and Applications. [S.I.]: **IntechOpen**, 2018.

CROWE, B. J. **Fuel cells: a survey**. [S.I.]: 1973. Disponível em: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19730017318.pdf>. Acesso em 19 de nov. 2018.

DAVIES, P. R.; MORGAN, D. J. Practical guide for x-ray photoelectron spectroscopy: Applications to the study of catalysts. [S.I.]: **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 38, n. 3, p. 033204, 2020.

DAVID R. L. (ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th edition**. Taylor & Francis Group, Florida. p.2373. 2008.

DE FRANK B. A.; JANSSEN, Gaby JM. Pem fuel cell materials: Costs, performance and durability. In: Fuel Cells. [S.I.]: **Springer**, New York. p. 249-303. 2013.

DEBE, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. [S.I.]: **Nature**, v. 486, n. 7401, p. 43, 2012.

DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. [S.I.]: **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1, p. 169-180, 2007.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts, 3. Industrial applications. [S.I.]: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2009.

DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. [S.I.]: **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128-141, 2006.

DOE. Department of Energy (US). **2020 Target for Power Output per Gram of Precious Metal Surpassed**.p.38, 2017. Disponível em: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/04/f50/2017_USDRIVE_Technical_Accomplishments_Report.pdf>.Acesso em 19 de nov. 2018.

DONG, L.; GARI, R. R. S.; LI, Z.; CRAIG, M. M.; HOU, S. Graphene-supported platinum and platinum: ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. [S.l.]: **Carbon**, 48(3), 781-787. 2010.

DU, W.; SU, D.; WANG, Q.; FRENKEL, A. I.; TENG, X. Promotional Effects of Bismuth on the Formation of Platinum: Bismuth Nanowires Network and the Electrocatalytic Activity toward Ethanol Oxidation. [S.l.]: **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 2, p. 594-599, 2011.

DUAN, S.; DU, Z.; FAN, H.; WANG, R. Nanostructure optimization of platinum-based nanomaterials for catalytic applications. [S.l.]: **Nanomaterials**, v. 8, n. 11, p. 949, 2018

EBNESAJJAD, Sina. Surface treatment of materials for adhesive bonding. Surface and Material Characterization Techniques. [S.l.]: **William Andrew**, p.39 –75, 2014.

ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. [S.l.]: **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 2, p. 207-219, 2004.

ERINI, Nina Felicitas. **In situ FTIR studies on nanoscaled electrocatalysts for the ethanol oxidation in direct liquid fuel cells**. 2015. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Technische Universität Berlin, Berlin, 2016. Disponível em: <https://depositonce.tu-berlin.de/handle/11303/5316>. Acesso em: 25 nov. 2019.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. [S.l.]: Blucher.p.207. vol. 1. 1992.

FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P. K.; CUI, G.; BIANCHINI, C. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. [S.l.]: **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 5, p. 1375-1378, 2010.

FARIA, L. E.; FILGUEIRAS, C. AL. A contribuição do brasil para a descoberta de um novo elemento químico—o paládio. [S.l.]: **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 580-594, 2019.

FIGUEIREDO, M. C.; MELANDER, M.; SOLLA-GULLÓN J.; KALLIO, T.; LAASONEN, K. Bismuth and CO Coadsorption on Platinum Nanoparticles. [S.l.]: **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 40, p. 23100-23110, 2014.

FONTES E. H.; PIASENTIN R. M.; AYOUB J. M. S.; DA SILVA J. C. M.; ASSUMPÇÃO M. H. M. T.; SPINACÉ E. V.; NETO A. O.; DE SOUZA R. F. B. Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. [S.l.]: **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 4, n. 1, p. 3, 2015.

FONTES; E. H., DA SILVA; S. G.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O.; DE SOUZA, R. F. B. In situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium on PtRh/C electrocatalyst prepared by an alcohol reduction process. [S.l.]: **Electrocatalysis**, v. 7, n. 4, p. 297-304, 2016.

GHOSH, S.; BASU, R. N. Electrochemistry of nanostructured materials: implementation in electrocatalysis for energy conversion applications. [S.l.]: **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 96, n. 4, p. 293-313, 2016.

GODOI, D.R. M. **Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre eletrocatalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2011. p.142.

GOLUNSKI, S. E. Why use platinum in catalytic converters. [S.l.]: **Platin. Met. Rev**, v. 51, p. 162, 2007.

GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; PINTO, M. F.S.; MIRANDA P. B. Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy. [S.l.]: **Journal of catalysis**, v. 302, p. 67-82, 2013.

GOMES, Carla Amado. POBREZA ENERGÉTICA: uma nova espécie de pobreza?. **Revista Esmat**, v. 10, n. 15, p. 211-228, 2018.

GRANJA, D. S. S. **Estudo da eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C preparados pelo**

método de redução por álcool. 2013. 16 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Maranhão, São Luís - Ma, 2013.

GRDEÑ, M.; CZERWIŃSKI, A. EQCM studies on Pd–Ni alloy oxidation in basic solution. [S.l.]: **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 4, p. 375, 2008.

GRUBB, W. Catalysis, Electrocatalysis, and Hydrocarbon Fuel Cells. **Nature**, n°198, p.883–884, 1963.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. [S.l.]: The Canadian **Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 25-33, 2020.

GUPTA, G.D. **Design of novel catalysts by infusion of presynthesized nanocrystals into mesoporous supports**. 2008. 302 f. Tese (Doutorado) - Curso de Filosofia, University of Texas, Austin, 2008. Disponível em: <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/17857>. Acesso em: 20 nov. 2019.

HABASHI, F. Two hundred years platinum group metals. [S.l.]: **Metall**, v. 57, n. 12, p. 798-805, 2003.

HABIBI, Biuck; MOHAMMADYARI, Soheila. Facile synthesis of Pd nanoparticles on nano carbon supports and their application as an electrocatalyst for oxidation of ethanol in alkaline media: the effect of support. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10833-10846, 2015

HÅKAN HOLMBERG (Ed.). **Exploring the potential of hydrogen fuel cells. 2020**. Disponível em: <<https://www.csomagazine.com/technology/exploring-potential-hydrogen-fuel-cells>>. Acesso em: 26 fev. 2020

HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. [S.l.]: **Surface Science**, v. 343, n. 3, p. 211-220, 1995.

HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis- Calculations and concepts. [S.l.]: **Advances in Catalysis**, vol. 45, p. 71-129, 2000.

HART, D.; LEHNER I, F.; JONES, S.; LEWIS, J.; KLIPPENSTEIN, M. FUEL CELL INDUSTRY REVIEW 2018. [S.l.]: **E4tech**, p.3-45, nov. 2018. Disponível em:

<<http://www.fuelcellindustryreview.com/archive/TheFuelCellIndustryReview2018.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2020.

HINRICHSEN, B.; DINNEBIER, R. E.; JANSEN, M. **Powder Diffraction: Theory and Practice**. 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=wmQ_IFIMkFYC&pg=PA32&dq=Scherrer+diffraction&hl=pt BR&sa=X&ved=0ahUKEwi0sL2s6XkAhUTA9QKHZReAQQ6AEIUjAF#v=onepage&q=Scherrer%20equation&f=false>. Acesso em 30 de jul. 2018.

HIRSCHENHOFER, J. H.; STAUFFER, D. B.; ENGLEMAN, R. R.; KLETT, M. G. Fuel Cells: a handbook. [S.l.]: **Business/Technology Books**. p. 7-4. 1996.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. [S.l.]: **ACS Publications**. 2019.

HOMANN Q. (Ed.). **Aviation**. 2019. Disponível em: <<http://www.fchea.org/in-transition/2019/11/25/aviation>>. Acesso em: 26 fev. 2020.

HUSSAIN, T.; BATOOL, R. Microemulsion route for the synthesis of nano-structured catalytic materials: Properties and Uses of Microemulsions. [S.l.]: **IntechOpen**. v. 13, 2017.

HYDE, T. FINAL ANALYSIS. [S.l.]: **Platinum Metals Review**, v. 52, n. 2, p. 129-130, 2008.

JIANG, L.; SUN, G. Direct alcohol fuel cells. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Elsevier, p.390-401, 2009.

JOLM F. M.; STICKLE W.F.; SOBOL P. E.; KENNETLF D.B. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. [S.l.]: **Perkin-Elmer Corporation**, v. 40, p. 221, 1992.

KATO, H. In-situ liquid TEM study on the degradation mechanism of fuel cell catalysts. [S.l.]: **SAE International Journal of Alternative Powertrains**, v. 5, n. 1, p. 189-194, 2016.

KEMIRA. Sodium **Borohydride NaBH₄ an effective reducing agent**. 2009. Disponível em: <<http://www.ecochem.com.co/pdf/Hydrifin%20Brochure.pdf>>. Acesso em 9 de set. 2018.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. [S.l.]: Bookman Editora, 2012.

KOUAMÉ, B. S. R.; BARANTON, S.; BRAULT, P.; CANAFF, C.; CHAMORRO-CORAL, W.; CAILLARD, A.; COUTANCEAU, C. Insights on the unique electrocatalytic behavior of PtBi/C materials. **Electrochimica Acta**, Elsevier, 2019, 329, pp.135161.

KORDESCH, K.; HACKER, V.; REICHMANN, K.; CIFRAIN, M.; HEJZE, T.; ARONSSON, R. R. The safe and economic revival of alkaline hydrogen/air fuel cells with circulating electrolytes, recommended for vehicles using battery hybrid systems and H₂ from ammonia crackers. [S.l.]: **ECS Transactions**, v. 11, n. 32, p. 167-185, 2008

LAI, S. CS; KOPER, M. TM. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. [S.l.]: **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 44, p. 10446-10456, 2009.

LARMINIE, J.; DICKS, A. Alkaline Electrolyte Fuel Cells. [S.l.]: Fuel Cell Systems Explained, p.121-139. **John Wiley & Sons**. 2003.

LASURFACE (org.). **XPS DATA BASE**. [s.d.].Disponível em: <https://xpssimplified.com/elements/platinum.php>. Acesso em: 15 ago. 2020.

LEE, K. J.; MCCARTHY, B.D.; DEMPSEY, J. L. On decomposition, degradation, and voltammetric deviation: the electrochemist's field guide to identifying precatalyst transformation. [S.l.]: **Chemical Society Reviews**, 2019.

LI, Y. S.; ZHAO, T. S. A passive anion-exchange membrane direct ethanol fuel cell stack and its applications. [S.l.]: **International journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 44, p. 20336-20342, 2016.

LIANG, A.; ZHAO, T. S. An alkaline direct ethanol fuel cell with a cation exchange membrane. [S.l.]: **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2213-2217, 2011.

LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. [S.l.]: **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203-2208, 2009.

LIMA, F. H.B; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical performance of dispersed Pt-M (M= V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis. [S.I.]: **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 49, n. 2, p. 90-98, 2005.

LIU, H; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. [S.I.]: **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006.

LIVINGSTONE, S. E. **The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum**: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry (Vol. 25). Elsevier. 2016. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=_to_DQAAQBAJ&pg=PA1183&lpg=PA1183&dq=platinum+catalyst+activity+vacancy+orbital&source=bl&ots=ZEegRb4qC&sig=ACfU3U25HP_fehZ78IHdvvhJqLab4pudqA&hl=ptBR&sa=X&ved=2ahUKEwjA85F3pzmAhVZFLkGHSLSB5gQ6AEwBHoECAkQBA#v=onepage&q=platinum%20catalyst%20activity%20vacancy%20orbital&f=false. Acesso em 18 de dez. 2019.

LÓPEZ-ATALAYA, M.; MORALLÓN, E.; CASES, F.; VÁZQUEZ, J. L.; PÉREZ, J. M. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt (hkl) basal surfaces in NaOH and Na₂CO₃ media. [S.I.]: **Journal of power sources**, v. 52, n. 1, p. 109-117, 1994.

LÓPEZ-CUDERO, A.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLÓN, J., HERRERO, E., ALDAZ, A., FELIU, J. M. Formic acid electrooxidation on Bi-modified polyoriented and preferential (111) Pt nanoparticles. [S.I.]: **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 2, p. 416-424, 2009.

LUO, C.; XIE, H.; WANG, Q.; LUO, G.; LIU, C. A review of the application and performance of carbon nanotubes in fuel cells. [S.I.]: **Journal of Nanomaterials**, 2015.

MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. [S.I.]: **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n.15, p. 11185-11194, 2012.

MAIYALAGAN, T.; PASUPATHI, S. Components for PEM fuel cells: An overview. In: Materials science forum. [S.I.]: **Trans Tech Publications Ltd**. p.143-189, 2010.

MACHADO, Cristina Maria Monteiro; ABREU, Frederique Rosa. Produção de álcool combustível a partir de carboidratos. **Área de Informação da Sede-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2006.

MEIER, J. C.; GALEANO, C.; KATSOUNAROS, I.; TOPALOV, A. A.; KOSTKA, A.; SCHÜTH, F.; MAYRHOFER, K. J. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start–stop conditions. [S.I.]: **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 832-843, 2012.

MOHAN, Ram. Green bismuth. **Nature chemistry**, v. 2, n. 4, p. 336-336, 2010.

MONYONCHO, E. A.; WOO T. K; BARANOVA, E. A. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells, [S.I.]: **In Electrochemistry**: Volume 15, pp. 1, 2018.

MORTIMER, R. J. Spectroelectrochemistry, Methods and Instrumentation. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Third Edition, **Elsevier**.UK. 2017.

NANDENHA, Júlio. **Estudo da oxidação eletroquímica do ácido fórmico utilizando eletrocatalisadores Pd/C-Sb₂O₅. SnO₂, PdAu/C-Sb₂O₅. SnO₂, PdIr/C-Sb₂O₅. SnO₂ e PdAuIr/C-Sb₂O₅. SnO₂ preparados via redução por borohidreto de sódio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NAUMOV, A. V. World market of bismuth: A review. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, [S.I.]: 48(1), 10-16. 2007.

NEHA, N., KOUAMÉ, B. S. R., RAFAÏDEEN, T., BARANTON, S., & COUTANCEAU, C. Remarkably Efficient Carbon-Supported Nanostructured Platinum-Bismuth Catalysts for the Selective Electrooxidation of Glucose and Methyl-Glucoside. [S.I.]: **Electrocatalysis**, p. 1-14, 2020.

NETO, A. O.; TUSI, M. M.; DE OLIVEIRA POLANCO, N. S.; DA SILVA, S. G.; DOS SANTOS, M. C.; SPINACE, E.V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. [S.I.]: **International journal of hydrogen energy**, v.36, n. 17, p. 10522-10526, 2011.

NIEMANTSVERDIET, J. W. Catalyst characterization with spectroscopic techniques. [S.I.]: **Elsevier**, 1999.

NING, X.; ZHOU, X.; LUO, J.; MA, L.; XU, X.; ZHAN, L. Effects of the Synthesis Method and Promoter Content on Bismuth-Modified Platinum Catalysts in the Electro-oxidation of Glycerol and Formic Acid. [S.I.]: **ChemElectroChem**, v. 6, n. 6, p. 1870-1877, 2019.

OANA, M.; HOFFMANN, R.; ABRUÑA, H. D.; DISALVO, F. J. Adsorption of CO on PtBi₂ and PtBi surfaces. **Surface science**, v. 574, n. 1, p. 1-16, 2005

OJEBUOBOH, Funsho K. Bismuth—Production, properties, and applications. **JOM**, v. 44, n. 4, p. 46-49, 1992.

ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: a review. [S.I.]: **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 15, p. 10142-10157, 2017.

ORNELLAS, A. J. **A energia dos tempos antigos aos dias atuais**. Universidade Federal de Alagoas. Maceió: EDUFAL, 2006.

OWUSU, P. A.; ASUMADU-SARKODIE, S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. [S.I.]: **Cogent Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1167990, 2016.

OZKAYA, D. FINAL ANALYSIS. [S.I.]: **Platinum Metals Review**, v. 52, n. 1, p. 61-62, 2008.

PALMA, L. M.; ALMEIDA, T. S.; ANDRADE, ADALGISA R. Development of plurimetallic electrocatalysts prepared by decomposition of polymeric precursors for EtOH/O₂ fuel cell. [S.I.]: **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 555-564, 2012

PARREIRA, L. S.; DA SILVA, J. C. M.; D'VILLA-SILVA, M.; SIMÕES, F. C.; GARCIA, S.; GAUBEUR, I.; LIUTHEVICIENE, M.A.C.; LEITE, E.R; SANTOS M. C. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. **Electrochimica Acta**, v. 96, p. 243-252, 2013.

PEREIRA, C.V. **Oxidação do etanol por eletrocatalisador a base de platina e estanho (PtSn/C-ITO) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio**. 2018. 63p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

PETRUZELLA, F. **Eletrotécnica I**: série tekne. bookman editora, p. 331, 2014.

PETTERSSON, L. G. M.; NILSSON, A. A molecular perspective on the d-band model: synergy between experiment and theory. [S.l.]: **Topics in catalysis**, v. 57, n. 1-4, p. 2-13, 2014.

PHILLIPS S. (Ed.). **Japan Is Betting Big On The Future Of Hydrogen Cars**. 2019. Disponível em: <<https://www.npr.org/2019/03/18/700877189/japan-is-betting-big-on-the-future-of-hydrogen-cars>>. Acesso em: 26 fev. 20.

PIASENTIN, R. M. **Estudo da eletro-oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores PtPd/C+ ATO e PtPdSn/C+ ATO preparados via redução por borohidreto de sódio**. 2013. 57-73p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

POLLET, B. G.; KOCHA, S. S.; STAFFELL, L. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. [S.l.]: **Current Opinion in Electrochemistry**, 2019.

POTTMAIER, D., MELO, C. R., SARTOR, M. N., KUESTER, S., AMADIO, T. M., FERNANDES, C. A. H., ALARCON, O. E. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 678-691, 2013.

PU, H. Polymers for PEM fuel cells. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells. [S.l.]: John Wiley & Sons. 293–359. 2014.

PUTHIYAPURA, V. K.; LIN, W. F.; RUSSELL, A. E.; BRETT, D. J.; HARDACRE, C. Effect of mass transport on the electrochemical oxidation of alcohols over electrodeposited film and carbon-supported Pt electrodes. [S.l.]: **Topics in catalysis**, v. 61, n. 3-4, p. 240-253, 2018.

QUEIROZ, A. C. **Oxidação eletroquímica de etanol em temperatura ambiente e intermediária: estudo quantitativo das vias reacionais por espectrometria de massas on-line**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RAMÍREZ, S. C.; PAZ, R. R. Hydroxide Transport in Anion-Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells. [S.l.]: **New Trends in Ion Exchange Studies**, p. 51, 2018.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. [S.l.]: **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-23, 2003. RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. [S.l.]: **Catalysis Today**, v. 68, n. 4, p. 263-381, 2001.

RIVARD, Etienne; TRUDEAU, Michel; ZAGHIB, Karim. Hydrogen storage for mobility: a review. **Materials**, v. 12, n. 12, p. 1973, 2019.

SADIKI, A.; VO, P.; HU, S.; COPENHAVER T. S.; SCUDIERO S. L.; HA, S.; HAAN, J. L. Increased electrochemical oxidation rate of alcohols in alkaline media on palladium surfaces electrochemically modified by antimony, lead, and tin. [S.l.]: **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 302, 2014.

SADLER, P. J.; LI, H.; SUN, H. Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth. [S.l.]: **Coordination chemistry reviews**, 185, 689-709. 1999.

SAHU, O. P.; BASU, S. Direct Alcohol Alkaline Fuel Cell as Future Prospectus. **Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)**, v. 1, n. 1, p. 43-52, 2014.

SAIPANYA, S.; LAPANANTNOPPAKHUN, S.; SARAKONSRI, T. Electrochemical deposition of platinum and palladium on gold nanoparticles loaded carbon nanotube support for oxidation reactions in fuel cell. [S.l.]: **Journal of Chemistry**, v. 2014, 2014.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. [S.l.]: **Eclética Química**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 77-85, 2003.

SÁNCHEZ-MONREAL, Juan; VERA, Marcos; GARCÍA-SALABERRI, Pablo A. Fundamentals of electrochemistry with application to direct alcohol fuel cell modeling. In: Proton exchange membrane fuel cell, **Intech**, Rijeka. p. 121-154. 2018.

SANTOS, F. A. C. M. D.; SANTOS, F. M. S. M. D. **Células de combustível**. Millenium, Portugal, p. 146 - 156, 2004. Disponível em: < <http://repositorio.ipv.pt/handle/10400.19/589>>. Acesso em 19 de nov. 2018.

SANTOS, S. S.; OLIVEIRA, L. G.; MENDES, C. U. S. Pedidos de Patentes de Tecnologias Relativas a Células a Combustível: Cenário Brasileiro. **INPI**. Rio de Janeiro, 2009.

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. **Synergia**: COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

SCHULTE, R. F. Platinum-group metals. **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, p. 124-125, Jan. 2020.

SCHUMM, B. **Fuel cell**. 2020. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/fuel-cell>. Acesso em: 01 jul. 2020.

SCOTT, J. H. Fuel Cell Development for NASA's Human Exploration Program: Benchmarking With "The Hydrogen Economy". [S.l.]: **Journal of fuel cell science and technology**, v. 6, n. 2, 2009.

SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. (Ed.). Carbon materials for catalysis. [S.l.]: **John Wiley & Sons**, 2009.

SHAN, S.; WU, J.; KANG, N.; CRONK, H.; ZHAO, Y.; ZHAO, W.; ZHONG, C. J. Nanoscale alloying in electrocatalysts. [S.l.]: **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1465-1478, 2015.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. [S.l.]: **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.

SHUKLA, A. K.; NEERGAT, M.; BERA, P.; JAYARAM, V.; HEGDE, M. S. An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells. [S.l.]: **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 504, n. 1, p. 111-119, 2001.

SHUKLA, A. K.; JACKSON, C. L.; SCOTT, K. The promise of fuel cell-based automobiles. [S.l.]: **Bulletin of Materials Science**, v. 26, n. 2, p. 207-214, 2003.

SILVA, D. F.; GERALDES, A. N.; PINO, E. S.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA N. A.; LINARDI, M. **ETHANOL ELECTRO-OXIDATION IN ALKALINE MEDIUM USING Pd/C AND PdRh/C ELECTROCATALYSTS PREPARED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION**. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, Recife, Pe, Brasil. Associação Brasileira de Energia Nuclear - ABEN, 2013. p.1 - 3. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/17356/19448.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

SILVA, P. P.; GUERRA, W. Platina. *Química Nova na Escola*. [S.l.]: v. 32, n. 2, p. 128-129, 2010.

SILVA, P. P.; GUERRA, W. Paládio. *Química Nova na Escola*. [S.l.]: v. 33, n.1, p. 65-66, 2011.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Influence of bismuth on the structure and activity of Pt and Pd nanocatalysts for the direct electrooxidation of NaBH₄. [S.l.]: *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 1, p. 580-591, 2010.

SINISALO, P.; LUNDSTRÖM, M. Refining Approaches in the Platinum Group Metal Processing Value Chain: A Review. [S.l.]: *Metals*, 8.4: 203, 2018.

SKOOG D.A.; WEST D.M.; HOLLER F.J.; CROUCH S.R. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA, 8ª ed. SÃO PAULO: *Cengage Learning*, 2006.

SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas - a técnica de DEMS. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n.3, p. 384 - 391, Junho 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000300016&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 04 Mar. 2020.

SOUZA, R.F.B. *Oxidação eletroquímica do etanol utilizando-se eletrocatalisadores de Pt, Sn e Ce suportados em carbon: materiais binários e terciários*. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do ABC, Santo André.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, [S.l.]: v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and sustainable energy reviews*. [S.l.]: v. 6, n. 5, p. 433-455, 2002.

SUHAILA, A; KAMARUDIN, S.K.. Comparison of Modeling Approaches in Direct Ethanol Fuel Cells. *Aust. J. Basic & Appl. Sci.*, v.8, n.4, p.380-386, 2014.

TARDIO, S.; CUMPSON, P. J. Estimativa prática de energias de ligação XPS usando software de química quântica amplamente disponível. **Surface and Interface Analysis**. [S.l.]: 50 : p. 5 - 12. 2018.

TENG, X. **Anodic catalyst design for the ethanol oxidation fuel cell reactions. Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments**, Formatex Research Center, [S.l.]: p. 473-484, 2013.

THERMO SCIENTIFIC (org.). **Platinum**: transition metal. Thermo Scientific. 2013a. Disponível em: <https://xpssimplified.com/elements/platinum.php>. Acesso em: 15 ago. 2020.

THERMO SCIENTIFIC (org.). **Bismuth**: Other Metal. Thermo Scientific. 2013b. Disponível em: <https://xpssimplified.com/elements/bismuth.php>. Acesso em: 15 ago. 2020.

THERMO SCIENTIFIC (org.). **Palladium**: Transition Metal. Thermo Scientific. 2013c. Disponível em: <https://xpssimplified.com/elements/palladium.php>. Acesso em: 15 ago. 2020.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiologia. Porto Alegre: **Artmed**, 12. ed. 2016.

TRIPKOVIĆ, A. V.; POPOVIĆ, K. D.; LOVIĆ, J. D. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. [S.l.]: **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 20-21, p. 3163-3173, 2001.

TUSI, M. M.; POLANCO, N. S.; DA SILVA, S. G.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O. The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. [S.l.]: **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 2, p. 143-146, 2011.

UNITED NATIONS. **Economic and Social Council**: progress towards the sustainable development goals report of the secretary-general. Progress towards the Sustainable Development Goals Report of the Secretary-General. 2020. Disponível em: <https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/goal-07/>. Acesso em: 10 dez. 2020.

VARCOE, J. R.; SLADE, R. C.T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. [S.l.]: **Fuel Cells**, v. 5, n. 2, p. 187-200, 2005.

VARGAS, R. A., CHIBA, R., FRANCO, E. G., SEO, E. S. **Hidrogênio: o vetor energético do futuro**. São Paulo: Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. 2006. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15435.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2020.

VAZZOLER, A. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido: Volume I. Cinética heterogênea e fenômenos de transferência**. Alex Vazzoler, Vitória, 1. ed. p. 336. 2019.

VERNE, J. **The Mysterious Island** (1874). The Floating Press, p.483. 2010.

VIDAL, Maria de Fátima. Produção e mercado de etanol. 2020. p. 1-8. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/documents/80223/6888601/2020_CDS_121.pdf/9ab6ae84-a1f1-2fa5-0c0f-837553f9879f>. Acesso em: 20 nov. 2020.

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

WANG, C.; WANG, G.; VAN DER VLIET, D.; CHANG, K. C.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. Monodisperse Pt₃Co nanoparticles as electrocatalyst: the effects of particle size and pretreatment on electrocatalytic reduction of oxygen. [S.l.]: **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 26, p. 6933-6939, 2010.

WANG, S.; JIANG, S. P. Prospects of fuel cell technologies. [S.l.]: **National Science Review**, v. 4, n. 2, p. 163-166, 2017.

WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt-and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. [S.l.]: **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, 2015.

WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHART, P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 261, n. 2, p. 375-387, 1989.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. [S.l.]: **Wiley Online Library**, p. 178, 2003.

WEI, L.; JIANG, J. Y.; TIAN, N.; ZHOU, Z. Y.; SUN, S. G. Electrocatalyst Preparation by Electrodeposition. **Elsevier**, p. 508-520, 2017.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. [S.l.]: **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538-546, 1999.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICO, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. [S.l.]: **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

WENKIN, M; RUIZ, P.; DELMON, B.; DEVILLERS, M. The role of bismuth as promoter in Pd–Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate. [S.l.]: **Journal of Molecular Catalysis**. A, v. 180, p. 141- 159, 2002.

WILDE, G. (Ed.). Nanostructured materials. Volume 1, 1º Edição; **Elsevier**, 2009.

WOODWARD, B. Palladium in temporary and permanently implantable medical devices. [S.l.]: **Platinum Metals Review**, v. 56, n. 3, p. 213-217, 2012.

WWF BRASIL. **ACESSO À ENERGIA COM FONTES RENOVÁVEIS EM REGIÕES REMOTAS NO BRASIL: 2020 LIÇÕES APRENDIDAS E RECOMEND AÇÕES**. 2020. Disponível em: https://wwfbr.awsassets.panda.org/downloads/21abr20_avalicao_de_impactos_pt_1.pdf. Acesso em: 10 dez. 2020

XIE, S. W.; CHEN, S.; LIU, Z. Q.; XU, C. W. Comparison of alcohol electrooxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium. [S.l.]: **Int. Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 882-888, 2011.

XIONG, Z.; LI, S.; XU, H.; ZHANG K.; YAN, B.; DU, Y. Newly Designed Ternary Metallic PtPdBi Hollow Catalyst with High Performance for Methanol and Ethanol Oxidation. [S.l.]: **Catalysts**, v. 7, n. 7, p. 208, 2017.

XU, C.; KANG S.P.; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. [S.l.]: **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 527-531, 2007.

XU, Z.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; LU, Q.; WANG, Y.; SU, D. Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. [S.I.]: **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111, p. 264-270, 2012.

YARLAGADDA, V.; CARPENTER, M. K.; MOYLAN, T. E.; KUKREJA, R. S., KOESTNER, R., GU, W.; KONGKANAND, A. Boosting fuel cell performance with accessible carbon mesopores. [S.I.]: **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 3, p. 618-621, 2018.

YOVANOVICH, M. **Oxidação eletroquímica do ácido fórmico em eletrólito ácido e básico utilizando eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida**. 2016. 13-56p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. [S.I.]: **Energies**, v. 3, n. 8, p. 1499-1528, 2010.

YU, X.; PICKUP, P. G. Carbon supported PtBi catalysts for direct formic acid fuel cells. [S.I.]: **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 11, p. 4037-4043, 2011.

ZHANG J.; LIU H. Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications. [S.I.]: **John Wiley & Sons**, 2009.

ZHANG, G.R.; WU, J.; XU, B.Q. Syntheses of sub-30 nm Au@ Pd concave nanocubes and Pt-on-(Au@ Pd) trimetallic nanostructures as highly efficient catalysts for ethanol oxidation. [S.I.]: **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 39, p. 20839-20847, 2012

ZHANG, L.; WANG, H.; LI, X.; XIA, F.; LIU, Y.; XU, X.; GAO J.; XING, F. One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol. [S.I.]: **Electrochimica Acta**, v. 172, p. 42-51, 2015.

ZHANG, X. T.; ZHOU, L. N.; SHEN, Y. Y.; LIU, H. T.; LI, Y. J. Superior electrocatalytic activity of ultrathin PtPdBi nanowires towards ethanol electrooxidation. [S.I.]: **RSC Advances**, v. 6, n. 63, p. 58336-58342, 2016.

ZHAO, T. S.; LIANG, Z. X.; XU, J. B. FUEL CELLS – DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS | Overview. [S.I.]: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, 362–369, 2009.

ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; SHEN, S. Y. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. [S.I.]: **Frontiers of Energy and Power Engineering in China**, v. 4, n. 4, p. 443-458, 2010.

ZHAO, T. S.; LIANG A.N. An alkaline direct ethanol fuel cell with a cation exchange membrane. [S.I.]: **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2213-2217, 2011.

ZIENTEK, M. L.; LOFERSKI, P. J.; PARKS, H. L.; SCHULTE, R. F.; SEAL II, R. R. [S.I.]: Platinum-group elements. **US Geological Survey**, 2017.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária
CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de
Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e
administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**