



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA
RECURSOS AMAZÔNICOS – PPGCTRA

EVERTON MARTINS DA SILVA

Nanopartículas de platina com carvão ativado para eletro-oxidação de etanol

Itacoatiara – AM

Agosto de 2024



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



EVERTON MARTINS DA SILVA

Nanopartículas de platina com carvão ativado para eletro-oxidação do etanol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas como requisito para a obtenção da Titulação de Mestre em Recursos Amazônicos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Coorientador: Prof. Dr. Elson Almeida de Souza

Itacoatiara – AM

Agosto de 2024



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586n Silva, Everton Martins da
Nanopartículas de platina com carvão ativado para eletro-
oxidação do etanol / Everton Martins da Silva . 2024
58 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia
Coorientador: Elson Almeida de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Células combustíveis. 2. Eletrocatalisadores. 3. Voltametria
cíclica. 4. Cronoamperometria. I. Maia, Paulo José de Sousa. II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título



EVERTON MARTINS DA SILVA

Nanopartículas de platina com carvão ativado para eletro-oxidação do etanol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado em 16.08.24

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br PAULO JOSE DE SOUSA MAIA
Data: 16/08/2024 16:20:06-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Paulo José de Sousa Maia (Presidente/Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE WILMO DA CRUZ JUNIOR
Data: 19/08/2024 08:28:40-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. José Wilmo da Cruz Junior (Membro externo)

Dra. Leticia Oliveira Laier (Membro externo)



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar força, sabedoria e coragem para concluir esse projeto, por sempre me guiar no caminho do bem e colher bons frutos, agradeço por me fazer superar os desafios e momentos de dificuldades e a me ajudar em todos esses momentos a tirar boas lições para a vida.

Agradeço aos meus pais Eraldo Bezerra da Silva e Marcenila dos Santos Martins da Silva e minha namorada Alana Medeiros de Souza que sempre me incentivaram a estudar, a obter o conhecimento, a andar no caminho do bem, a nunca desistir, sempre continuar nos estudos mesmos com todas as dificuldades, por sempre me dar forças e serem meu alicerce na vida.

Agradeço aos professores Paulo José de Sousa Maia e Elson Almeida de Souza por me orientarem, pela paciência e compreensão, os conselhos, os ensinamentos ao longo desse mestrado e agradeço também a oportunidade que me deram em trabalhar juntamente com eles nesse projeto, a vocês meu muito obrigado.

Agradeço a minha amiga Julianna Ferreira Cruz, por sempre me ajudar e me guiar no laboratório de química, desde o começo da minha jornada de mestrado ela está comigo no laboratório, me orientando, me ensinando, tirando minhas dúvidas às vezes, me ajudando em aquilo que preciso no laboratório, meu muito obrigado a você minha amiga. Agradeço também ao meu amigo Jardel Ramos da Encarnação por estar sempre me ajudando nos experimentos, tirando dúvidas, me ensinando também quando necessito, obrigado meu amigo, agradeço a minha amiga Cynthia Andrade França Barroso, em que esta minha amiga me ajudou muito quando precisei fora do laboratório, sempre estava disposta a me ajudar e continua me ajudando em algo que preciso, meu obrigado minha amiga, agradeço a minha amiga Maria Aparecida Viana Pinheiro e meu amigo Jean Araújo Hauradou por me ensinar a como lidar com os equipamentos e experimento no laboratório de química, por me dar apoio sempre que precisei, meu obrigado a vocês, agradeço aos meus amigos Márcio Laranjeira Anselmo, Joel dos Santos Batista, Jucilane Braga por sempre me ajudar no laboratório e me dar conselhos, obrigado meus amigos pela amizade de vocês, e por fim agradeço a minha amiga Ívina Thayná Miranda Trindade, por estar desde o início do mestrado comigo, pela a troca de



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



conhecimento nas disciplinas, pelo os trabalhos juntos, pelo os conselhos, pela a amizade, obrigado minha amiga, eu agradeço de coração a todos vocês que contribuíram no meu trabalho e na minha vida.

Agradeço ao PPGCRTA por essa oportunidade de fazer mestrado, a UFAM/ICET por ter um laboratório de química onde eu pudesse fazer meus experimentos, agradeço também a CAPES pelo financiamento da pesquisa, agradeço a todo o grupo de pesquisa onde trabalhamos juntos e temos uma amizade e agradeço a todos que contribuíram direta e indiretamente com este trabalho. Meu muito obrigado.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma célula combustível	19
Figura 2: Metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método MAF	30
Figura 3: Preparação do eletrodo modificado.....	31
Figura 4: Difratoograma de raios X do carvão ativado puro (AC) e das amostras de PtSn/AC e Pt/AC sintetizados pelo método MAF.	34
Figura 5: Micrografias das amostras de Pt/CA (a-b) e das amostras PtSn/CA (c-d).	35
Figura 6: Espectro de EDS para as amostras de Pt/CA (a) e (b) PtSn/CA	36
Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido, H ₂ SO ₄ 0,5 mol. L ⁻¹ a velocidade de 50 mV. s ⁻¹	37
Figura 8. Voltametria cíclica de Pt/CA (A) e PtSn/CA (C) nas velocidades (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25 V s ⁻¹). 25 ciclos consecutivos para Pt/AC (B) e PtSn/AC (D) na velocidade de 0.025 V s ⁻¹ . Dados gerais: pH 0.3 e T = 25 °C	38
Figura 9: Voltamograma cíclico de <i>stripping</i> de CO: (A) Pt/CA e (B) PtSn/CA. (1) 1º ciclo e (2) 2º ciclo.	40
Figura 10: Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores (A) Pt/AC e (B) PtSn/AC nas velocidades de varredura de 10 mV s ⁻¹ em pH 0.3 e concentração de etanol de 1.0 mol L ⁻¹	41
Figura 11: Processo de oxidação do etanol.....	42
Figura 12: 25 voltamogramas consecutivos registrados para Pt/CA (a,b) e PtSn/CA (c,d). Velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ ; pH 0.3, concentração de etanol 1.0 mol L ⁻¹ e T = 25 °C	43
Figura 13: Voltamograma cíclico na velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ para (a) Pt/AC e (d) PtSn/AC; densidade de corrente de pico anódico de (b) Pt/AC e (e) PtSn/AC; Cronoamperometria a 0.6V para (e) Pt/AC e (f) PtSn/AC. Concentrações de etanol (0.01 mol L ⁻¹ ; 0.05 mol L ⁻¹ ; 0.1 mol L ⁻¹ ; 0.5 mol L ⁻¹ e 1.0 mol L ⁻¹), pH 0.3 e T = 25 °C.	44



LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Densidade de corrente no tempo de 1800 s para Pt/CA e PtSn/CA extraídos da cronoamperometria.....	46
---	----



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



SIGLAS

DAFC: Célula a combustível de álcool direto

DMFC: Célula a combustível de metanol direto

DEFC: Célula a combustível de etanol direto

CaC: Células a combustível

Pt: Platina

Sn: Estanho

CA: Carvão ativado

MAF: Método do ácido fórmico

ROE: Reações de oxidação de etanol



RESUMO

As células a combustível (CaCs) têm ganhado destaque nos últimos anos devido à sua capacidade de gerar energia limpa, ajudando a mitigar problemas relacionados ao esgotamento dos combustíveis fósseis e à degradação ambiental enfrentada pela sociedade, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados, que são nocivos à saúde humana e responsáveis pela chuva ácida e o efeito estufa. Dentro deste contexto, as células a combustível do tipo DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*), que utilizam etanol diretamente como combustível, têm atraído um interesse crescente, pois a tecnologia envolvida apresenta vantagens significativas em relação às fontes de energia atualmente utilizadas. O etanol, além de ser uma fonte de energia renovável, pode ser produzido a partir de biomassa, tornando-se uma alternativa sustentável para a produção de energia. As DEFCs não apenas reduzem as emissões de poluentes, mas também possuem maior eficiência energética e são capazes de operar a temperaturas mais baixas em comparação com outros tipos de células a combustível. Essas características tornam as DEFCs uma solução promissora para o futuro da geração de energia limpa e sustentável. O presente trabalho estudou a síntese e caracterização das propriedades dos eletrocatalisadores à base de platina (Pt) adsorvidos em carvão ativado de tucumã (CA), especificamente Pt/CA e PtSn/CA, utilizando o método ácido fórmico (MAF), onde foram realizadas análises eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria) para avaliar os perfis e determinar qual dos eletrocatalisadores apresentou melhor desempenho. Na voltametria cíclica, os voltamogramas indicaram que o eletrocatalisador PtSn/CA teve um desempenho superior ao Pt/CA. No PtSn/CA, a platina (Pt) desempenhou um papel crucial na adsorção dissociativa do etanol e de seus intermediários, enquanto o estanho (Sn) contribuiu para a formação de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos. Este comportamento foi confirmado pelos testes de cronoamperometria, onde os testes realizados demonstraram que ambos os eletrocatalisadores à base de Pt foram eficazes para a eletro-oxidação do etanol.

Palavras-chave: Células combustíveis; Eletrocatalisadores; Voltametria cíclica; Cronoamperometria.



ABSTRACT

Fuel cells have gained prominence in recent years due to their ability to generate clean energy, helping to mitigate problems related to the depletion of fossil fuels and the environmental degradation faced by society, such as CO₂, CO, NO_x, SO_x, hydrocarbons and particulates, which are harmful to human health and responsible for acid rain and the greenhouse effect. Within this context, fuel cells of the DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) type, which use ethanol directly as fuel, have attracted growing interest, as the technology involved has significant advantages over the energy sources currently used. As well as being a renewable energy source, ethanol can be produced from biomass, making it a sustainable alternative for energy production. DEFCs not only reduce pollutant emissions, but also have greater energy efficiency and are able to operate at lower temperatures compared to other types of fuel cells. These characteristics make DEFCs a promising solution for the future of clean and sustainable energy generation. The present work studied the synthesis and characterization of the properties of platinum-based electrocatalysts (Pt) adsorbed on tucumã activated carbon (AC), specifically Pt/CA and PtSn/CA, using the formic acid method (MAF), where electrochemical analyses (cyclic voltammetry and chronoamperometry) were carried out to evaluate the profiles and determine which of the electrocatalysts performed best. In cyclic voltammetry, the voltammograms indicated that the PtSn/CA electrocatalyst outperformed the Pt/CA one. In PtSn/CA, platinum (Pt) played a crucial role in the dissociative adsorption of ethanol and its intermediates, while tin (Sn) contributed to the formation of oxygenated species at lower potentials. This behavior was confirmed by the chronoamperometry tests, where the tests carried out showed that both Pt-based electrocatalysts were effective for the electro-oxidation of ethanol.

Keywords: Fuel cells; Electrocatalysts; Cyclic voltammetry; Chronoamperometry.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
SIGLAS	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 História da Célula a combustível (CaC)	17
2.2 Células a combustível (CaC)	18
2.3 Etanol como alternativa de combustível e sua problemática	20
2.4 Eletrocatalisadores metálicos.....	22
2.5 Carvão Ativo.....	23
2.6 Tucumã (<i>Astrocaryum aculeatum Meyer</i>)	24
2.7 Utilização da Pt e Sn como catalisadores	25
2.8 Método Ácido Fórmico (MAF)	26
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo Geral.....	28
3.2 Objetivos específicos	28
4 METODOLOGIA	29
4.1 Síntese do Carvão Ativo (CA)	29
4.2 Grupos funcionais de superfície.....	29
4.3 Síntese dos catalisadores.....	30
4.4 Preparação do eletrodo modificado	30
4.5 Medidas Eletroquímicas	31
4.6 Caracterização física dos eletrocatalisadores.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 Caracterização dos grupos superficiais CA	33
5.2 Caracterização dos eletrocatalisadores Pt/CA e PtSn/CA	33
5.2.1 Difração de raios X (DRX).....	33
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
5.3 Caracterização Eletroquímica	36
5.3.1 Perfil eletroquímico do ouro (Au)	36



5.4	Experimentos eletroquímicos na ausência de etanol	37
5.5	Determinação da área eletroquimicamente ativa	39
5.6	Experimentos eletrocatalíticos da oxidação de etanol	41
5.6.1	Efeito da concentração de etanol	44
6	CONCLUSÃO	47
7	REFERÊNCIAS	49



1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea enfrenta desafios significativos devido a vários fatores, incluindo o esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente.

Esses problemas estão interligados, uma vez que uma das principais fontes de poluição ambiental resulta do uso indiscriminado de combustíveis fósseis na geração de energia. Além de serem não renováveis, esses combustíveis emitem quantidades consideráveis de poluentes, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e partículas, prejudiciais à saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis, como o efeito estufa e a chuva ácida (Gonzalez, 2000; Coutinho, 2017).

Diante desse desafio, uma solução em ascensão são as células a combustível (CaCs), que produzem energia de maneira sustentável. Essa busca por tecnologias que explorem fontes alternativas de energia impulsiona o desenvolvimento das células de combustível com alimentação direta de álcool (DAFCs – *Direct Alcohol Fuel Cell*), utilizando o álcool como combustível líquido.

Essas células oferecem alta densidade energética, e a escolha do álcool (que pode ser o etanol ou metanol) como combustível traz benefícios significativos em termos de armazenamento, manuseio e distribuição, pois o etanol/metanol permanece no estado líquido em condições ambientes de temperatura e pressão (Sales, 2018; Demirci, 2017).

Na CaC, o álcool é alimentado diretamente sem passar por qualquer modificação química prévia, sendo oxidado no ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo. Essa característica evita problemas associados à produção, purificação e armazenamento de hidrogênio (Lang *et al.*, 2001).

Os catalisadores que contêm platina (Pt) são considerados altamente promissores para aplicação em CaC de etanol direto, porém esses catalisadores que contêm somente platina nas reações de oxidação de etanol (ROE), tem uma cinética lenta, devido ao alto custo e o envenenamento por intermediários como o CO_{ads}, que limitam sua aplicação nas células combustíveis (Amorim & Parreira, 2017; Lyu *et al.*, 2020).



Surge, então, a utilização de catalisadores mistos, formados pela combinação de ligas metálicas contendo Pt e um segundo metal, como é o caso do catalisador platina-estanho (PtSn). Com a utilização desses metais secundários associados aos catalisadores de platina, a susceptibilidade dos sítios da platina ao intermediário CO é diminuída, pois esse segundo metal pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, no qual estas espécies oxidam o CO a CO₂ através do mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico (Granja, 2013).

Esses catalisadores de Pt além de se ter a utilização de um segundo metal, também são combinados com carvão ativado para que assim formem compósitos que apresentam melhores propriedades elétricas, quando comparados com seus precursores individualmente (Osgood *et al.*, 2016).

Para essa combinação, vários métodos são utilizados na preparação de catalisadores metálicos suportados em carbono de alta área superficial (carvão ativado), alguns trabalhos vêm descrevendo a metodologia dessas sínteses, como por exemplo: o método do ácido fórmico e ácido cítrico (Spinacé *et al.*, 2004; Neto *et al.*, 2010), método da deposição espontânea (Macdonald *et al.*, 2008; Tsiouvaras *et al.*, 2010), método da decomposição dos precursores moleculares (Tayal, 2011), método da decomposição dos precursores poliméricos (ou método de Pechini) (Cunha *et al.*, 2011; Purgato *et al.*, 2009; Almeida *et al.*, 2012), método de redução via borohidreto (Braandalise *et al.*, 2010), método por redução por álcool (Carmo *et al.*, 2011) entre outros. Cada método com seu grau de controle da distribuição, composição e do tamanho das nanopartículas produzidas (Salgado & Gonzalez, 2003).

Com isso, o carvão ativado é um material poroso à base de carbono, de origem animal, vegetal ou mineral (Calvete, 2011). Sua utilização pode ser na forma granulada ou em pó, não apresenta características sensoriais como cheiro e sabor e é praticamente insolúvel em qualquer tipo de solvente, sendo ele orgânico ou inorgânico.

Entretanto, uma das características mais importantes do CA é o elevado número de poros, que formam uma área interna de tamanho considerável, lhe conferindo grande capacidade de adsorção de substâncias orgânicas e inorgânicas (Harland, 1994).

O carvão ativado pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos como madeira, endocarpo de coco, endocarpo de nozes, sementes, polímeros sintéticos



e outros. É um material carbonáceo com boa superfície específica, poroso e que proporciona uma área superficial interna, tem características como forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície (Rocha, 2006).

Todos os parâmetros do carvão ativado podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de absorção - tanto em fase líquida quanto gasosa (Rocha, 2006). Com isso, sua utilização é de grande valia em nanotecnologia, através da produção de nanopartículas, mas especificamente em eletrocatalisadores.

Tendo em vista isso, a área da nanotecnologia dos nanomateriais é de grande importância, pois está fortemente ligado às propriedades únicas das nanopartículas, que se situam entre as moléculas e os sólidos. Essa posição intermediária permite a manipulação e controle de características dos materiais, incluindo morfologia, presença de defeitos, tamanho e coordenação de átomos superficiais. Essa capacidade de ajuste abre portas para a exploração de funcionalidades anteriormente inacessíveis (Fini, 2022).

Com isso, as propriedades únicas das nanopartículas metálicas as distinguem dos materiais em escala macroscópica, tornando-as elementos relevantes para diversas aplicações, especialmente em sensores, como os ópticos e eletroquímicos, eletrocatalise, e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Entre os metais frequentemente utilizados, destacam-se o ouro e a platina (Ferreira, 2011).

O objetivo desse trabalho é obter os catalisadores de Pt e PtSn a partir método ácido fórmico (MAF) de preparação, suportados assim em carbono de alta área superficial (carvão ativado - CA), no qual esse carvão ativado é da semente do tucumã, em que esse carvão comparado ao comercial, se tem um custo menor. E por fim, fazendo uma relação entre os desempenhos catalíticos dos eletrocatalisadores de Pt/CA e PtSn/CA frente à eletro-oxidação de etanol.



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 História da Célula a combustível (CaC)

As células a combustível se têm o conhecimento da ciência há mais de 150 anos, apesar que tenham sido consideradas uma grande curiosidade do século XIX, elas foram alvos de intensas pesquisas principalmente durante a Segunda Guerra Mundial (NETO, 2024).

A primeira célula a combustível foi construída em 1801 por Humphrey Davy, que realizou estudos em eletroquímica usando carbono e ácido nítrico. Porém o advogado e cientista inglês, William Grove (1811–1896), que foi considerado o precursor das células a combustível. A “Célula de Grove”, como era chamada, usava um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco para gerar uma corrente de 12 amperes e uma tensão de 1.8 volts (Neto, 2024).

Após Grove ter evidenciado os princípios deste conversor eletroquímico de energia, a CaC, então foi desenvolvido, entre 1860 e 1890, o motor de combustão interna.

Em 1894, o químico alemão Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), com base nos desenvolvimentos, ao nível da termodinâmica, de Carnot, Thomson e Clausius, explica que os motores de combustão interna deveriam ser substituídos por conversores eletroquímicos devido a não terem as limitações do ciclo de Carnot e, por isso, não serem susceptíveis de uma perda de eficiência intrínseca. (Bockris & Reddy, 1973).

Portanto, ele apontou as diferenças fundamentais entre o motor de combustão interna e o conversor eletroquímico

Apesar da conversão energética eletroquímica se revelar intrinsecamente mais eficiente, só passados mais de cem anos após o trabalho de Grove é que foi enfatizado o desenvolvimento dos conversores eletroquímicos.



2.2 Células a combustível (CaC)

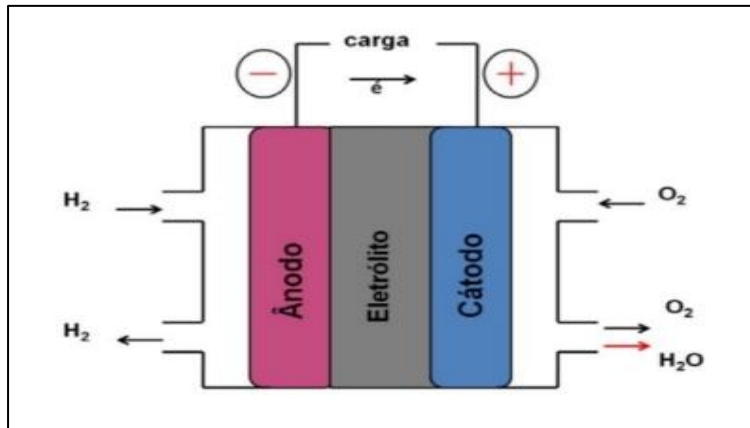
Atualmente, uma das alternativas mais promissoras para a geração de energia elétrica em sistemas estacionários, portáteis e móveis, como veículos, são as Células a Combustível (CaCs). Esses dispositivos convertem energia química de um combustível em energia elétrica e calor por meio da reação de oxidação do combustível no ânodo e redução do oxigênio no cátodo. As CaCs são consideradas uma possibilidade para substituir as baterias convencionais (S. Gentil *et al.*, 2019).

As Células a Combustível Diretas de Etanol (do inglês *Direct Ethanol Fuel Cells* - DEFC) e de Metanol (do inglês *Direct Methanol Fuel Cells* - DMFC) têm despertado crescente interesse nos últimos anos devido à tecnologia envolvida e às vantagens apresentadas em relação às formas tradicionais de geração de energia (Ferreira *et al.*, 2010; Fiuza *et al.*, 2012).

Existem desafios relacionados à oxidação desses álcoois, como a formação de intermediários durante a oxidação, incluindo ácido acético, acetaldeído e monóxido de carbono (CO). Este último adsorve fortemente sobre o eletrodo de platina, prejudicando a oxidação completa dos álcoois a CO₂ (Ferreira *et al.*, 2010; Gonzalez, 2012).

Para a detecção desses produtos intermediários, existem técnicas para sua identificação, como: espectroscopia de infravermelho (que serve para identificar grupos funcionais específicos como carbonilas), cromatografia gasosa (que serve para identificação de compostos voláteis), espectrometria de massas (permite identificação precisa dos intermediários com base a sua massa molecular) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (útil para determinar a estrutura molecular dos intermediários). A Figura 1 apresenta um esquema de uma CaC.

Figura 1- Esquema de uma célula combustível



Fonte: BARBOSA (2022).

Existem vários tipos de CaCs, sendo a do tipo membrana de troca de prótons (PEMFC - *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*) a mais promissora para uso em veículos urbanos e como fonte estacionária. Essas células utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito. Elas consistem em um ânodo, onde o combustível é inserido e oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio do ar ambiente é reduzido (Fernandes *et al.*, 2012; Ghavidel & Easton, 2015).

O desenvolvimento da ciência e tecnologia das CaCs representa um desafio multidisciplinar. Apesar do progresso significativo nessa área, existem diversos problemas fundamentais a serem resolvidos como a necessidade da utilização de metais nobres, no caso, a platina que é um dos metais mais caros e raros no nosso planeta, também o elevado custo em comparação com as fontes de energia convencionais, e não apenas no design da CaC, mas também na escolha de materiais de eletrodo e em sua utilização (Mendonça *et al.*, 2019; Granja *et al.*, 2015).

As limitações das CaCs estão relacionadas à baixa atividade/estabilidade de eletrocatalisadores convencionais, ao envenenamento de espécies eletrocatalíticas ativas devido à forte adsorção de produtos intermediários durante a reação (como o CO durante a oxidação de álcoois), à cinética lenta das reações nos eletrodos e à complexidade do processo, resultando em uma baixa eficiência nos processos de oxidação considerados no ânodo. Além disso, a passagem de combustível através da



membrana despolariza o cátodo, diminuindo sua atividade (CHEN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013).

2.3 Etanol como alternativa de combustível e sua problemática

Uma alternativa seria utilizar combustíveis líquidos em CaCs, como metanol ou etanol, operando nas mesmas condições que as células que utilizam hidrogênio como combustível.

O etanol, por sua vez, apresenta algumas vantagens, pois o mesmo é produzido através de biomassa, em que o torna uma fonte renovável de energia, contribuindo assim para a redução de gases do efeito estufa e a dependência de combustíveis fósseis, possui também um alto conteúdo energético, além também de seu transporte e armazenamento ser mais fácil.

Com isso, o etanol como combustível pode ser mais econômico em comparação com combustíveis fósseis, então, o etanol combina eficiência energética de origem renovável e menor impacto ambiental, sendo assim uma escolha promissora para o futuro.

O etanol é um combustível que tem uma baixa toxicidade e maior densidade energética em relação ao metanol (Kamarudin *et al.*, 2013 & Hotza & Costa, 2008). Com isso, a densidade energética teórica por massa de etanol encontrada na literatura é igual a 8,1 kWh kg⁻¹ e para metanol 6,1 kWh kg⁻¹ considerando apenas dados termodinâmicos.

O mecanismo de oxidação de etanol é complexo e tem várias etapas de adsorção/dessorção até a formação dos produtos, e para uma célula a combustível que opera em baixas temperaturas, é indispensável o uso de eletrocatalisadores eficientes não só na quebra da ligação C-C, mas também na oxidação dos intermediários produzidos durante a reação (Gomes *et al.*, 2013; Zignani *et al.*, 2016).

Entretanto, ainda existem vários desafios a serem superados, especialmente em relação aos subprodutos formados durante a oxidação desses álcoois e ao processo de "crossover" do combustível de um eletrodo para o outro através da membrana polimérica, cujo material é geralmente Nafion®.



Esse processo de "*crossover*" é influenciado pelo aumento da concentração do álcool, pela temperatura de operação e pela densidade de corrente (Iwasita, 2002; Andreadis & Tsiakaras, 2006). Além de que o problema associado ao "*crossover*" resulta na geração de falsos potenciais (conhecidos como potenciais mistos) no lado do cátodo (James & Pickup, 2010; Andreadis & Tsiakaras, 2006; Kamarudin *et al.*, 2013).

O "*crossover*" nessas células a combustíveis refere-se à migração indesejada do combustível do ânodo para o cátodo através da membrana polimérica que se separa os dois eletrodos, reduzindo assim a eficiência da célula combustível, pois parte do combustível não participa reação eletroquímica desejada, causando reações secundárias diminuindo o desempenho do sistema (Ferreira *et al.*, 2010).

A célula combustível de etanol, conhecida como célula de combustível de etanol direto (DEFC), funciona por uma alimentação de uma solução de água e etanol, sem ter a necessidade de conversão em hidrogênio, pois o catalisador da célula a combustível consegue quebrar as ligações de carbono e oxidar o etanol, gerando assim, CO₂ e liberando elétrons suficientes para gerar corrente elétrica (Jacintho, 2023). As células a combustível de etanol oferecem uma alternativa promissora para a produção de energia elétrica, combinando segurança, fonte renovável e eficiência energética (Zambon, 2018).

Portanto, no Brasil, existem estudos que estão alinhados sobre a utilização do combustível etanol, devido à baixa toxicidade, por ser um combustível líquido, fácil de armazenar e transportar em relação ao hidrogênio e há no Brasil toda uma infraestrutura para sua produção, armazenamento e distribuição (Andrade & Lorenzi, 2015; Oxford Martin School, 2019).

E com isso, torna-se assim de grande interesse a aplicação desse álcool como combustível, pois, uma vez que colocado em uso evita o desequilíbrio de gás carbônico na atmosfera, considerando que a produção do etanol, principalmente no Brasil, seja feita através da fermentação da cana de açúcar (Hotza & Costa, 2008).



2.4 Eletrocatalisadores metálicos

Os eletrocatalisadores são uma categoria específica de catalisadores que operam nas superfícies do eletrodo e podem ser heterogêneos ou homogêneos. Esses catalisadores desempenham um papel crucial na facilitação da transferência de elétrons entre o eletrodo e os reagentes, além de auxiliar em transformações químicas intermediárias descritas por meias reações gerais, pois são fundamentais na eletrólise da água e as reações nas células combustíveis, onde ajudam reduzir a energia de ativação necessária para as reações, tornando os processos mais eficientes (Miecznikowski, 2012).

Atualmente, a platina é a opção mais eficaz como material para eletrocatalisadores em CaCs, devido ao seu sobrepotencial relativamente alto para a oxidação de metanol, etanol e outros álcoois, o qual é a diferença do potencial necessário para iniciar uma reação e também do potencial necessário para manter a reação.

Esse sobrepotencial alto tem o significado de que a reação pode ser iniciada com um potencial mais baixo, no qual, é vantajoso em termos de eficiência energética. Contudo, durante a oxidação dessas pequenas moléculas orgânicas, o CO é produzido como um produto intermediário prejudicial, pois é adsorvido sobre a platina, reduzindo a atividade catalítica do sistema (Baranova *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2005).

Para contornar esse problema, têm sido desenvolvidos eletrocatalisadores baseados em platina associada a outros metais na forma de ligas metálicas, como catalisadores binários e ternários, que se mostraram alternativas viáveis até o momento (Fernandes *et al.*, 2012; Carmo, 1993). Nos catalisadores Pt-M (M = Ru, Ni, Co e Sn), a introdução de um segundo componente de metal modifica efetivamente a estrutura eletrônica da platina.

Esse metal M, que no projeto é o Sn, permite que a platina ganhe elétrons, enfraquecendo a ligação Pt-CO e reduzindo a adsorção de CO na superfície da platina, pois quando a Pt é combinada com Sn, este último pode doar elétrons para a platina, enfraquecendo assim a ligação entre a platina e o monóxido de carbono, sendo assim



reduzindo a adsorção de CO na superfície da platina, melhorando a eficiência catalítica da platina em processos como oxidação do CO (Gao *et al.*, 2015).

O estanho (Sn) em si como segundo metal associado a platina, pode ajudar no controle da reação, controlando a oxidação, evitando a formação de produtos indesejados, além de atuar como um agente redutor, facilitando a oxidação do álcool ao reduzir outros componentes do meio reacional e também proporciona uma reação mais estável e segura.

Esse segundo metal (Sn), associado à platina, desempenha um papel crucial no processo de oxidação de etanol para CO₂, uma vez que a platina sozinha não consegue fornecer espécies oxigenadas no início do processo de oxidação de etanol. Portanto, o metal secundário antecipa a geração de espécies oxigenadas, que oxidam o CO_{ads} a CO₂ por meio do mecanismo bifuncional.

O mecanismo bifuncional é um processo no qual o CO que envenena a platina é regenerado através da reação com o oxigênio ligado ao metal secundário na superfície do catalisador, com isso formando CO₂. Esse mecanismo bifuncional tem a importância para a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, como o etanol e metanol nas nanopartículas de platina (Dursun *et al.*, 2011; Wendt *et al.*, 2000).

Esses catalisadores de platina são combinados juntamente com o carvão ativado (de biomassa), no caso da semente do tucumã, para que assim se obtenha melhores propriedades elétricas, e para que aumente sua área superficial.

2.5 Carvão Ativo

O carvão ativado é um material de base carbonácea, onde em sua estrutura interna tem poros bem definidos com elevada área superficial, em sua superfície, apresentam grupos funcionais que proporcionam aplicações em diversos processos industriais (Souza *et al.*, 2023).

Segundo Silva *et al.*, (2017), o carvão ativado, rico em carbono, com ampla área superficial e porosidade, destaca-se como excelente adsorvente. Sua aplicação em larga escala inclui processos como adsorção, catálise, separações de gás e armazenamento de energia (Gao *et al.*, 2015). No tratamento de efluentes contaminados por corantes, é o



principal material utilizado, pela facilidade de manipulação e economia na aplicação (De Sales *et al.*, 2015).

Estudos sobre novas formas de obtenção desse produto, como a partir de resíduos agroindustriais, buscam alternativas de elevada disponibilidade e custo reduzido (Dutra, 2021).

Entretanto, as principais características do carvão ativado dependem da origem do precursor, que pode ser vegetal, animal ou mineral e do tipo de ativação, como: física, química ou plasma, e ainda, a eficiência da adsorção do carvão ativado é atribuída a alguns fatores, tais como: a superfície específica, o tamanho e estrutura dos poros, a reatividade dos diferentes componentes do material, as características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas) entre outros (Molleta, 2011).

Atualmente, visa-se a produção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais, no caso do projeto, o carvão de tucumã, objetivando o reaproveitamento da matéria-prima e aplicando em catalisadores de platina para eletro-oxidação do etanol.

2.6 Tucumã (*Astrocaryum aculeatum Meyer*)

O tucumã é uma palmeira de grande porte, podendo alcançar até 25 metros de altura, possui um tronco único e robusto, caracterizado por espinhos longos. Sua distribuição ocorre principalmente nos estados do Amazonas, Acre, Rondônia e Roraima, além de partes do Pará, Peru e Colômbia, sendo denominado cientificamente como *Astrocaryum aculeatum Meyer*.

Conhecido como tucumã-do-amazonas, o florescimento dessa espécie ocorre entre julho e janeiro, com frutificação de fevereiro a agosto. Algumas palmeiras podem produzir fora dessa época, e, em média, cada uma gera de 3 a 4 cachos por ano. No entanto, há variações, com algumas plantas produzindo apenas 2 cachos, enquanto outras podem chegar a 7 cachos anuais. O tamanho do cacho também varia, sendo que um cacho médio contém 240 frutos, mas pode variar de 35 a 700 frutos, com pesos individuais entre 20 e 100 gramas.



O processo de germinação do tucumã é demorado, levando até 2 anos. No início, o crescimento da planta é lento, e ela demonstra boa tolerância ao sombreamento. A taxa de crescimento da palmeira é de aproximadamente 1 metro por ano (Shanley & Medina, 2005).

O fruto tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer), pertencente à família Arecaceae e conhecido como tucumã-do-amazonas ou tucumã-açú, desempenha um papel significativo na sociedade e economia da Amazônia. Sua polpa é consumida *in natura*, utilizada como recheio em pães e tapiocas, e empregada na preparação de patês, sorvetes, sucos, licores, cremes e pratos quentes (Ramos *et al.*, 2009).

Além do consumo direto, o tucumã possui aplicações diversificadas. Suas sementes e polpa são fontes de óleos comestíveis usados na suplementação alimentar humana e na produção de ração animal. Além disso, o endocarpo é empregado na fabricação de artesanatos.

O valor nutricional do tucumã é notável, apresentando ácidos graxos, especialmente o ácido oleico e o ácido linoleico, carotenóides, compostos fenólicos e fitosteróis. Além disso, pesquisas destacam substâncias isoladas do fruto e da casca com propriedades farmacológicas, como antioxidante, antimicrobiana, citoprotetora e potencial antidiabético (Casas *et al.*, 2022).

Dessa forma, o tucumã emerge como um recurso amazônico versátil, cujos compostos podem ser explorados nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. E nesse trabalho a sementes foram transformadas e utilizadas como carvão ativado combinado aos metais de platina e estanho através do MAF para eletro-oxidação do etanol.

2.7 Utilização da Pt e Sn como catalisadores

A platina (Pt) é amplamente utilizada como catalisador na oxidação do etanol em células a combustíveis devido a diversas razões.

A Pt possui uma alta atividade catalítica para oxidação do etanol, o que significa que ela pode acelerar a reação química necessária para converter o etanol em energia de forma eficiente. A utilização dela nas células combustível que operam com etanol,



permite a produção de energia limpa, com menos emissão de poluentes em comparação com combustíveis fósseis. A platina é quimicamente estável e resistente a corrosão, o que é crucial para a durabilidade e a vida útil das células a combustível. E por fim, a oxidação completa do etanol a CO_2 é complexa devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a formação de intermediários como o CO que pode desativar o catalisador, com isso a Pt, especialmente combinada com outros metais, como o Sn, melhora a eficiência dessa quebra de ligações (Neto *et al.*, 2010; Neto *et al.*, 2006).

O Sn por sua vez, como catalisador na oxidação do etanol nas células a combustível é bastante interessante por vários motivos.

Primeiramente, os catalisadores contendo estanho tem mostrado uma atividade superior na oxidação do etanol em comparação com catalisadores de platina pura, isso ocorre por o Sn ajuda a quebrar a ligação C-C do etanol, facilitando sua oxidação completa. O estanho também ajuda a reduzir a formação de monóxido de carbono (CO), um intermediário que pode desativar os catalisadores de platina, pois isso é crucial para manter a eficiência do catalisador ao longo do tempo. E por fim, os catalisadores que combinam platina-estanho tendem a ser mais duráveis e estáveis, no qual é essencial para aplicações práticas nas células a combustível (Neto *et al.*, 2010; Neto *et al.*, 2006).

Esses metais foram combinados juntamente com o carvão ativado para serem utilizados no projeto para eletro-oxidação do etanol, onde essa combinação foi feita através do método ácido fórmico.

2.8 Método Ácido Fórmico (MAF)

O método do ácido fórmico é uma técnica utilizada na preparação de eletrocatalisadores, especialmente aqueles à base de platina, no qual, este método envolve a redução química de precursores metálicos usando ácido fórmico como agente redutor, em que ele tem por objetivo obter catalisadores com alta atividade catalítica e uma quantidade reduzida de metal nobre, como a platina (Spinacé, 2004; Neto *et al.*, 2003).

O funcionamento do método ácido fórmico acontece da seguinte maneira, o ácido fórmico (HCOOH) é oxidado na superfície do catalisador de platina e então



durante essa reação, o ácido fórmico se decompõe em dióxido de carbono (CO_2) e íons de hidrogênio (H^+). Nas células a combustível, essa reação é eletroquímica, o que significa que ocorre com a transferência de elétrons. A platina atua como um catalisador, acelerando a reação sem ser consumida no processo, esses elétrons liberados durante a oxidação do ácido fórmico são utilizados para gerar eletricidade, principalmente em células a combustível, onde a eficiência energética é crucial (Andrade, 2020).

Portanto, este método é importante porque permite a conversão eficiente de energia química em energia elétrica, com aplicações em tecnologias de energia limpa e sustentável.



3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de eletrocatalisadores Pt/CA (Platina/Carvão Ativado) e PtSn/CA (Platina-Estanho/Carvão Ativado), diante das reações eletroquímicas de oxidação de etanol.

3.2 Objetivos específicos

- Determinação dos grupos funcionais do carvão ativado do tucumã a partir da titulação de Boehm.
- Obtenção dos eletrocatalisadores de Pt adsorvidos em carvão ativado de tucumã a partir do método do ácido fórmico;
- Avaliação da atividade eletroquímica, estabilidade dos eletrocatalisadores mais eficientes, via técnicas eletroquímicas variando os parâmetros: concentração de etanol e velocidade de varredura;
- Realização de estudos eletroquímicos da oxidação de etanol por meio das técnicas de voltametria e cronoamperometria.



4 METODOLOGIA

4.1 Síntese do Carvão Ativo (CA)

As sementes de tucumã foram coletadas na cidade de Manaus/AM, Brasil (3° 6' 26" Sul, 60° 1' 34" oeste). O processo de produção seguiu as seguintes etapas: inicialmente, as sementes foram lavadas, lixadas e secas em uma estufa com circulação de ar a 100 °C por 24 horas. Em seguida, 50 g de sementes moídas foram deixadas em contato em uma solução de NaOH (hidróxido de sódio) 25% m/v em agitação por 3 horas a 90 °C. Após esse período, o material foi filtrado e seco a 105 °C por 48 horas. A amostra resultante foi moída em um moinho de facas e o pó obtido foi calcinado a 600°C por 3 horas. Por fim, o carvão foi macerado e lavado com água destilada até obter um sobrenadante com pH praticamente neutro.

4.2 Grupos funcionais de superfície

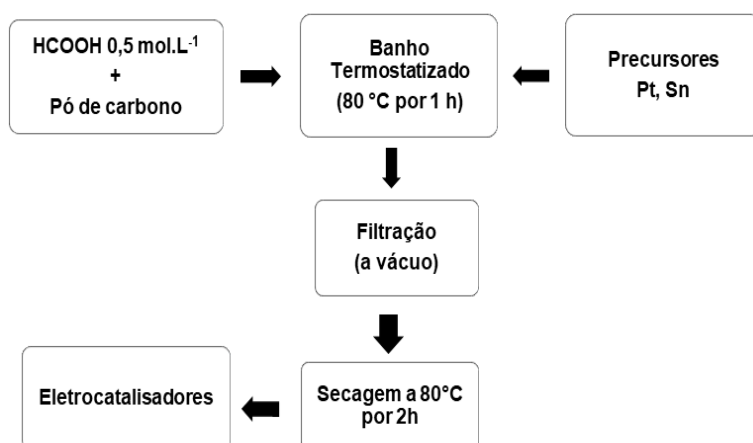
As análises para quantificar grupos funcionais orgânicos presentes na superfície do CA foram realizadas por titulação de Boehm (Sampaio, 2015), em que 200 mg deste adsorvente foram dispersos em 25 mL de NaHCO₃ (0,05 mol L⁻¹), Na₂CO₃ (0,05 mol L⁻¹), Soluções de NaOH (0,02 mol L⁻¹; 0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,02 mol L⁻¹) em frascos Erlenmeyer e agitação por 24 h. As amostras foram filtradas e os excessos de ácido e base foram determinados por titulação em duplicata (\pm 0,1 desvio padrão) com soluções de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹), respectivamente. Os grupos de superfície foram analisados da seguinte forma: NaHCO₃ (grupos carboxílicos), Na₂CO₃ (grupos carboxílicos e lactonas), NaOH (grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos) e HCl (sítios básicos).



4.3 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de Pt/CA e PtSn/CA foram preparados usando o método ácido fórmico como mostrado na figura 2 abaixo.

Figura 2 - Metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método MAF



Fonte: GONZALEZ *et al* (1997).

Como mostrado na figura 2 acima, o carvão ativado foi adicionado à solução de ácido fórmico, depois foi levado ao banho termostático a 80 °C por 1 hora, nesse banho termostático foram adicionados os precursores de Pt e Sn, que foi preparado a partir de uma solução aquosa contendo quantidades de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroplátinico hexahidratado) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dicloreto de estanho dihidratado), depois foi levado para uma filtração a vácuo para a separação do sólido do líquido, logo em seguida levado a estufa para a secagem a 80 °C por 2 horas, sendo assim obtendo os eletrocatalisadores e armazenando eles adequadamente (Gonzalez *et al.*, 1997).

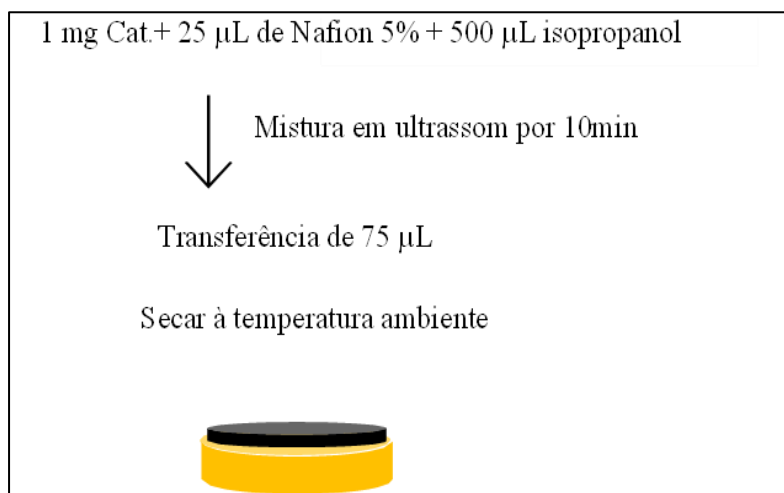
4.4 Preparação do eletrodo modificado

A preparação de cada eletrocatalisador consiste na dispersão do filme sobre a superfície do eletrodo (GUO *et al.*, 2008). O filme foi obtido a partir de 1,0 mg do catalisador metálico disperso em 500 μL de isopropanol e 25 μL de Nafion. A mistura



foi deixada no ultrassom por 10 min e em seguida 75 μL foram dispersos (pipetados) na superfície do disco de ouro ($0,78 \text{ cm}^2$ de área de superfície geométrica) até que a superfície dele ficasse totalmente coberta pelo eletrocatalisador (Barbosa, 2020). A solução foi seca para posterior utilização, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Preparação do eletrodo modificado



Fonte: BARBOSA (2022).

O eletrodo preparado foi então transferido para a célula eletroquímica, imersa sob controle de potencial a 0,05 V em solução saturada de N_2 .

4.5 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula de três eletrodos com um disco de ouro como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de Pt e eletrodo reversível de hidrogênio como referência. As medidas da reação de oxidação de etanol (ROEs) foram realizadas por voltametria cíclica e cronoamperometria com os catalisadores metálicos em meio ácido de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol, na ausência e presença de etanol.



Essas análises foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB 302N, onde é um instrumento capaz de aplicar um potencial e medir a corrente resultante em um sistema eletroquímico, ele atua como uma força motriz de reações eletroquímicas, ou seja, controlando, através do potencial elétrico, as reações de oxidação do etanol.

A normalização da área eletroativa dos eletrocatalisadores Pt/CA e PtSn/CA foram obtidas a partir da oxidação da monocamada de CO previamente adsorvida na superfície do eletrodo (Souza, *et al.*, 2014; Vidakovic *et al.*, 2007). Nesta etapa, o sistema foi polarizado a 0,05 V e o CO foi inserido na célula eletroquímica por cerca de 5 minutos, e depois purgado com N₂ por 10 minutos. Ao final, foram realizados ciclos de varreduras, sendo o primeiro para oxidação do CO adsorvido e o segundo ciclo para observar se todo o CO adsorvido foi oxidado a CO₂. A área eletroativa foi determinada segundo a equação 1 abaixo.

Equação 1

$$A = \frac{Q_{CO}}{420 \mu C cm^{-2}}$$

Onde A é a área eletroativa dos catalisadores, Q_{CO} corresponde à carga de stripping de CO, que pode ser obtida pela razão da área integrada, referente ao pico de oxidação de CO, pela velocidade de varredura, e 420 μC cm⁻² é igual à carga envolvida no processo de adsorção/dessorção de uma monocamada de CO na superfície de platina.

4.6 Caracterização física dos eletrocatalisadores

A identificação da fase estrutural dos cristais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, com radiação CuKα (λ = 1,5418 Å), operando em voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas foi de 0,02 °/s e o intervalo de 2θ foi de 10° até 60°. Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).



Este difratômetro pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

As medidas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura pertencente a marca Tescan por efeito de campo (FEG – field emission gun), utilizando uma voltagem de 10 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados. A fim de obter informações químicas qualitativas sobre a composição química dos materiais, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) utilizando um acessório de EDS da Oxford. Este microscópio eletrônico de varredura pertence ao departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos grupos superficiais CA

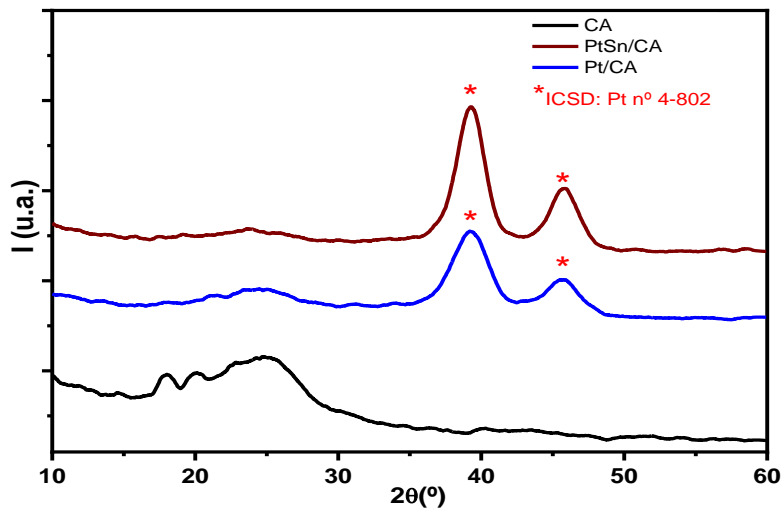
A partir da titulação de Boehm observou-se no carvão ativado do tucumã uma prevalência de sítios ácidos particularmente os grupos carboxílicos ($4,158 \text{ mM g}^{-1}$) e carbonílicos ($3,447 \text{ mM g}^{-1}$), em comparação com o grupo funcional básico ($4,525 \text{ mM g}^{-1}$). Grupos fenólicos e lactônicos não foram observados na titulação de Boehm (Postai *et al.*, 2016). A maior quantidade de sítios ácidos mostra que a superfície é rica em grupos OH, que resulta em maior afinidade e capacidade de adsorção de materiais catiônicos, como por exemplos, íons de metais.

5.2 Caracterização dos eletrocatalisadores Pt/CA e PtSn/CA

5.2.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4 ilustra os padrões de DRX do carvão ativado puro e das amostras de PtSn/CA e Pt/CA sintetizados pelo método MAF.

Figura 4 - Difratoograma de raios X do carvão ativado puro (CA) e das amostras de PtSn/CA e Pt/CA sintetizados pelo método MAF.



Fonte: O autor (2024).

Inicialmente analisa-se os difratogramas para as amostras PtSn/CA e Pt/CA sintetizados pelo método MAF e compara-se com os padrões do carvão ativado e o padrão para a platina metálica policristalina indexada de acordo com a Base de Dados das Estruturas de Cristais Inorgânicos de número 4-802 (VEGARD, 1916).

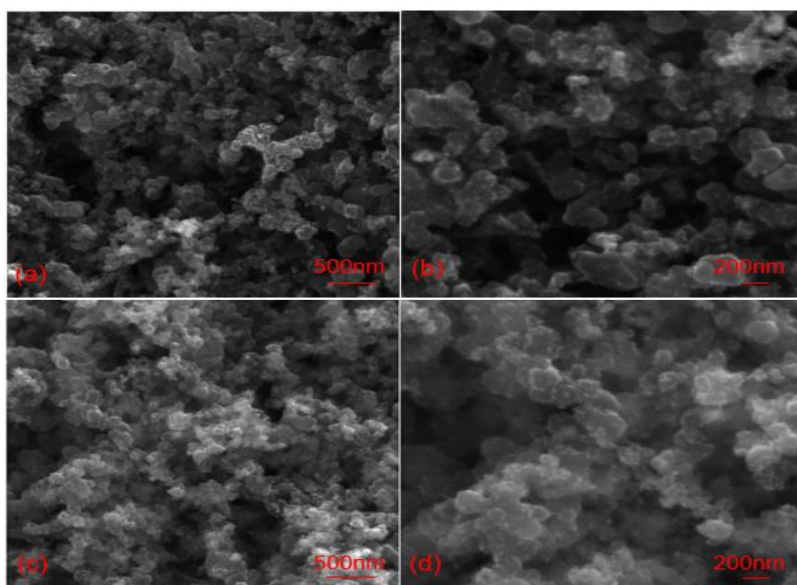
As amostras PtSn/CA e Pt/CA sintetizadas pelo método MAF apresentaram na região entre 20 e 30° (2 θ) um deslocamento da linha de base característico da matéria orgânica (carvão ativado) amorfo. Observou-se a presença de reflexões típicas da estrutura cúbica de face centrada da platina policristalina a 39,2° e 45,7° (2 θ), associadas aos planos (111) e (200), respectivamente.



5. 2. 2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 5 mostra as imagens de MEV das amostras de Pt/CA (a-b) e das amostras PtSn/CA (c-d).

Figura 5- Micrografias das amostras de Pt/CA (a-b) e das amostras PtSn/CA (c-d).

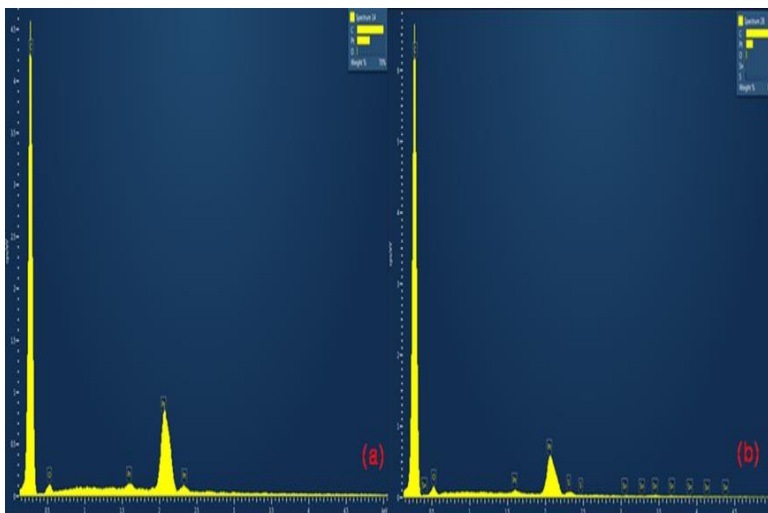


Fonte: O autor (2024).

Observa-se nas imagens de MEV para amostras Pt/CA e das amostras PtSn/CA uma morfologia semelhante para ambos os materiais. As amostras apresentaram uma morfologia de aglomerados arredondados.

As microanálises de raios X permitiu as análises qualitativas e quantitativas, através dos espectros de EDS dos elementos presentes nas amostras desses materiais e são mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Espectro de EDS para as amostras de Pt/CA (a) e (b) PtSn/CA



Fonte: O autor (2024).

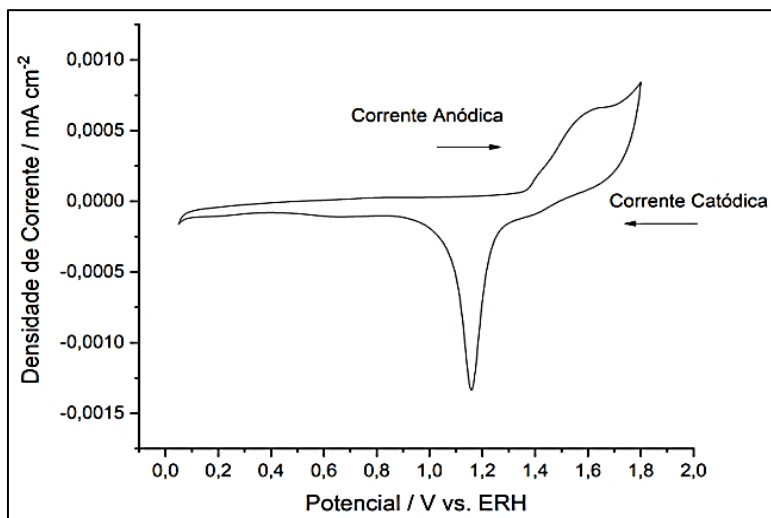
As nanopartículas de Pt estavam presentes em ambas as amostras. No espectro de EDS da amostra PtSn/CA mostrado pela Figura 6(b), uma baixa porcentagem de Sn foi identificada. Os demais elementos presentes nestes materiais (C, O e S) são constituintes da matéria orgânica do carvão ativado. E área bet se obteve os valores de 58,06 m/g² para Pt/CA, de 72,81 g/m² para PtSn/CA e 92,77 g/m² para o carvão de tucumã.

6 Caracterização Eletroquímica

6.1 Perfil eletroquímico do ouro (Au)

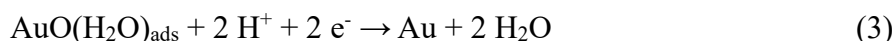
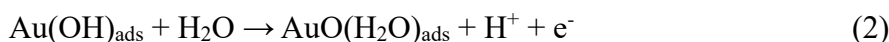
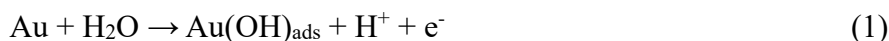
A Figura 7 exibe o perfil voltamétrico do eletrodo de ouro em eletrólito suporte de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com a superfície limpa e sem a presença de interferentes químicos. A corrente resultante mostra pouca variação entre os potenciais de 0,05 e 1,35 V durante a varredura anódica. Nesse intervalo, a corrente permanece próxima de zero, demonstrando estabilidade e a ausência de sinais eletroquímicos significativos. O processo de oxidação do ouro é iniciado após 1,35 V na varredura anódica, enquanto na varredura catódica, a redução ocorre por volta de 1,2 V (Maia *et al.*, 2018 & Barbosa *et al.*, 2021).

Figura 7 - Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ a velocidade de 50 mV. s^{-1}



Fonte: O autor (2024).

No potencial entre $1,35 \text{ V}$ e $1,8 \text{ V vs. ERH}$ pode-se observar a formação de óxidos e hidróxidos, conforme os seguintes mecanismos reacionais abaixo (Zheng *et al.*, 2020).



No início, ocorre a adsorção de água na superfície, seguida pela oxidação da água adsorvida (Reação 1). Em seguida, ocorre a formação de óxido de ouro (Reação 2), evidenciada por dois picos característicos: um pico positivo anódico, situado em torno de $1,5$ a $1,6 \text{ V}$, e outro catódico próximo de $1,2 \text{ V}$. Esses picos são atribuídos à formação e redução de óxidos de ouro (Reação 3).

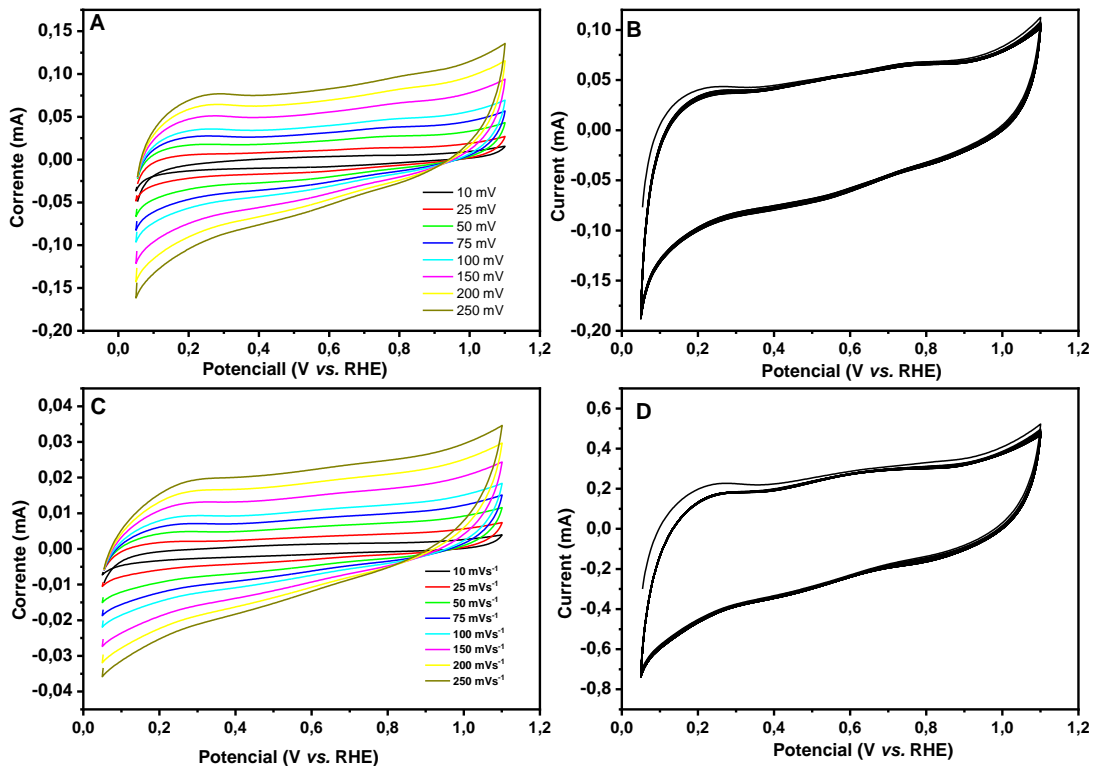
6.2 Experimentos eletroquímicos na ausência de etanol

Para cada eletrodo, a voltametria cíclica foi realizada em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foi realizado em meio ácido devido o ácido sulfúrico ser um forte agente oxidante, também



é desidratante, ajuda a remover a água do meio reacional, favorecendo a oxidação do etanol e ele é estável e não volátil, como mostrada na Fig. 8.

Figura 8 - Voltametria cíclica de Pt/CA (A) e PtSn/CA (C) nas velocidades (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 e 0.25 V s^{-1}). 25 ciclos consecutivos para Pt/AC (B) e PtSn/AC (D) na velocidade de 0.025 V s^{-1} . Dados gerais: pH 0.3 e $T = 25^\circ\text{C}$



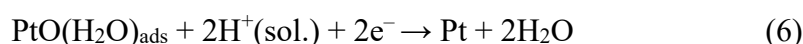
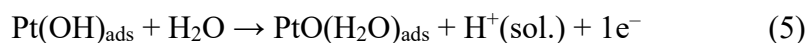
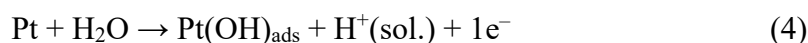
Fonte: O autor (2024).

A partir dos dados de voltametria cíclica, identificamos os picos de adsorção e dessorção, processos reversíveis, de hidrogênio entre 0,05 e 0,4 V. Entre 0,4 e 0,7 V, é observada a região da dupla camada elétrica e, por conseguinte, a região de oxidação da platina entre 0,7 e 1,1 V vs. RHE.

Esta última região é caracterizada pela formação de espécies oxigenadas (OH) adsorvidas sobre a superfície da Pt. Dentro dessa faixa, os menores potenciais estão relacionados com a adsorção de OH, $[\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}]$, formado pela oxidação da água, e em potenciais maiores ocorre a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Na varredura catódica há redução dos óxidos formados na varredura anódica



(Dos Santos & Filho, 2001; Ticianelli & González, 2005). As seguintes reações ilustram os processos que ocorrem na superfície do eletrodo.



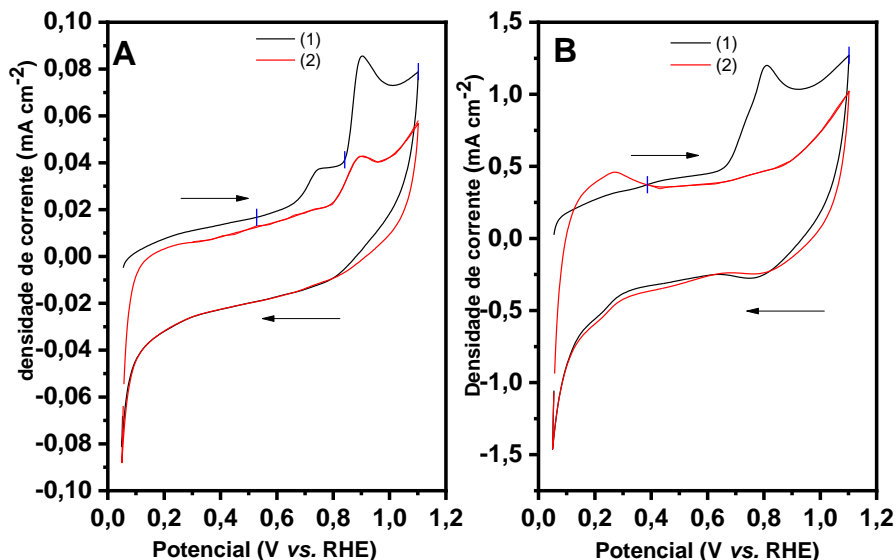
Os eletrocatalisadores Pt/CA e PtSn/CA apresentaram, nas Figuras 8a e 8c, relação da densidade de corrente direta com a variação da velocidade de varredura, uma vez que a região onde ocorrem os processos superficiais como a dupla camada elétrica apresentaram aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura.

Ambos eletrocatalisadores foram submetidos a testes de ciclagem para analisar o comportamento voltamétrico nas condições estudadas ao longo de 25 ciclos, simulando uma breve operação do sistema. Nas Figuras 8b e 8d observa-se na faixa de 0,05 V a 0,4 V vs. RHE, que os eletrocatalisadores mostraram uma pequena variação na corrente anódica no 1º ciclo em comparação com o 25º ciclo, exibindo, portanto, predominantemente um comportamento capacitivo, indicando boa estabilidade eletroquímica.

6.3 Determinação da área eletroquimicamente ativa

As curvas de *stripping* de CO para os eletrocatalisadores Pt/CA e PtSn/CA são mostrados na figura 9.

Figura 9 - Voltamograma cíclico de *stripping* de CO: (A) Pt/CA e (B) PtSn/CA. (1) 1º ciclo e (2) 2º ciclo.



Fonte: O autor (2024).

O 1º ciclo corresponde à oxidação completa do monóxido de carbono previamente adsorvido na superfície do eletrocatalisador, enquanto o 2º ciclo representa a superfície livre de CO (Cobard & Faulkner, 2001; Vidaković *et al.*, 2007). Ambos os eletrocatalisadores exibem picos de desorção de hidrogênio entre 0,05 V e 0,3 V de potencial vistos no 2º ciclo, os quais estão ausentes no 1º ciclo voltamétrico, indicando que os sítios ativos das nanopartículas foram recobertos por CO. No 2º ciclo, ocorreu a completa oxidação do CO para PtS/CA. A área eletroativa determinada foi de 2.844 cm² para Pt/CA e 48.095 cm² para PtSn/CA.

A maior área eletroativa observada para o eletrocatalisador PtSn/CA em comparação com Pt/CA pode ser atribuída ao efeito eletrônico e mecanismo bifuncional, causado pela adição de Sn a estrutura da Pt. Os átomos de Sn podem modificar a distribuição eletrônica da Pt, considerando que os dois formam uma liga metálica, facilitando a adsorção e oxidação do CO realizada pelo mesmo metal, e como consequência, aumenta a densidade de sítios ativos disponíveis para a reação de oxidação do CO (Camara *et al.*, 2008; Colmati *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2013).

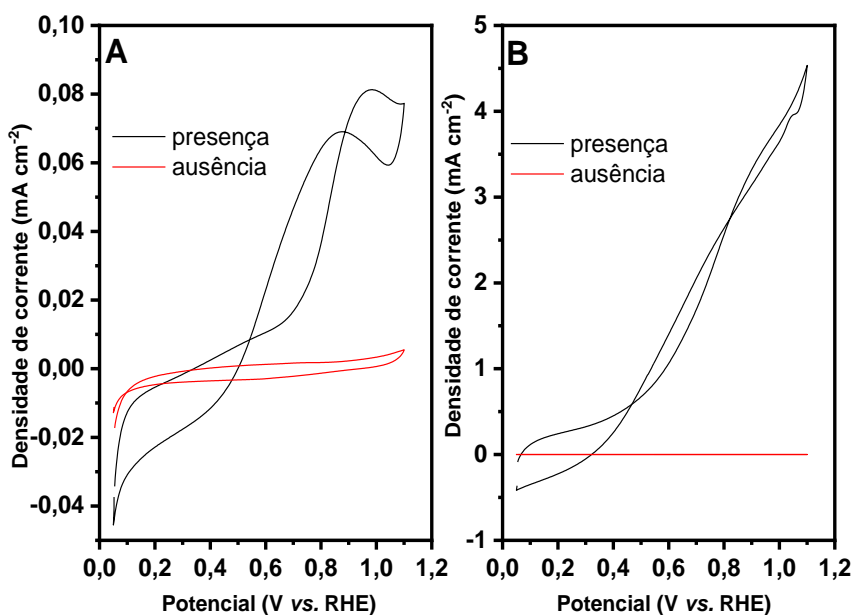


Considerando o mecanismo bifuncional, Shubina e Koper (2002), concluíram através de experimentos que o CO se liga somente aos átomos de platina, enquanto as espécies OH possuem uma preferência energética pelos sítios de Sn, tornando-o um bom catalisador para a eletro-oxidação de CO a CO₂ (Zheng *et al.*, 2014).

6.4 Experimentos eletrocatalíticos da oxidação de etanol

A Figura 10 mostra a voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/CA e PtSn/CA na presença 1.0 mol L⁻¹ de etanol na velocidade de 10 mV s⁻¹. Em todos os voltamogramas, observa que na região entre 0,05 e 0,4 V não houve variação na densidade de corrente na varredura anódica e catódica, o que é atribuído ao bloqueio de hidrogênio. Isso indica que o etanol está adsorvido em potenciais muito baixos (em torno de 0,05 V), sugerindo que o álcool não pode deslocar o hidrogênio adsorvido em potenciais baixos.

Figura 10 - Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores (A) Pt/CA e (B) PtSn/CA nas velocidades de varredura de 10 mV s⁻¹ em pH 0.3 e concentração de etanol de 1.0 mol L⁻¹.

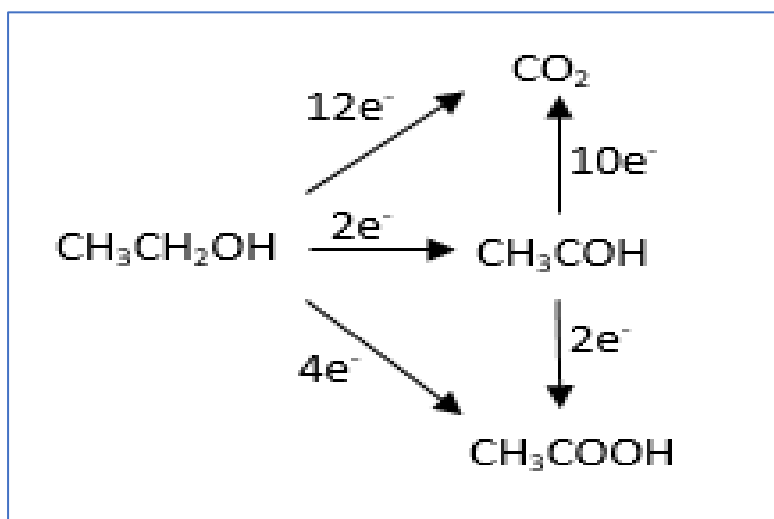


Fonte: o autor (2024).



A oxidação do etanol acontece logo após o início da varredura e é evidenciado a partir do potencial de 0,3 V para os catalisadores Pt/CA e PtSn/CA. O primeiro pico na varredura anódica, ocorrendo em torno de 1,0 V de potencial para ambos os catalisadores, representa o primeiro estágio de oxidação do etanol para CO₂, formando subprodutos como ácido acético e formaldeído, conforme mostrado na Figura 11 (SOUZA *et al.*, 2014). O segundo pico, na varredura catódica, ocorre em torno de 0,9 V de potencial e está associado à remoção de espécies carbonáceas que não são completamente oxidadas na varredura direta via oxidação e oxidação de novas moléculas de etanol (Maia *et al.*, 2017; Dursun *et al.*, 2011).

Figura 11 - Processo de oxidação do etanol



Fonte: BARBOSA (2022).

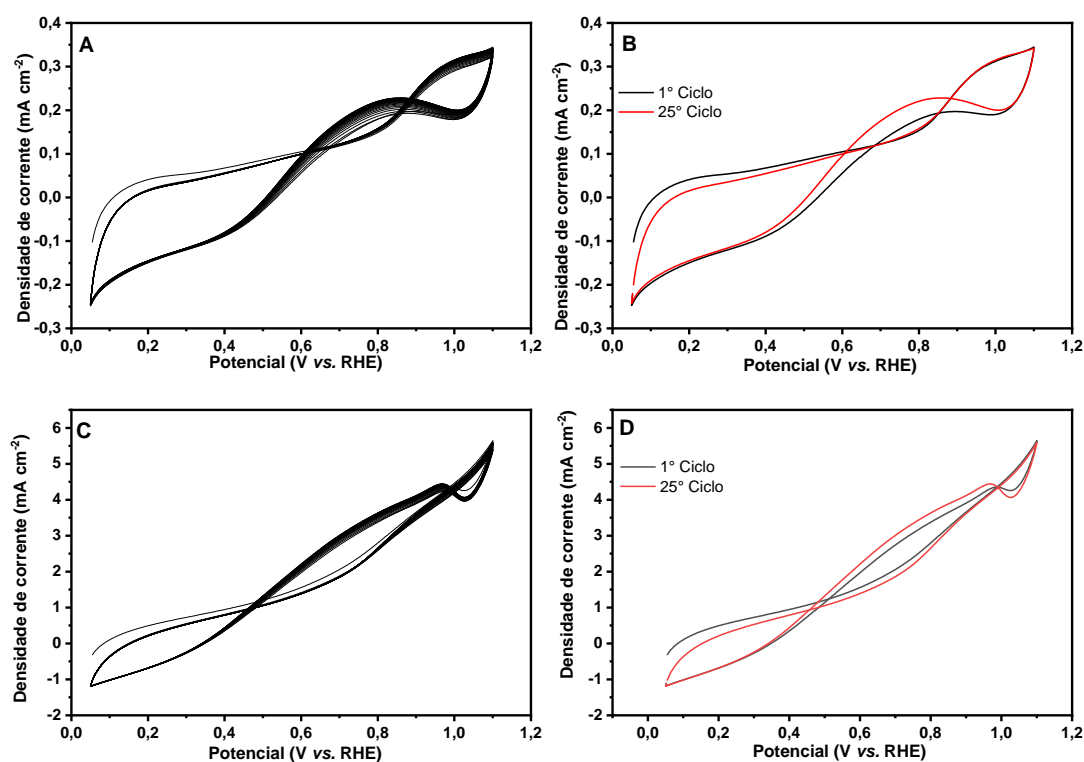
Nesse trabalho, PtSn/CA apresentou melhor desempenho catalítico devido a antecipação do potencial de eletro-oxidação do etanol e a maior densidade de corrente ao longo da varredura. O aumento na resposta catalítica pode ser atribuído à contribuição benéfica do Sn à superfície ativa da Pt, a partir dos efeitos eletrônicos e mecanismo bifuncional (Antolini & Gonzalez, 2011).

No mecanismo bifuncional destaca o papel da platina na adsorção e oxidação parcial das moléculas do álcool e o estanho no fornecimento de espécies oxigenadas, em especial OH, para colaborar no processo de oxidação de CO.

Em todos os voltamogramas, não houve variação na densidade de corrente na varredura anódica e catódica, o que é atribuído ao bloqueio de hidrogênio (REN *et al.*, 2019). Indicando que o etanol está adsorvido em potenciais muito baixos, sugerindo que o álcool não pode deslocar o hidrogênio adsorvido em potenciais baixos.

O teste de ciclagem em pH 0.3 na presença de 1.0 mol L^{-1} de etanol é representado na Figura 12.

Figura 12 - Voltamogramas das 25 corridas consecutivas registrados para Pt/CA (a,b) e PtSn/CA (c,d). Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} ; pH 0.3, concentração de etanol 1.0 mol L^{-1} e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: O autor (2024).

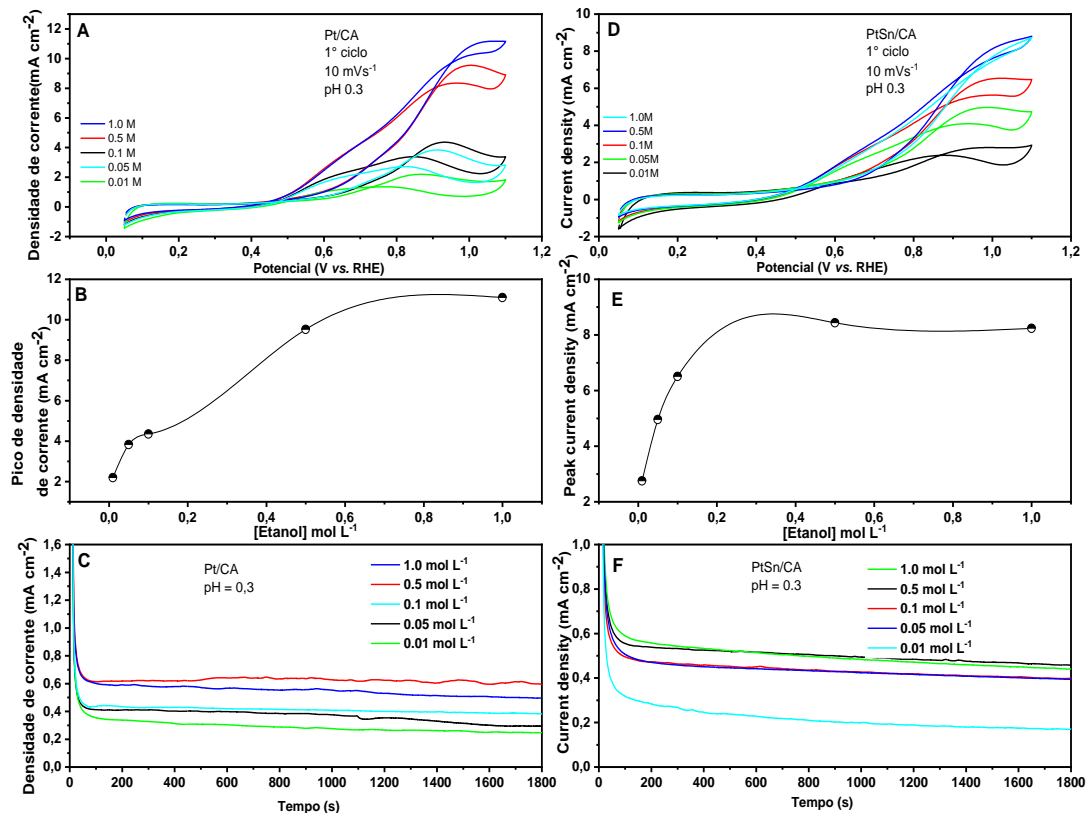
Nota-se nas figuras 12a e 12b o aumento na corrente ao longo dos ciclos. Após os últimos ciclos, o perfil do catalisador permaneceu estável. Essa observação sugere um desempenho eletrocatalítico estável da superfície eletródica após a ciclagem. A oxidação do etanol tem início a partir do potencial de 0,45 V para os catalisadores Pt/CA e PtSn/CA (figura 12a e 12b). O pico na varredura anódica ocorre em torno de 0,8 V e 1,0 V para Pt/CA e PtSn/CA, respectivamente, correspondendo aos primeiros

processos de oxidação do etanol para CO_2 . O pico na varredura catódica acontece em torno de 0,6 V e 0,7 V para Pt/CA e PtSn/CA, respectivamente, associado à remoção de espécies carbonáceas que não são completamente oxidadas na varredura direta (Souza, 2014).

6.5 Efeito da concentração de etanol

A oxidação eletrocatalítica do etanol em diferentes concentrações de etanol (0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹) por Pt/CA e PtSn/CA foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria em um potencial fixo de 0.6 V, cujos resultados são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Voltamograma cíclico na velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ para (a) Pt/CA e (d) PtSn/CA; densidade de corrente de pico anódico de (b) Pt/CA e (e) PtSn/CA; Cronoamperometria a 0.6V para (c) Pt/CA e (f) PtSn/CA. Concentrações de etanol (0.01 mol L⁻¹; 0.05 mol L⁻¹; 0.1 mol L⁻¹; 0.5 mol L⁻¹ e 1.0 mol L⁻¹), pH 0.3 e T = 25 °C.



Fonte: O autor (2024).



Para os catalisadores Pt/CA e PtSn/CA quando submetidos à variação da concentração de etanol (Fig. 13a e 13d), foi observado uma diminuição na região da adsorção e dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,3 V) e acima de 0,4 V se tem um aumento considerável para a corrente de oxidação com o aumento da concentração do etanol, o que habilita estes catalisadores na faixa de aplicação tecnológica que é 0,6 V (Neto *et al.*, 2006).

Observa-se a correlação significativa entre a concentração de etanol e a densidade de corrente de pico (Fig. 13b e 13e). Esse aumento da densidade de corrente vs. concentração de etanol tem perfil assintótico para ambos os catalisadores. PtSn/CA apresenta um leve decréscimo de densidade de corrente na concentração de etanol de 0,5 mol L⁻¹ (8,44 mA cm⁻²) em comparação com 1,0 mol L⁻¹ (8,24 mA cm⁻²).

O aumento observado na densidade de corrente, conforme a concentração do álcool aumenta, pode ser explicado pelo efeito do transporte mais rápido do etanol em direção às regiões próximas da superfície do catalisador. Esse fenômeno resulta em uma redução do impacto do transporte de massa no desempenho da voltametria cíclica, conforme destacado por (Pacheco et al, 2013). Além disso, é importante ressaltar que o pico máximo de corrente na varredura anódica, conforme evidenciado nos gráficos, está relacionado à produção de CO₂ e outros produtos, como acetaldeído e ácido acético, como indicado por (Câmara e Iwasita, 2005).

A cronoamperometria que avalia e monitora a estabilidade dos electrocatalisadores e compara a eficiência dos mesmos utilizados no processo, foi conduzida nas concentrações de 0,01 mol L⁻¹ a 1,0 mol L⁻¹ de etanol em pH 0,3, como mostrados nas Figuras 13c e 13f. Observa-se que nos primeiros minutos, há uma acentuada queda na densidade de corrente, seguida de uma estabilização até o final do período de 1800 segundos, como observado na Tabela 1. É evidente que a Pt exibe um declínio acentuado na corrente, aproximando-se de valores próximos a zero, o que é atribuído ao acúmulo de CO e intermediários reacionais na sua superfície eletródica. Esse envenenamento superficial é, provavelmente, o principal responsável pela atividade catalítica inferior da Pt em comparação com o intermetálico PtSn. Neste último, a presença de PtSn reduz significativamente os sítios ativos de Pt disponíveis para promover a oxidação do etanol.



Tabela 1 - Densidade de corrente no tempo de 1800 s para Pt/CA e PtSn/CA extraídos da cronoamperometria

Eletrocatalisador	[Etanol] (mol/L)	Densidade de corrente (mA cm⁻²)
Pt/CA	0,01	0,3
	0,05	0,4
	0,1	0,45
	0,5	0,5
	1,0	0,5
PtSn/CA	0,01	0,35
	0,05	0,45
	0,1	0,45
	0,5	0,5
	1,0	0,55

Fonte: O autor (2024).

Os resultados de corrente obtidos para a oxidação do etanol indicam que ambos os eletrocatalisadores apresentaram valores superiores em concentrações mais elevadas de etanol, ou seja, demonstraram ser mais eficazes nas concentrações de 0.5 e 1.0 M, em comparação com as demais concentrações avaliadas nesse estudo. Esse comportamento foi observado para Pt/CA e PtSn/CA e representa um limite cinético da reação de oxidação do álcool.



7 CONCLUSÃO

Este estudo investigou a eficiência dos eletrocatalisadores de Pt/CA e PtSn/CA frente as reações eletroquímicas de oxidação do etanol, em que esses eletrocatalisadores foram obtidos pelo método do ácido fórmico, e os comportamentos eletroquímicos e eletrocatalíticos na reação de oxidação do etanol foram examinados em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄), em diferentes velocidades e concentrações de etanol.

Na voltametria cíclica dos eletrocatalisadores tanto de Pt/CA e PtSn/CA, foi observado as três regiões de interesse ao longo da varredura, a região de adsorção e dessorção de hidrogênio, a região onde o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável e a região onde ocorre a oxidação da platina. Através dessas regiões foi feita comparação dos catalisadores Pt/CA e PtSn/CA, onde o catalisador de PtSn/CA apresentou um aumento significativo em sua corrente em relação ao de Pt/CA, em que esse comportamento foi confirmado no teste feito para medir a área eletroativa dos catalisadores, ASEA, onde catalisador PtSn/CA obteve uma área muito maior do que a encontrada para o Pt/CA.

A técnica de cronoamperometria, onde se mediu a atividade catalítica dos eletrocatalisadores ao longo de 1800s, foi mostrado que tanto o catalisador Pt/CA e PtSn/CA mantiveram-se estável, com o valor final da corrente do PtSn/CA sendo um pouco superior ao obtido para o Pt/C. E na influência da velocidade de varredura para a eletro-oxidação de etanol, ambos se mostraram estável ao longo dos testes.

No efeito da variação de concentração de etanol, ambos os catalisadores obtiveram densidades de corrente maiores conforme foi aumentando a concentração do álcool. Porém, os melhores resultados para ambos os catalisadores foram nas concentrações de 0,5 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹.

A análise eletroquímica dos dados revelou uma eficaz atividade catalítica tanto para os catalisadores, destacando a efetiva eletro-oxidação do etanol. Os dados da caracterização eletroquímica evidenciaram que PtSn/CA em comparação ao Pt/CA, obteve o melhor resultado frente a eletro-oxidação do etanol e também apresentando uma maior densidade de corrente ao longo do tempo quando aplicado um potencial de 0,6 V. Onde Pt/CA exibiu baixo desempenho catalítico, mas quando associado a Sn, ficando PtSn/CA, produziu dados satisfatórios.



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



A partir disso, entende-se que é preciso de mais estudos com carvão ativado a partir dos resíduos de animais, vegetais, indústrias, para que assim possa associar a catalisadores de platina na eletro-oxidação do etanol, tornando assim uma forma de viabilizar esses resíduos e baratear esses catalisadores comparados ao carvão comercial, além de que é necessário estudar novas fontes, novas rotas e novos catalisadores para testes de eletro-oxidação do etanol.



REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. S. et al. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 53-62, 2012.

AMORIM, Aline et al. Electrooxidation of mixed ethanol and methanol solutions on PtSn/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1091-1097, 2017.

ANDRADE, Thales Novaes de; LORENZI, Bruno Rossi. Política energética e agentes científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil. **Revista Sociedade e Estado** - Volume 30 Número 3 Setembro/Dezembro 2015.

VARELA, Hamilton; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; PAREDES-SALAZAR, Enrique A. Método permite esmiuçar reações eletroquímicas complexas. **Portal USP São Carlos**, 2020.

ANDREADIS, George; TSIKARAS, Panagiotis. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 22, p. 7497-7508, 2006.

ANTOLINI, E.; GONZALEZ, Ernesto Rafael. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 28-38, 2011.

BARANOVA, Elena A. et al. Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 377-382, 2012.

BARBOSA, Elizomar Medeiros et al. Uranyl Salen-Type Complex as Co-catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. **Electrocatalysis**, p. 1-10, 2022.

BARBOSA, Elizomar Medeiros. **Compostos de coordenação aplicados como catalisadores na eletro-oxidação de álcool**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos – PPGCTRA.



Universidade Federal do Amazonas – UFAM. Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia – ICET, 2022.

BOCKRIS, John O.'M. et al. Some electrochemical systems of technological interest. **Volume 2 Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area**, p. 1265-1432, 1973.

CALVETE, T. **Casca de Pinhão - in natura e carvão ativo – adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese (Doutorado de Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 129, 2011;

CAMARA, G. A. et al. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 171-178, 2008.

CARMO, Marcelo. **Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados em nanotubos de carbono para a oxidação direta de metanol**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993;

CARMO, Marcelo et al. Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications. **international journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 22, p. 14659-14667, 2011.

CASAS, Luana Lopes et al. Aspectos nutricionais, químicos e farmacológicos de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer e *Astrocaryum vulgare* Mart.) Nutritional, chemical and pharmacological aspects of Tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer and *Astrocaryum vulgare* Mart.). **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 2, p. 13667-13687, 2022.

CHEN, Dayi; GIROUD, Fabien; MINTEER, Shelley D. Nickel cysteine complexes as anodic electrocatalysts for fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 9, p. F933, 2014.



COLMATI JR, Flavio et al. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 474-482, 2002.

COUTINHO, J. W. D. **Estudo eletroquímico de catalisadores de Pt-Mo e Pt-Cd para a oxidação eletroquímica de etilenoglicol para a possível aplicação em células a combustível diretas a álcool**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química/ccet – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 76p, 2017.

CUNHA, E. M. et al. Preparation, characterization and application of Pt–Ru–Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. **international journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 17, p. 11034-11042, 2011.

DEMIRCI, Umit B. Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 2, p. 239-246, 2017.

DE SALES, Priscila F. et al. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

DOS SANTOS, Valderi Pacheco; TREMILIOSI FILHO, Germano. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, p. 856-863, 2001.

DURSUN, Zekerya et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol on various metal ad-layer modified Au (111) electrodes in alkaline solution. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 349-359, 2011.

DUTRA, Danrley Kristyam Rosa. **Obtenção de carvão ativado a partir do resíduo de casca do eucalipto branco** - Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES. Curso de Química Industrial - Lajeado/RS, junho de 2021;

FERNANDES, Valéria Cristina et al. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para



aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Química Nova**, v. 35, p. 775-779, 2012.

FERREIRA, Eli Carlos Lisboa et al. Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva. **Química Nova**, v. 33, p. 1313-1319, 2010.

FERREIRA, Virgínia Clara Teixeira. **Polímeros Condutores e Monocamadas Auto-montadas na Concepção de Novas Arquitecturas contendo Nanopartículas Metálicas: Preparação, Caracterização e Desempenho para Electrocatalise e Biosensores**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de Lisboa (Portugal).

FINI, Rodolfo. **Síntese, formação e crescimento de nanopartículas de platina** – Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - Araraquara 2022;

FIUZA, Raigenis da Paz et al. A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido. **Química Nova**, v. 35, p. 1635-1643, 2012.

GAO, Yuan et al. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts. **Materials Letters**, v. 146, p. 34-36, 2015.

GHAVIDEL, Mohammadreza Zamanzad; EASTON, E. Bradley. Improving the ethanol oxidation activity of Pt-Mn alloys through the use of additives during deposition. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1016-1033, 2015.

GOMES, Walber dos Santos; SILVA, Uriel Lean Valente; SOUZA, José Pio Iúdice de. Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido. **Química Nova**, v. 36, p. 507-512, 2013.

GONZALEZ, E. R. Avanços e problemas em células a combustível de etanol direto. **Anais da 64ª reunião anual da SBPC**. São Luis, MA – 2012;

GONZALEZ, Ernesto R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, p. 262-266, 2000.



GONZALEZ, E. R. et al. Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido. **Brazilian Patent INPI-SP**, n. 00321, 1997.

GRANJA, Deracilde Santana da Silva. **Estudo a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C preparados pelo método de redução por álcool**. Universidade Federal do Maranhão – Centro de Ciências exatas e Tecnologia – Programa de Pós-graduação em Química. São Luís – MA, 2013;

GRANJA, Deracilde SS; SILVA, Leila Maria S.; RODRIGUES, Isaide A. Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1635-1650, 2015.

GUO, Yonglang; ZHENG, Yanzhen; HUANG, Meihua. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 7, p. 3102-3108, 2008.

HARLAND, C.E; **Ion Exchange Theory and Practice**; Royal Society of Chemistry: Cambridge, p.306 1994;

HOTZA, D.; DA COSTA, JC Diniz. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 19, p. 4915-4935, 2008.

IWASITA, Teresa. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 401-409, 2002.

JACINTHO, Helen. **Etanol como combustível para carros elétricos?** 31 de março de 2023. <https://forbes.com.br/> acessado em 03 de fevereiro de 2024 as 19:30h.

JAMES, David D.; PICKUP, Peter G. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 11, p. 3824-3829, 2010.

KAMARUDIN, M. Z. F. et al. Direct ethanol fuel cells. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 22, p. 9438-9453, 2013.



LANG, X. et al. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource technology**, v. 80, n. 1, p. 53-62, 2001.

LYU, Fenglei et al. Interfacial engineering of noble metals for electrocatalytic methanol and ethanol oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 31, p. 15445-15457, 2020.

MACDONALD, J. P. et al. Modification of platinum surfaces by spontaneous deposition: Methanol oxidation electrocatalysis. **international journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 23, p. 7048-7061, 2008.

MAIA, Paulo José Sousa et al. Synthesis and characterization of a perylene derivative and its application as catalyst for ethanol electro-oxidation. **Chemical Papers**, v. 72, p. 1021-1030, 2018.

MENDONÇA, Iasmin Maquiné et al. Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a low-cost solid catalyst in soybean oil ethanolysis: Statistical optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 200, p. 112095, 2019.

MIECZNIKOWSKI, John R. et al. Syntheses, characterization, density functional theory calculations, and activity of tridentate SNS zinc pincer complexes based on bis-imidazole or bis-triazole precursors. **Inorganica Chimica Acta**, v. 387, p. 25-36, 2012.

NETO, Almir Oliveira et al. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, p. 81-88, 2006.

NETO, Almir Oliveira et al. Preparation of PtSn/C electrocatalysts using citric acid as reducing agent for direct ethanol fuel cell (DEFC). **Ionics**, v. 16, p. 85-89, 2010.

NETO, Almir Oliveira et al. Eletro-oxidação de etanol utilizando como catalisador Pt/SnO₂-C. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006.

NETO, Emilio Hoffmann Gomes. **Célula Combustível – História**. ambientes.ambientebrasil.com.br/acessado em 26 de agosto de 2024 às 18:41.



NETO, Almir; LINARDI, M.; GONZALEZ, Ernesto Rafael. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, p. 55-62, 2003.

OSGOOD, Hannah et al. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. **Nano Today**, v. 11, n. 5, p. 601-625, 2016.

OXFORD MARTIN SCHOOL; FOUQUET, Roger; HIPPE, Ralph. The transition from a fossil-fuel economy to a knowledge economy. In: **Handbook on green growth**. Edward Elgar Publishing, 2019. p. 473-500.

PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

POSTAI, Debora Luiza et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713-1723, 2016.

PURGATO, F. L. S. et al. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 628, n. 1-2, p. 81-89, 2009.

RAMOS, S. L. et al. Técnicas para facilitar a germinação das sementes de tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer). 2009.

REN, Xuefeng et al. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 1, p. 15-30, 2019.

ROCHA, Welca Duarte da. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação (Programa de pós graduação do departamento de Engenharia Mineral da Escola de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SALES, Emanuely Montenegro. **Estudo e avaliação do processo eletroquímico para obtenção do catalisador metilato de sódio utilizado na produção de biodiesel**. Tese



de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Ciências e Tecnologia – 2018.

SALGADO, José Ricardo Cezar; GONZALEZ, Ernesto Rafael. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, p. 77-85, 2003.

SAMPAIO, Caroline de G. et al. Characterization and use of noni (*Morinda citrifolia* L.) seeds for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. **Int J Civ Environ Eng IJCEE-IJENS**, v. 15, n. 2, p. 21-31, 2015.

SHANLEY, Patrícia; MEDINA, Gabriel. Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica. Belém: **CIFOR, Imazon**, 2005.

GENTIL, Solène et al. A nanotube-supported dicopper complex enhances Pt-free molecular H₂/air fuel cells. **Joule**, v. 3, n. 8, p. 2020-2029, 2019.

SILVA, Estela Souza et al. Equilíbrio de adsorção do corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences** - Novi Sad - Servia, v.3, n.8, p.1051-1058, 2017.

SOUZA, Elson A. et al. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 483-489, 2014.

SOUZA, Elson Almeida de. **Estudo eletroquímico da reação de oxidação de etanol em células a combustível do tipo DEFC**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Amazonas-UFAM, Manaus-AM- 2014.

SOUZA, Cristiane Daliassi Ramos; TEIXEIRA, Matheus Macedo; FERNANDES, Suenne Renata Lima. Influência dos parâmetros na síntese do carvão ativado da casca do *Astrocaryum aculeatum* no processo de adsorção. **Revista Principia-Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, 2023.

SPINACÉ, Estevam V. et al. 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**, v. 27, p. 648-654, 2004.



TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14884-14897, 2011.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p. 165-167, 2005.

TSIOUVARAS, N. et al. PtRuMo/C catalysts for direct methanol fuel cells: Effect of the pretreatment on the structural characteristics and methanol electrooxidation. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 20, p. 11478-11488, 2010.

VEGARD, L. IX. The structure of silver crystals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 31, n. 181, p. 83-87, 1916.

WANG, Lianqin et al. Enhanced electro-oxidation of alcohols at electrochemically treated polycrystalline palladium surface. **Journal of power sources**, v. 242, p. 872-876, 2013.

WENDT, Hartmut; GÖTZ, Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

YANG, Xiong-Bo et al. Importance of alkyl chain-length on the self-assembly of new Ni (qdt) 2 complexes and charge transport properties. **Rsc Advances**, v. 3, n. 30, p. 12075-12079, 2013.

ZAMBON, Sandra. **Células a combustíveis de álcool direto: vantagens e desvantagens**. 29 de outubro de 2018. <https://www5.iqsc.usp.br/2018/> acessado em 03 de fevereiro de 2024 as 19:44h;

ZHENG, Jie-Ning et al. Facile synthesis of platinum–ruthenium nanodendrites supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic properties. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 259-267, 2014.

ZHENG, Z. C. et al. Magnetization switching driven by current-induced torque from weakly spin-orbit coupled Zr. **Physical Review Research**, v. 2, n. 1, p. 013127, 2020.



ZHOU, W. J. et al. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.

ZIGNANI, Sabrina C. et al. Performance and selectivity of Pt_xSn/C electro-catalysts for ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 255-265, 2016.