

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
DE ETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO
DEFC**

ELSON ALMEIDA DE SOUZA

Manaus
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELSON ALMEIDA DE SOUZA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
ETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO DEFC**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial, para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

Manaus
2014

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Souza, Elson Almeida de
S729e Estudo eletroquímico da reação de oxidação de etanol em células a combustível do tipo DEFC / Elson Almeida de Souza. – Manaus, 2014.
108f. il. color.
Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal do Amazonas.
Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos
1. Oxidação de etanol 2. Alcool etílico 3. Reações químicas
4. Química I Passos, Raimundo Ribeiro (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

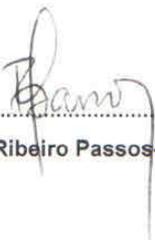
CDU 2007 662.754(043.2)

ELSON ALMEIDA DE SOUZA

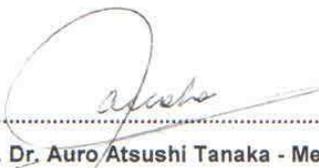
**“ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
ETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO DEFC”**

Aprovado em 30 de janeiro de 2014.

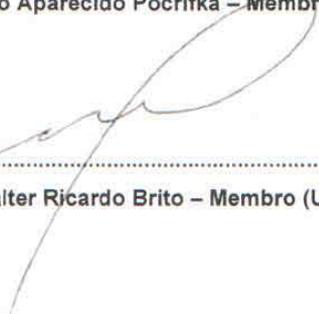
Banca examinadora


.....
Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos – Presidente (UFAM)


.....
Profª. Drª. Martha Janete de Giz – Membro (UFMS)


.....
Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka - Membro (UFMA)


.....
Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka – Membro (UFAM)


.....
Prof. Dr. Walter Ricardo Brito – Membro (UEA)

**Em memória de meu pai, que mesmo
na sua limitação mostrou-me o amor.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela possibilidade de ser e ter.

Ao professor Dr. Raimundo Passos, pelos valiosos ensinamentos e conselhos ao longo dessa jornada acadêmica.

A minha esposa Rosângela, pela compreensão, fidelidade e amor em todas as horas.

A minha mãe Raimunda e família Souza: Cleide, Mara, Lane, Elton, Roberto, Marcela, Marcos e Alzira pela alegria de um bom lar.

Ao laboratório de eletroquímica do Instituto de Química da UFMS, especialmente aos professores Dr. Giuseppe Camara e Dra. Janete Giz que disponibilizaram tempo e espaço para as medidas espectroeletroquímicas deste trabalho e aos colegas Cauê Martins, Pablo Fernandes e Ricardo Ferreira pela ajuda e companheirismo.

Ao professor Dr. Paulo Couceiro pelos auxílios e discussões indispensáveis na caracterização física.

Aos professores do Departamento de química: Dr. Jamal Chaar, Dr. Leandro Pocrifka, Dr. Walter Brito e Dr. Roberto Castilho.

Ao PPGQ-DQ/UFAM pela oportunidade.

Aos amigos do Laboratório de células a combustível: Raquel, Vanessa, Sarah, Carlos, Luciana, Laiane e Thaís e da Pós-Graduação: Relem, Júlio, Oneide e Marcondes.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo.

CNPQ e FAPEAM pelo apoio financeiro.

A Alegria do senhor é a nossa força
(Neemias 8, 10)

RESUMO

Este trabalho trata do estudo eletroquímico e espectroeletroquímico da reação de oxidação de etanol para aplicação em células a combustível que operam com etanol direto (DEFC). O etanol como combustível, além de menos tóxico comparado ao metanol, possui alta disponibilidade no Brasil, sendo, portanto, muito satisfatório o seu uso como combustível. A sua principal limitação está na formação de intermediários reacionais que se adsorvem fortemente sobre o catalisador obstruindo assim os sítios catalíticos. Portanto, nesse projeto pretendeu-se realizar o estudo eletroquímico da reação de oxidação de etanol e de seus intermediários. Para tal, foram preparados eletrocatalisadores binários e ternários PtM/C e PtMM/C (M= Sn e Rh) pelo método do ácido fórmico e caracterizados fisicamente por DRX e TEM. A caracterização eletroquímica foi realizada em meio ácido usando voltametria cíclica e cronoamperometria. O acompanhamento da formação de produtos e espécies intermediárias formados durante a eletrooxidação do etanol foi feita por FTIR *in situ*. Por fim, curvas de polarização foram realizadas para determinar o desempenho em células a combustível unitárias. Os dados da caracterização física mostraram tamanhos de partículas de 1,5 a 5 nm, com boa dispersão do material catalítico no carbono usado como suporte. A caracterização eletroquímica revelou características para ligas binárias e ternárias, com regiões não definidas, comparadas a platina pura. Os resultados de FTIR revelaram a formação de CO₂ e ácido acético como produtos majoritários e que o aumento da concentração leva possivelmente a maior formação de acetaldeído. Os dados na célula unitária mostraram maior desempenho para PtSn/C com densidade de potência de aproximadamente 23 mW cm⁻².

ABSTRACTS

This work is about the electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxidation reaction of ethanol for use in fuel cells operating with direct ethanol (DEFC). Ethanol as a fuel, beyond less toxic compared to methanol, has high availability in Brazil, is therefore most suitable its use as fuel. Its main limitation is the formation of reactive intermediates that strongly adsorb on the catalyst thus blocking the catalytic sites. Therefore, this project was intended to perform the study of electrochemical oxidation reaction of ethanol and its intermediates. For this purpose, we prepared binary and ternary electrocatalysts PtM/C and PtMM/C (M = Sn and Rh) by formic acid method and they were physically characterized by XRD and TEM. The electrochemical characterization was carried out in acidic media using cyclic voltammetry and chronoamperometry. Monitoring the formation of products and intermediate species formed during the electrooxidation of ethanol was done by in situ FTIR. Finally, polarization curves were performed to determine the performance of the unitary fuel cells. The physical characterization data showed particle sizes from 1.5 to 5 nm with good dispersion of catalytic material on carbon support. The electrochemical characterization revealed features for binary and ternary alloys, with no defined regions, compared to pure platinum. The FTIR results revealed the formation of CO₂ and acetic acid as major products and the increasing concentration possibly leads to greater formation of acetaldehyde. The data in the unit cell showed higher performance for PtSn/C with a power density of approximately 23 mW cm⁻².

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Esquema das vias de oxidação do etanol	24
FIGURA 2 -	Curva de polarização: potencial vs. densidade de corrente numa célula a combustível, com suas principais perdas do potencial	33
FIGURA 3 -	Metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método MAF	37
FIGURA 4 -	Esquema de uma célula eletroquímica para medidas de VC e CA	39
FIGURA 5 -	Diagrama da preparação da camada catalisadora sobre a superfície de Au	40
FIGURA 6 -	Esquema de uma célula espectroeletroquímica para medidas com monitoramento <i>in situ</i> no FTIR	42
FIGURA 7 -	Célula espectroeletroquímica em banco óptico acoplado ao FTIR	43
FIGURA 8 -	Sistema para prensagem do conjunto eletrodo e membrana. 1) Placas de aço, 2) espaçadores, 3) eletrodos e 4) membrana de Nafion 117	45
FIGURA 9 -	Desenho esquemático da célula unitária de eletrólito polimérico sólido com seus componentes: 1) placa de alumínio; 2) entrada para parafuso; 3) entrada para aquecedores; 4) aquecedores; 5) placa de grafite; 6) distribuidor do fluxo de gás; 7) guia de ajuste; 8) espaçadores; 9) membrana; 10) eletrodo de difusão de gás; 11) termopar; 12) O-ring; 13) tubo de teflon; 14) conectores	46
FIGURA 10 -	Esquema de uma medida na estação de testes	47
FIGURA 11 -	Micrografias dos eletrocatalisadores preparados	53
FIGURA 12 -	Perfil superior e Representação do corte AB das placas de grafite com diferentes canais de distribuição e dimensões em milímetros. a) Perfil superior dos canais de distribuição modelo serpentina e trapezoidal, b) corte AB em detalhes para modelo serpentina, c) corte AB em detalhe para modelo trapezoidal, d) perfil superior dos canais de distribuição modelo interdigital e e) corte AB em detalhe para modelo interdigital	93

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 -	Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores preparados	49
GRÁFICO 2 -	Histogramas dos eletrocatalisadores preparados	55
GRÁFICO 3 -	Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido. HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura 50 mV s^{-1} a temperatura ambiente	56
GRÁFICO 4 -	Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em meio ácido HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura 50 mV s^{-1} a temperatura ambiente	58
GRÁFICO 5 -	Voltamogramas cíclicos de stripping de CO em meio HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida) oxidação de CO, (linha tracejada) segunda varredura cíclica. Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} a temperatura ambiente	60
GRÁFICO 6 -	Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mol L^{-1} etanol. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} à temperatura ambiente	63
GRÁFICO 7 -	Curva de tempo vs. densidade de corrente dos eletrocatalisadores a 600 mV , em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com etanol 1 mol L^{-1} a temperatura ambiente. Com ampliação na região perto de 1200 s	65
GRÁFICO 8 -	Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em meio HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com 1 (linha preta), 2 (linha vermelha) e 3 (linha azul) mol L^{-1} de etanol. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} à temperatura ambiente	67
GRÁFICO 9 -	Curva de tempo vs. densidade de corrente dos eletrocatalisadores a 600 mV , em meio HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com 1 (linha preta), 2 (linha vermelha) e 3 (linha azul) mol L^{-1} de etanol à temperatura ambiente	68
GRÁFICO 10 -	Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} à temperatura ambiente	69
GRÁFICO 11 -	Voltamogramas cíclicos de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ com variação na concentração de etanol de 1 a 3 mol L^{-1} em HClO_4 e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} a temperatura ambiente	71
GRÁFICO 12 -	Curva de tempo vs. densidade de corrente de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ e (b) $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$, a 600 mV , em HClO_4 e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, variando a concentração de etanol de 1 a 3 mol L^{-1} a temperatura ambiente	72
GRÁFICO 13 -	Espectro de FTIR <i>in situ</i> em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 e etanol de 1 mol L^{-1} . Espectro de referência a $0,05 \text{ V}$. Espectros coletados a cada intervalo de $0,05 \text{ V}$. Resolução espectral de 8 cm^{-1} . Janela ótica de CaF_2	76
GRÁFICO 14 -	Absorbâncias normalizadas para produção de CO_2 e ácido acético extraídas do Gráfico 13. (A) e (B) comportamento eletroquímico:	

- varreduras anódicas extraídas do Gráfico 06; (C) e (D) Absorbâncias normalizadas para CO₂ em função do potencial; (E) e (F) absorbâncias normalizadas para ácido acético - HAc, em função do potencial 80
- GRÁFICO 15 - Espectro FTIR *in situ* em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. Pt₃Sn₃Rh₁/C com concentração de etanol: (A) 1, (B) 2 e (C) 3 mol L⁻¹; Pt₅Sn₄Rh₁/C com concentração de etanol: (D) 1, (E) 2 e (F) 3 mol L⁻¹ em 0,1mol L⁻¹ HClO₄. Espectro de referência a 0,05 V. Espectros coletados a cada intervalo de 0,05 V. Resolução espectral de 8 cm⁻¹. Janela ótica de CaF₂ 83
- GRÁFICO 16 - Absorbâncias normalizadas para produção de CO₂ e ácido acético extraídas do Gráfico 8. Comportamento eletroquímico: varreduras anódicas de (A) Pt₃Sn₃Rh₁/C e (B) Pt₅Sn₄Rh₁/C extraídas do Gráfico 06; (C) e (D) Absorbâncias normalizadas para CO₂ e ácido acético – HAc em função do potencial 86
- GRÁFICO 17 - Curva de potencial *vs.* densidade de corrente e densidade de potência *vs.* densidade de corrente da oxidação de etanol 1, 2 e 3 mol L⁻¹ a 90 °C com pressão de 3 atm no lado do cátodo, com eletrodo: (a) Pt₃Sn₁/C, (b) Pt₁Sn₁/C, c) Curva de potencial *vs.* densidade de corrente e d) densidade de potência *vs.* densidade de corrente da oxidação de etanol 2 mol L⁻¹ a 90 °C com pressão de 3 atm no lado do cátodo, com eletrodo PtSn/C e PtSnRh/C e Pt/C para comparação. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm⁻², 15 % Nafion® e 40% metal/C. Camada difusora com 15% PTFE 90
- GRÁFICO 18 - Curva de potencial *vs.* densidade de corrente e densidade de potência *vs.* densidade de corrente da oxidação de etanol 2 mol L⁻¹ a 90 °C com pressão de 3 atm no lado do cátodo, com eletrodo Pt₃Sn₁/C e Pt/C, ânodo e cátodo respectivamente. Utilizando placas de grafite com diferentes geometrias (serpentina, interdigital e trapezoidal) dos canais de distribuição para o lado anódico e modelo serpentina para lado catódico . Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm⁻² e 40% metal/C, 15 % Nafion® e Camada difusora com 15% PTFE 95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Características dos tipos de células a combustível	19
TABELA 2 -	Regiões aproximadas de absorção para vários tipos comuns de ligação	28
TABELA 3 -	Espécies identificadas no espectro infravermelho para eletrooxidação do etanol	29
TABELA 4 -	Composição atômica nominal dos eletrocatalisadores preparado por MAF.	48
TABELA 5 -	Tamanho de partícula e parâmetros de rede (DRX) de eletrocatalisadores preparadas por MAF	51
TABELA 6	Densidade de corrente após 20 min a 600 mV em eletrólitos ácidos e básicos para PtSn/C com as variações na concentração de etanol	73
TABELA 7	Desempenho dos catalisadores na curva de polarização e curva de potência	91
TABELA 8	Desempenho das placas de grafite com diferentes geometrias dos canais de distribuição na curva de polarização e curva de potência.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

- AFC - Células a Combustível Alcalinas;
- DEFC – Células a Combustível de Etanol Direto;
- DAFC – Células a Combustível de Álcool Direto;
- DMFC – Células a Combustível de Metanol Direto;
- DRX – Difração de raios-X;
- EDG – Eletrodo de difusão Gasosa
- ERH- Eletrodo Reversível de Hidrogênio;
- FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;
- HAc – Ácido Acético;
- HPLC – High Performance Liquid Chromatography;
- MAF – Método do Ácido Fórmico;
- MCFC - Célula a Combustível de Carbonato Fundido;
- MEA – Conjunto eletrodo/membrana;
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão;
- PAFC - Célula a combustível de Ácido Fosfórico;
- PEMFC - Célula a combustível de Membrana de Troca Protônica;
- PTFE – Politetrafluoretileno (Teflon);
- PVP – Polivinilpirrolidona;
- SOFC - Células a combustível de Óxidos Sólidos;
- VC – Voltametria Cíclica;
- CA – Cronoamperometria;
- a – atividade dos componentes na reação eletroquímica;
- E – Energia (Potencial);
- E° - Energia padrão (Potencial padrão);
- F – Constante de Faraday;
- G – Energia livre de Gibbs;
- H – Entalpia;
- R – Constante dos gases;
- RRO - reação de redução de oxigênio,
- SB -12 - surfactante, 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato;

PVP – Polivinilpirrolidona;

P - Densidade de potência

z^+ – elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE GRÁFICOS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS	xiii
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Células a combustível	18
2.2 Etanol como alternativa de combustível e sua problemática.....	20
2.3 Célula a combustível de etanol direto.....	22
2.4 Eletrocatalisadores para oxidação de etanol	25
2.5 O uso da espectroscopia no infravermelho	27
2.6. Diferentes métodos de preparação de eletrocatalisador.....	30
2.7 Eficiência de uma célula a combustível.....	31
3. OBJETIVOS	35
4. METODOLOGIA	36
4.1 Preparação e Caracterização Física	36
4.1.1 Metodologia de preparação	36
4.1.2 Caracterização física	38
4.2 Caracterização Eletroquímica.....	39
4.2.1 Voltametria e cronoamperometria	39
4.2.2 Normalização da área eletroativa.....	41
4.2.3 Voltametria na presença de etanol	41
4.3 Caracterização Espectroeletróquímica.....	42
4.4 Testes em Célula unitária.....	44
4.4.1 Preparação de EDG.....	44
4.4.2 Medidas em Célula unitária	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Preparação e Caracterização física	48
5.1.1 Difração de Raios X	49
5.1.2 Microscopia eletrônica de alta resolução.....	52
5.2 Caracterização Eletroquímica.....	56
5.2.1 Ouro (Au) como substrato	56

5.2.2 Voltametria no eletrólito suporte	57
5.2.3 Normalização da área eletroativa por <i>stripping</i> de CO	59
5.2.4 Voltametria e cronoamperometria na presença de etanol.....	61
5.2.5 Atividade catalítica em soluções ácidas e básicas	69
5.3 Caracterização Espectroeletróquímica.....	74
5.3.1 A natureza do eletrocatalisador	75
5.3.2 O efeito de altas concentrações	82
5.4 Testes na célula unitária.....	87
5.4.1 O efeito da concentração do etanol e da natureza do catalisador	88
5.4.3 O efeito de diferentes geometrias dos canais da placa de grafite	92
6. CONCLUSÃO	98
REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível que usam etanol como combustível (DEFC, sigla do inglês Direct ethanol Fuel Cell) funcionam nas mesmas condições que as células que utilizam como combustível o hidrogênio. No entanto, ainda existem vários problemas específicos a serem resolvidos, principalmente em relação aos subprodutos formados durante a oxidação do etanol e ao estudo de catalisadores viáveis a sua oxidação. Neste último caso, os eletrocatalisadores estudados têm sido diferenciados pela natureza do metal, composição de liga (mono/bi ou ternária, e somente alguns quaternários), relação atômica (concentração), carga sobre material suporte e a metodologia de preparação desses eletrocatalisadores.

A reação de oxidação do etanol pode seguir diferentes caminhos, passando por vários intermediários, cuja identificação é extremamente importante e uma tarefa não trivial. Os principais intermediários observados são o ácido acético, acetaldeído e monóxido de carbono. Sendo que este último apresenta-se como o mais prejudicial ao funcionamento da célula, pois fica fortemente adsorvido sobre a platina, catalisador mais largamente usado, e impede a oxidação do combustível.

Além disso, a membrana de Nafion® utilizada como eletrólito nas DEFC não é totalmente impermeável ao etanol, o qual a atravessa e atinge o cátodo, interferindo na reação de redução do oxigênio, diminuindo ainda mais sua eficiência.

Apesar destes pontos que podem ser considerados desfavoráveis, observa-se que há um interesse em utilizar as células a combustível de etanol direto como fonte de energia em equipamentos eletrônicos portáteis, porque as DEFC podem operar por longos períodos a temperatura e pressão atmosférica, sendo assim alvo deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a Combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica com grande eficiência [1, 2]. Elas têm sido ativamente investigadas como alternativa atrativa para geração de energia e como possíveis substitutos das máquinas de combustão interna, uma vez que operando com seu combustível mais ideal (hidrogênio) tem como único produto a água.

Portanto, as células a combustível contribuem para a redução do consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis, para a diminuição do efeito estufa e de outros fatores negativos, principalmente relacionados ao meio ambiente, ao mesmo tempo em que oferecem oportunidades para o desenvolvimento e o crescimento econômico [3, 4, 5]

Além disso, a limitação dos recursos energéticos na natureza, o aumento do consumo de energia e o aumento da conscientização para a conservação do meio ambiente favorecem a pesquisa e o desenvolvimento em sistemas de células a combustível, especialmente em região como a Amazônia, que possui diferenças geográficas em relação a outros estados, com sistemas de logística complexos devido às várias comunidades isoladas.

As células a combustível são usualmente classificadas de acordo com o tipo de eletrólito usado: PEMFC (polimérico sólido), AFC (alcalina), MCFC (carbonato fundido), SOFC (óxidos sólidos) e PAFC (ácido fosfórico). A Tabela 1 expressa um resumo dessas cinco células, dispendo suas principais características e aplicações. Dentre elas, as PEMFC apresentam-se como as mais promissoras. Em especial por operarem em baixas temperaturas (abaixo de 120°C) e a possibilidade de aplicações estacionárias, veiculares e em equipamentos portáteis [6].

Sistemas de células a combustível	Temperatura de operação (°C)	Eficiência da célula (%)	Eletrólito	Área de aplicação	Reações eletroquímicas típicas
Alcalina – AFC	60-90	55	35-40% de KOH	Fontes estacionárias	A: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Ácido Fosfórico - PAFC	150-220	55	H ₃ PO ₄ concentrado	Fontes móveis, portáteis e estacionárias (50-500kW; 1,5 e 11MW)	A: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Carbonato Fundido - MCFC	600-700	60-65	Carbonatos (Li, Na, K), numa matriz de LiAlO ₂	Fontes estacionárias	A: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Óxidos Sólidos - SOFC	800-1000	55-65	Dióxido de zircônio com ítrio estabilizado (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	Fontes estacionárias	A: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Eletrólito Polimérico - PEMFC	50-80	50-60	Membrana polimérica (Nafion)	Fontes móveis, portáteis e estacionárias	A: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

A: ânodo C: cátodo

Tabela 1 - Características dos tipos de células a combustível

FONTE: referência 7,8.

O combustível considerado mais ideal para a PEMFC é o hidrogênio, que pode ser obtido, por exemplo por processo de reforma, mas vários estudos têm objetivado o uso de combustíveis alternativos, por exemplo álcoois de cadeia pequena e isso se justifica pela dificuldade de armazenamento e transporte do hidrogênio gasoso.

2.2 Etanol como alternativa de combustível e sua problemática

Uma alternativa seria aplicar combustíveis líquidos nas células a combustível, por exemplo, metanol ou etanol, que funcionam nas mesmas condições que as células que utilizam o hidrogênio como combustível. Mas ainda existem vários problemas a serem resolvidos, principalmente em relação aos subprodutos formadas durante a oxidação desses álcoois [9] e ao processo de cruzamento (crossover) do combustível de um eletrodo para o outro através da membrana polimérica, normalmente Nafion[®]. Basicamente, o crossover depende do aumento da concentração do álcool, da temperatura de operação e da densidade de corrente [10].

Esse cruzamento, que pode ser tanto do etanol como de espécies intermediárias e produtos formados, tem sido estudado e quantificado em vários estudos [10-12]. Nesses estudos foram verificados que o problema associado ao crossover está no surgimento de falsos potenciais (chamados de potenciais mistos) no lado do cátodo. Nesse caso, devido a reações simultâneas da redução de oxigênio e oxidação de etanol, conforme reação abaixo [11].



Nessa etapa surgem produtos como acetaldeído e ácido acético formados no lado do cátodo, porém existe uma menor taxa de formação ou de possibilidades de quantificação para o acetaldeído, e a explicação está em torno do baixo fluxo de etanol (no crossover) e maior

concentração de oxigênio. De certa forma pode-se esperar também que o acetaldeído produzido saia facilmente, uma vez que, como é muito volátil, é empurrado pelo fluxo de gás do compartimento catódico. Já para o ácido acético foi verificado que sua produção no cátodo não é dependente da corrente que passa pela célula a combustível, pois suas medições foram realizadas a circuito aberto (sem passagem de corrente) [11]. Para reverter esse quadro recorre-se a estudos de pesquisa e desenvolvimento de novas membranas que substituam o Nafion com maior condutividade iônica e sem ou baixa permeabilidade ao álcool.

O etanol é um combustível que possui baixa toxicidade e maior densidade energética quando comparado ao metanol [12,13]. 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. Em condições padrão, a oxidação completa do etanol a CO₂ envolve 12 elétrons e sua eficiência energética reversível (n_{rev}), conforme equação abaixo é de 97%, que o torna um combustível promissor para células a combustível [14].

$$n_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1)$$

Porém, esses dados são considerados em potenciais de equilíbrio e quando não se tem corrente passando pelo sistema, para esse último caso, a eficiência é severamente afetada [14]. Mais tarde serão apresentadas as três perdas no potencial em relação ao potencial de circuito aberto (sobrevoltagem ou polarizações) que de forma intrínseca surgem quando uma célula a combustível está em funcionamento, ou seja, precisamente quando se tem passagem de corrente pela célula.

No Brasil, pela alta disponibilidade e um sólido conhecimento na produção do etanol, torna-se assim de grande interesse a aplicação desse álcool como combustível, uma vez que colocado em uso como combustível evita o desequilíbrio de gás carbônico na atmosfera,

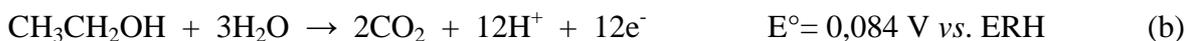
considerando que a produção do etanol seja feita através da fermentação da cana de açúcar [13].

2.3 Célula a combustível de etanol direto

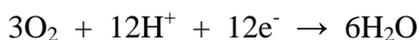
As células a combustível de etanol conhecidas como DEFC, possuem na sua constituição básica (eletrodos e eletrólito) um conjunto chamado MEA (do inglês Membrane Electrode Assembly), formado por uma membrana polimérica iônica condutora e eletrodos cátodo e ânodo, agrupados por pressão. Nesse sistema o etanol é injetado diretamente no compartimento anódico que se oxida em contato com o catalisador liberando elétrons, que vão em direção ao cátodo [12].

De forma geral as reações que ocorrem nas DEFC são descritas abaixo:

Reação geral no ânodo



Reação geral no cátodo



A reação global na célula



A oxidação completa do etanol a CO_2 possui etapas paralelas com formação de vários intermediários, não elucidados completamente. Uma breve descrição geral dessas etapas pode ser vista através de dois mecanismos proposto por Lamy e colaboradores em meio ácido [15].





A Reação d é dita como uma reação completa da oxidação do etanol a CO_2 , gerando assim 12 elétrons, com dois intermediários adsorvidos C_1 e C_2 , os quais são gerados por fragmentos da molécula de etanol e adsorvidos com um ou dois carbonos, respectivamente. Esta primeira reação pode ser vista como oxidação direta, pois não forma intermediários estáveis, não levando em consideração o CO adsorvido.

A Reação e é observada como uma reação de oxidação incompleta do etanol através da formação de intermediários fortemente adsorvidos, não necessariamente com formação do ácido acético a partir da oxidação do aldeído, sendo ainda complexa a verdadeira natureza das espécies adsorvidas [15-18], o que torna uma reação não completamente compreendida. Além disso, a quebra da ligação C-C não é trivial e gera outro problema para a eletrocatalise da oxidação do etanol, o que impulsiona a busca por eletrocatalisadores mais eficientes.

Outra descrição bem simples e que ilustra bem a situação acima foi feita por Camara e colaboradores [17], como pode ser observado na Figura 1. Uma vez que o ácido acético seja formado, torna-se quase impossível a oxidação a CO_2 , a não ser que se disponha de altos potenciais, o que é inviável para uma célula a combustível. A rota que forma acetaldeído, gerando dois elétrons, é bastante interessante na descrição da oxidação parcial do etanol, o que a torna modelo no entendimento da quebra da ligação C-C, e leva a busca de eletrocatalisadores eficientes, multifuncionais e seletivos [19-21]. Entretanto a formação de CO_2 caracteriza a oxidação completa de pequenas moléculas orgânicas, sendo, portanto, a rota mais desejável quando se oxida o etanol.

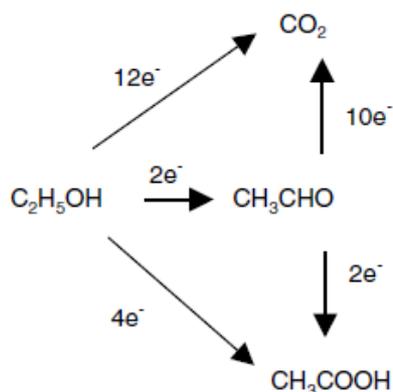


Figura 1 - Esquema das vias de oxidação do etanol
FONTE: referência 17.

O monóxido de carbono também é um produto da oxidação incompleta da molécula de etanol e se adsorve fortemente sobre a superfície da platina, apresentando energia de adsorção de 340 kJ mol^{-1} [22]. Uma vez adsorvido, o CO obstrui os sítios ativos do catalisador, necessários para oxidação do combustível. Nesse caso o entendimento da oxidação do CO facilita a escolha de eletrocatalisadores que possam ser tolerantes ao mesmo [23].

A adsorção do monóxido de carbono sobre a superfície da platina ocorre de três formas: a forma linear, onde envolve um átomo de platina por uma molécula de CO; forma de ponte, com dois átomos de platina por molécula de CO e a forma *three-fold* que envolve três átomos de platina por molécula de CO.

A determinação dessas espécies intermediárias adsorvidas e dos produtos formados na oxidação do etanol continua sendo alvo de várias técnicas, da qual podemos citar o emprego da Espectroscopia no infravermelho combinada às análises voltamétricas, análises

espectroeletróquímicas [17, 18, 24, 25, 26], estudos com espectrometria eletroquímica diferencial de massas [9, 27, 28], e estudos com sistema integrado com HPLC [29, 30].

Além disso, outro ponto a ser observado na DEFC é o processo de cruzamento (crossover) do combustível de um eletrodo para outro, o que causa uma competição com o processo de redução do oxigênio, afetando diretamente o potencial da célula e causando despolarização no lado do cátodo. Ainda assim, o crossover do etanol através da membrana de Nafion é menor quando comparado ao metanol [31].

2.4 Eletrocatalisadores para oxidação de etanol

Vários eletrocatalisadores têm sido pesquisados para serem usados no ânodo da DEFC, sendo que a grande parte utiliza platina como metal base, ligas binárias PtRu e PtSn e estes como metais base para eletrocatalisadores ternário e quaternário [32-35], e também o uso de elementos conhecidos como terras raras foram citados no trabalho de Antolini e Perez [36].

PtSn e PtRu são os principais eletrocatalisadores binários utilizados até o momento. O mecanismo dessa eletrocatalise é conhecido como bifuncional, sendo necessária à promoção de espécies oxigenadas por outros metais da liga para a oxidação completa do etanol a CO_2 [32]. O entendimento deste processo é considerado como base para estudo de eletrocatalisadores ternários que são utilizados como ânodos na DEFC [34].

A adsorção de etanol sobre platina é parcialmente inibida pelo segundo metal, e isso se atribui ao efeito da diminuição dos sítios vizinhos da platina e consequente a quebra da ligação C-C. Além disso, observa-se uma contribuição favorável para a oxidação de espécies intermediárias, sendo notável uma melhor atividade catalítica quando comparada a eletrocatalisadores com apenas platina.

A carga dos metais presentes no eletrocatalisador é um importante parâmetro na oxidação do etanol. Lamy e colaboradores [37] observaram, por exemplo, um desempenho muito insatisfatório para liga PtRu, com relação atômica 4:1, para a oxidação de etanol em temperatura ambiente. Quantidades de rutênio abaixo de 20% na liga PtRu podem não oferecer sítios efetivos para a oxidação de espécies adsorvidas sobre a platina. Entretanto, o aumento da quantidade de rutênio (por exemplo PtRu 1:3) pode aumentar a atividade na oxidação do álcool [38]. Um estudo realizado com eletrodepósitos verificou uma relação ótima para PtRu de 3:2 [39], o mesmo pode ser encontrado em trabalhos realizados por Neto e colaboradores utilizando eletrocatalisadores nanoparticulados suportados em carbono de alta área superficial [40].

O entendimento da eletrocatalise frente à liga binária PtRu/C tem sido importante para a inserção de um terceiro metal, menos nobre, como Ni [41], com aumento da área eletroquimicamente ativa ou molibdênio [42] que na composição Pt:Ru:Mo 1:1:1 demonstrou um bom desempenho na oxidação do etanol, promovendo a dessorção de espécies intermediárias e clivagem da ligação C-C.

Entretanto, eletrocatalisadores PtSn/C têm demonstrado ser mais eficiente nas DEFC [24, 27, 28, 43-46], cujo estudo tem sido realizado variando a composição de platina e estanho, tendo os melhores desempenhos verificados para composições atômica de platina e estanho de Pt:Sn 3:1 e 1:1. No entanto, também tem sido observado que Pt₉Sn₁ apresenta desempenho semelhante a estes eletrocatalisadores.

Tem sido verificado que a preparação da liga PtSn por redução química apresenta um bom rendimento quando realizado tratamento térmico a 200°C permitindo um aumento na densidade de potência de até duas vezes o valor para o mesmo material sem tratamento térmico e maior incremento no grau de liga sem modificar a estrutura cúbica de face centrada

da Pt [45]. Todas as observações feitas nesses trabalhos também sugerem que o desempenho dos eletrocatalisadores depende do método de preparação.

2.5 O uso da espectroscopia no infravermelho

A técnica espectroscópica na região do infravermelho é uma importante ferramenta para o entendimento do mecanismo de eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas, como metanol, etanol e glicerol. O esclarecimento das diferentes etapas de adsorção dão início ao entendimento do mecanismo de reação, e isso se reflete no uso adequado e eficiente de eletrocatalisadores, inicialmente tendo a platina como catalisador básico [9].

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada na vibração de átomos e moléculas, nesse caso quase todas as ligações covalentes, sejam de compostos orgânicos ou inorgânicos absorvem várias frequências da radiação eletromagnética na região do infravermelho. Desse modo o espectro infravermelho de modo geral é obtido pela passagem da radiação infravermelha pela amostra e determinado pela fração da radiação incidente em que é absorvida em energias particulares. Essa energia associada aos picos no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula, que corresponde a ligações específicas [47, 48].

A absorção da radiação infravermelha deve-se a uma característica específica da molécula, por exemplo, variações no momento de dipolo elétrico da molécula durante a vibração, o que naturalmente torna a técnica seletiva. Essa região da radiação eletromagnética está entre a luz visível e micro-ondas (400 a 800 nanômetros), porém a região vibracional do infravermelho está em comprimentos de onda de 2,5 a 25 micrômetros, a qual corresponde uma região de interesse para química [49].

Mesmo que grupos idênticos de ligações possam aparecer em moléculas diferentes, o ambiente em cada amostra é diferente e isso confere padrões de absorção diferentes, onde ao

final o espectro infravermelho pode ser identificado como uma impressão digital da molécula [49]. Além disso, o uso da técnica gera informações estruturais da molécula, pois certas ligações, identificadas na Tabela 2, são observadas em regiões específicas do infravermelho vibracional. Nesse caso, o uso do número de onda ($\bar{\nu}$) é preferível uma vez que expressa a proporcionalidade direta com a energia. Sua conversão a partir do comprimento de onda (λ) se dá pelo inverso da mesma, como mostrado na equação abaixo.

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad (2)$$

Existem dois tipos de modos vibracionais que são ativos no infravermelho, conhecidos como modos de estiramento e deformação angular. Os modos de estiramento geralmente ocorrem em maiores frequências que o modo de deformação e ambos possuem outros tipos mais complexos. A explicação para um modo vibracional ser ativo no infravermelho deve estar em torno da simetria molecular e teoria de grupos da molécula e está além da discussão aqui apresentada.

Ligação	Frequência (cm^{-1})	Comprimento de onda (μm)
C-Cl, C-O, C-N, C-C	1550 - 650	6,5 - 15,4
C=C, C=N, N=O	1650 - 1550	6,1 - 6,5
C=O	1800 - 1650	5,5 - 6,1
C≡C, C≡N, X=C=Y (C, O, N, S)	2500 - 2000	4 - 5
C-H, O-H, N-H	4000 - 2500	2,5 - 4

Tabela 2 - Regiões aproximadas de absorção para vários tipos comuns de ligação
 FONTE: referências 47 e 49.

Para o entendimento da reação de eletrooxidação da molécula de etanol em meio ácido são consideradas as espécies apresentadas na Tabela 3. Nesse caso são avaliadas as principais espécies intermediárias e os produtos finais da eletrooxidação do etanol nos potenciais aplicados. Basicamente, o que se espera é estabelecer um vínculo entre a natureza das espécies que estão sendo formadas com os parâmetros eletroquímicos, por exemplo, com a corrente que circula no sistema ou com o potencial do eletrodo. O conhecimento dessa etapa colabora para o esclarecimento dos fenômenos que ocorrem na superfície eletródica, que vai de estruturas simples e orientadas, como Platina, amplamente usada nos estudos [9], até estruturas complexas, geralmente usando a platina como eletrocatalisador base em estudos em meio ácido [50].

Espécies	Bandas no IV-TF (cm^{-1})	Modo vibracional
H ₂ O	3500 – 3000	Estiramento O-H
Acetaldeído e Ácido acético	3000 – 2500	Estiramento assimétrico C-H (-CH ₃)
CO ₂	2343	Estiramento assimétrico (O=C=O)
CO (linearmente adsorvido)	2031	Estiramento C-O
Acetaldeído e ácido acético	1721	Estiramento C=O
H ₂ O	1600	Deformação angular H-O-H
Acetaldeído	1397	Deformação angular simétrica -CH ₃
Ácido acético	1281	Estiramento O-H e C=O (-COOH)
Acetaldeído	933	Estiramento assimétrico C-C-O

Tabela 3 - Espécies identificadas no espectro infravermelho para eletrooxidação do etanol
FONTE: referência 51.

2.6 Diferentes métodos de preparação de eletrocatalisador

Diferentes metodologias de preparação de eletrocatalisadores têm sido empregadas, sempre objetivando melhores desempenhos, principalmente no que diz respeito às propriedades superficiais dos eletrodos [32, 52 - 54]. As metodologias mais empregadas são classificadas de um modo geral em eletroquímicas, envolvendo métodos espontâneos e não espontâneos; rotas coloidais, em que se destaca o método Bonnemann [55, 56]; e os métodos de redução-impregnação, onde se destacam como agentes redutores o ácido fórmico e álcoois (etilenoglicol comumente usado).

Brankovic e colaboradores [57] prepararam por deposição espontânea um eletrocatalisador para oxidação de álcoois com baixo teor de platina. Conforme os autores, este eletrocatalisador apresenta alto desempenho, além de tolerante ao processo de envenenamento por CO, tal processo de deposição espontânea envolve a simples redução da platina sobre nanopartículas de Ru com atmosfera inerte controlada, sem a necessidade de um pulso galvanostático externo.

Na metodologia de preparação via redução química, o Método do Ácido Fórmico, desenvolvido por Gonzalez e colaboradores [58], é um método simples que visa uma superior atividade catalítica com possibilidade de menor quantidade do catalisador nobre. Este método tem uma larga aplicação, inclusive na preparação de catalisadores binários e ternários para oxidação de pequenas moléculas orgânicas [44].

Outro método simples e reprodutível bem empregado para obtenção de eletrocatalisadores é o de redução por álcool, desenvolvido por Toshima e Yonezawa [59]. Neste método há um refluxo contínuo de solução alcoólica que contém o precursor do metal de interesse. Metanol, etanol e etilenoglicol são os álcoois mais utilizados, sendo que nos dois primeiros álcoois usa-se um surfactante, geralmente 3-(dodecildimetil amônio)-propano-1-

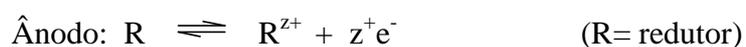
sulfato (SB-12), a fim de controlar o tamanho de partículas através do ambiente organizado que esse tensoativo oferece. Já no caso da utilização de etilenoglicol, a própria molécula do etilenoglicol pode se comportar como agente estabilizante, o que é interessante para obtenção de dispersões coloidais homogêneas.

2.7 Eficiência de uma célula a combustível

O uso de um sistema de células a combustível possui várias vantagens, como por exemplo, a produção de energia limpa, redução da emissão de gases poluentes, o calor gerado pela dissipação do sistema pode ser aproveitado, sem contar o uso de combustível líquido direto [3, 5]. Contudo, o principal aspecto é a conversão de energia com maior eficiência.

Nesse sentido, as células a combustível são mais eficientes na conversão da energia quando comparadas com uma máquina térmica, uma vez que a conversão direta favorece no ganho de energia, diferente dos dispositivos térmicos que operam segundo o ciclo de Carnot. A eficiência teórica nesse caso está relacionada à produção de energia elétrica com o calor dissipado mostrado na Equação 1.

Na célula a combustível surge uma diferença de potencial à medida que as reações eletroquímicas acontecem no ânodo pelo combustível e no cátodo do oxidante na região de catálise. A relação entre a concentração desses reagentes (ou de forma mais eficaz pelas atividades) pode ser avaliada através da equação de Nernst no equilíbrio (Equação 3), de acordo com as semi-reações que acontece nos dois eletrodos [1], Sendo E o potencial entre os dois eletrodos, considerando as atividades das espécies envolvidas, E° o potencial padrão, medido em condições de atividades (a) unitárias, z^+ o número de elétrons envolvidos na reação, R e F são a constante universal dos gases e constante de Faraday, respectivamente.





$$E_{(\text{equilíbrio})} = E^\circ - \frac{RT}{z^+F} \ln \left(\frac{a_{\text{R}^{z+}} a_{\text{O}}}{a_{\text{R}} a_{\text{O}^{z+}}} \right) \quad (3)$$

Numa célula a combustível em operação, os potenciais do eletrodo são diferentes daqueles quando em equilíbrio e essa diferença é proporcional a corrente que passa pela interface eletrodo/eletrólito, podendo-se relacionar o potencial com a corrente. Os desvios dos valores de potencial em relação ao equilíbrio são denominados polarização eletródica e podem ser observado na Figura 2.

Idealmente, o potencial reversível de uma PEMFC operando com H_2/O_2 é de 1,23 V [1]. Em circuito fechado, o eletrodo é subtraído de três tipos de polarizações do eletrodo: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa.

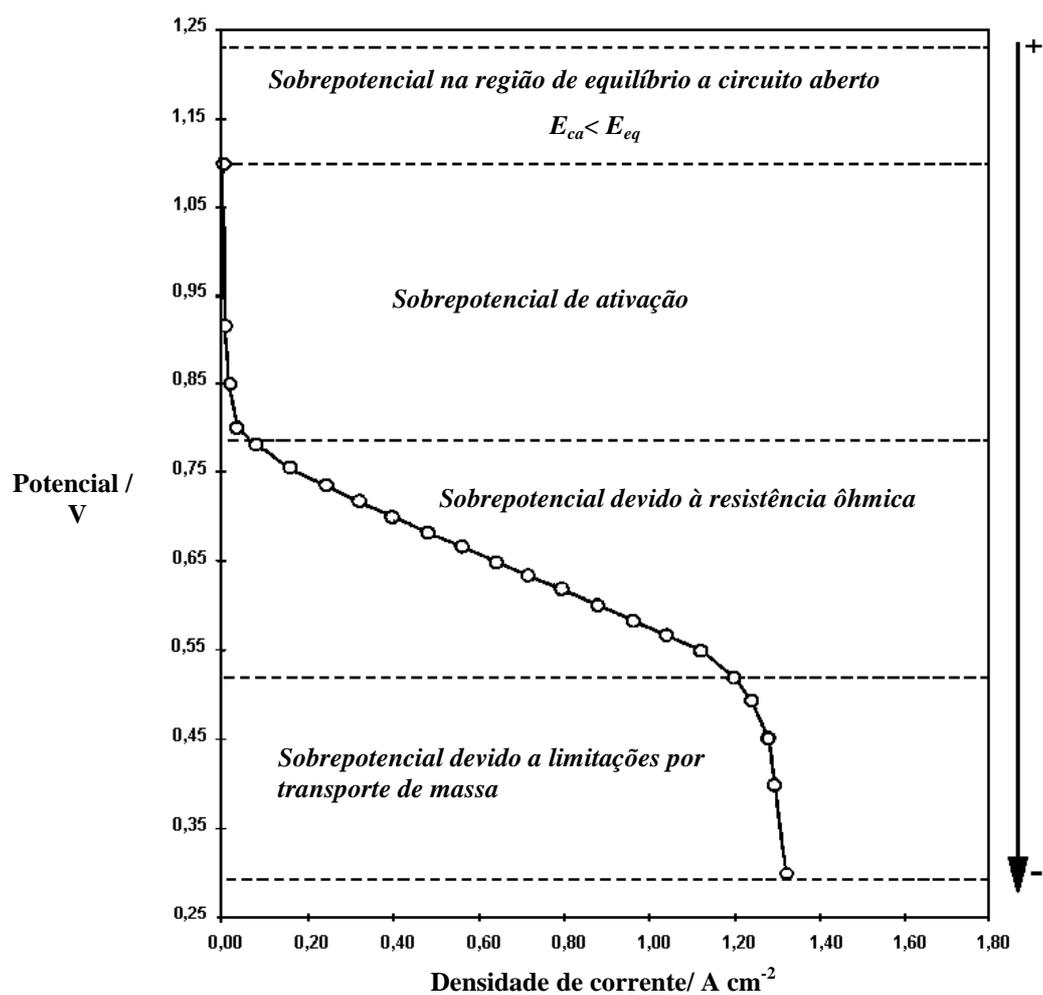


Figura 2 - Curva de polarização: potencial vs. densidade de corrente numa célula a combustível, com suas principais perdas do potencial

A etapa determinante da velocidade da reação depende exclusivamente da etapa mais lenta, que no caso da reação eletroquímica pode ser qualquer umas etapas da reação que acontece na interface eletrodo/eletrólito, descritas a seguir: 1) existência de uma concentração da espécie reagente perto da interface eletrodo/eletrólito para que a reação ocorra, 2) após adsorção na superfície do eletrodo, ocorre uma reação com transferência de carga, resultando em produto; 3) condução das espécies iônicas até o outro eletrodo [1].

A Figura 2 mostra que em densidades de correntes baixas e/ou alta concentração dos reagentes a reação de transferência de elétron entre as espécies e o eletrodo é limitada pela barreira de ativação, nesse caso ocorre uma perda de potencial nessa região que varia entre 0,2-0,3 V, sendo chamada de polarização por ativação. Em densidades de correntes elevadas ou quando a concentração das espécies que transportam as cargas for pequena (baixa condutividade do eletrólito) e imperfeições na condução eletrônica do eletrodo, haverá resistências finitas e o sistema é governado pela lei de Ohm, chamada polarização por queda ôhmica, com perdas de 01-0,3 V.

Na região onde o potencial tende rapidamente a zero ocorre polarização por transporte de massa. Em altas correntes e baixas concentrações de reagentes há uma dificuldade da chegada contínua dos reagentes à superfície do eletrodo, levando a perdas significativas, onde o potencial tende a cair rapidamente à zero.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Estudar a reação de eletrooxidação de etanol em eletrocatalisadores binários e ternários, identificando possíveis intermediários, para aplicação em células a combustível de etanol direto.

3.2 Específicos

- Preparar eletrocatalisadores binários e ternários PtM /C e PtMM/C (sendo M=Sn, Rh) com platina como metal base por meio de métodos de impregnação por redução;
- Caracterizar fisicamente os eletrocatalisadores por difração de raios-X, DRX e microscopia eletrônica (parceria com UFMS e IQSC/USP);
- Realizar estudos eletroquímicos em meia-célula da oxidação do etanol;
- Caracterizar a área ativa dos eletrocatalisadores pelas técnicas de voltametria e cronoamperometria;
- Realizar estudos espectroeletroquímicos da oxidação de etanol por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ*;
- Estabelecer um vínculo entre a natureza das espécies que estão sendo formadas com os parâmetros eletroquímicos (corrente que circula no sistema ou o potencial do eletrodo);
- Compreender os fenômenos ocorridos nas superfícies eletródicas;
- Otimizar eletrocatalisadores no estudo da oxidação do etanol em célula unitária,

4. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em três partes: preparação e caracterização física dos eletrocatalisadores, caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica da oxidação do etanol e estudos em célula a combustível unitária. Inicialmente foi feito o processo de lavagem das vidrarias, em três etapas: banho em solução alcalina de permanganato de potássio; lavagem com solução ácida de peróxido de hidrogênio e depois fervida em água purificada por três vezes no mínimo.

Os eletrocatalisadores foram preparados por método de impregnação-redução tendo ácido fórmico como agente redutor (MAF, Método do Ácido Fórmico). A caracterização estrutural foi realizada pela técnica de Difração de raios-X (DRX) e os estudos morfológicos da superfície eletródica foram realizados por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A compreensão dos processos físico-químicos de oxirredução que ocorrem na região de interface eletrodo/solução eletrolítica foi verificada por voltametria cíclica e a atividade catalítica em potenciais definidos foi observada através de cronoamperometria. Os estudos espectroscópicos foram realizados através da técnica de espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.1.1 Metodologia de preparação

Na preparação dos eletrocatalisadores foi usado ácido fórmico como agente redutor. A relação metal:carbono (este usado como suporte) foi de 40 % de metal sendo portanto, catalisadores à base de platina suportados em carbono de alta área superficial.

A preparação dos catalisadores foi feita (Figura 3) a partir de uma suspensão com solução de ácido fórmico contendo pó de carbono (VULCAN XC-72R). A dispersão resultante foi aquecida a 80 °C, com posterior adição, a cada intervalo de tempo, de frações do volume da solução com os reagentes precursores do catalisador ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Merck) devidamente calculadas para cada composição nominal. Teste da presença de íons da platina na solução foram feitas com iodeto de potássio. Ao final da redução, o compósito foi secado a 80 °C por 2 h, tendo-se então os eletrocatalisadores [58].

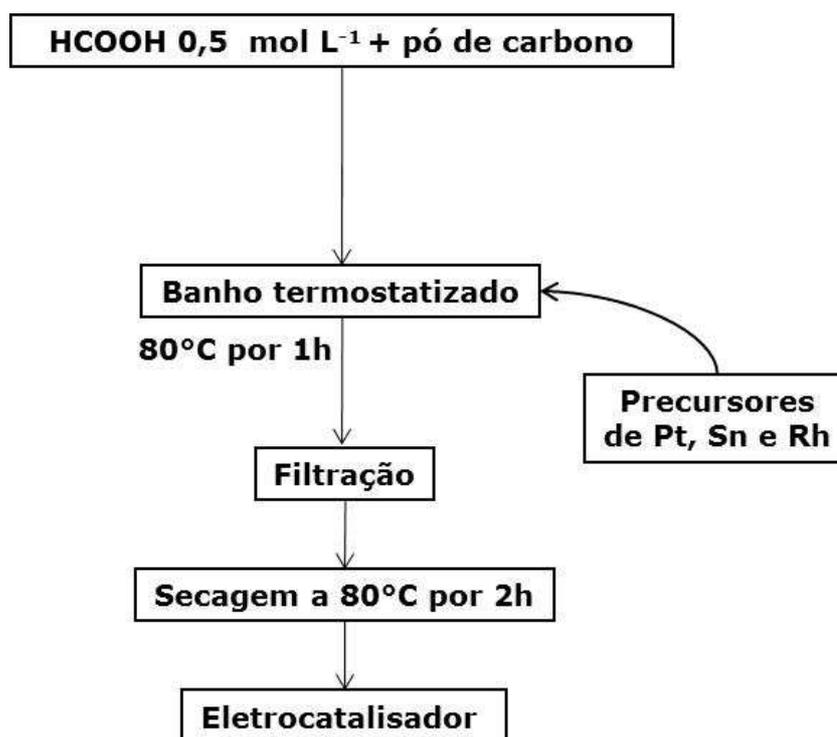


Figura 3 - Metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método MAF

4.1.2 Caracterização Física

Os eletrocatalisadores com diferentes relações atômicas dos metais (composição nominal) foram caracterizados fisicamente através das técnicas de Difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As medidas de DRX foram conduzidas em um difratômetro de ânodo rotatório Rigaku Multiflex RU200B com goniômetro horizontal, software MDI: JCPDS. A velocidade de varredura foi de $0,05 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ para valores de 2θ entre 20 e 90° . Para todas as medidas o comprimento de onda foi de $1,54184 \text{ \AA}$ (radiação $K\alpha$ do Cu).

Os dados de diâmetro médio das partículas foram obtidos segundo a equação de Scherer [60].

$$d = \frac{0,9\lambda_{K\alpha}}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

sendo, d = diâmetro médio das partículas; $\lambda_{K\alpha}$ é o comprimento de onda da radiação incidente correspondente à banda $K\alpha$ Cu; 0,9 corresponde a uma constante de proporcionalidade (função da forma da partícula e da maneira de medir a largura do pico, como se desconhece a forma exata, admite-se forma esférica) e β é a largura do pico na meia altura, em radianos.

O parâmetro de rede dos eletrocatalisadores foi determinado com o auxílio do programa Unitcell® [61], de onde se estima todos os planos referentes à platina e não apenas o de uso comum (220), necessário para utilizar a lei de Bragg por exemplo, embora este plano se refira como isento de contribuição do carbono usado como suporte [62].

Informações morfológicas dos catalisadores (tamanho de partícula e distribuição) foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando uma lente Carl Zeiss CEM 902, aparelhos com um Proscan high-speed slow-scan da câmera CCD e digitalizadas (1024×1024 pixels, 8 bits), utilizando o software Analysis. As distribuições de

tamanho de partícula foram determinadas através da medição das nanopartículas de micrografias usando o programa AxioVs40 V 4.8.2.0.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.2.1 Voltametria e Cronoamperometria

A caracterização eletroquímica dos electrocatalisadores foi realizada mediante voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA), com auxílio de um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 128N. A técnica de voltametria cíclica é fundamental para caracterização da área ativa dos eletrodos, onde se usou uma célula eletroquímica simples de três eletrodos (Figura 4).

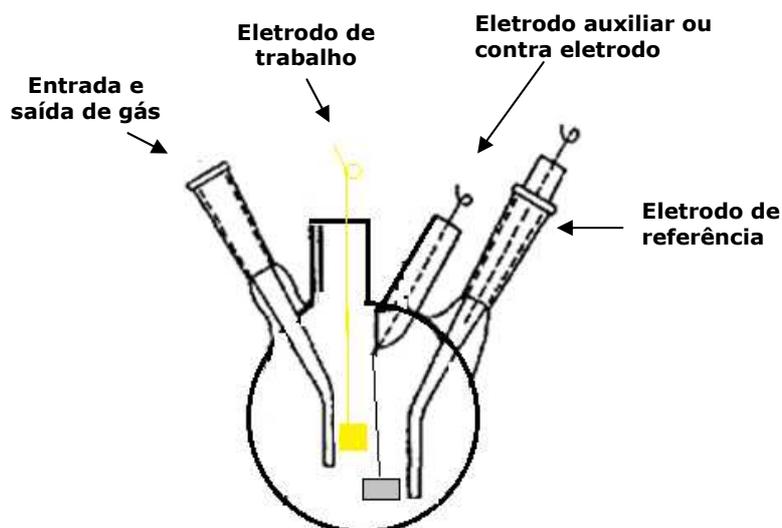


Figura 4 - Esquema de uma célula eletroquímica para medidas de VC e CA

Fizeram parte da célula eletroquímica um eletrodo de trabalho de disco de ouro (usado como substrato), com $0,78 \text{ cm}^2$ de área, um eletrodo de referência reversível de hidrogênio

(ERH) e um contra-eletródo (placa de platina), imersos em um eletrólito suporte (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Uma suspensão formada com isopropanol, nafion e eletrocatalisador foi preparada e depositada sobre o disco de ouro (Au) com posterior evaporação de todo o solvente em temperatura ligeiramente acima da ambiente. Em seguida, algumas gotas da solução Nafion/metanol foram adicionadas sobre a superfície para melhor adesão/proteção da camada catalisadora sobre a superfície do Au e depois evaporado o solvente em temperatura ambiente, conforme Figura 5.

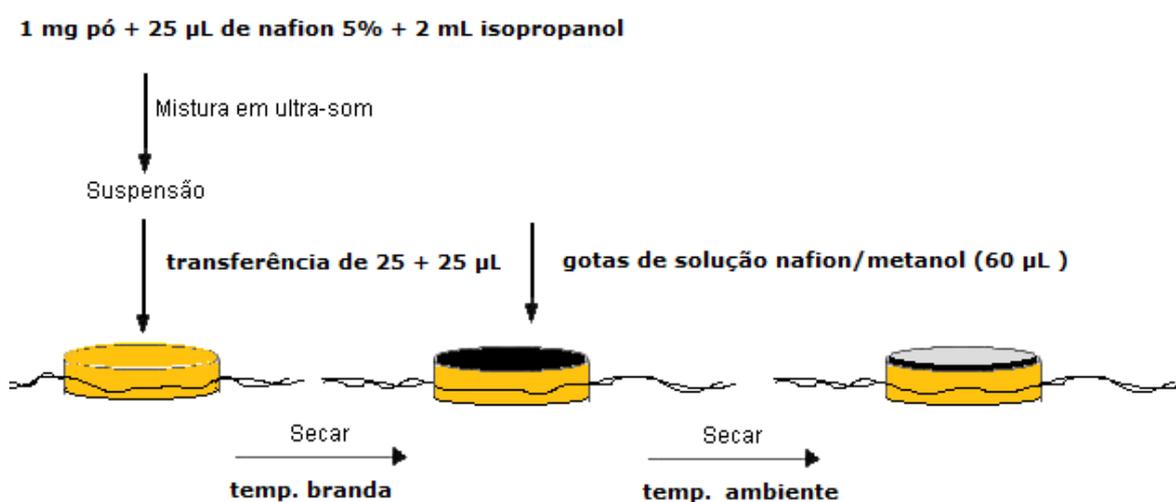


Figura 5 - Diagrama da preparação da camada catalisadora sobre a superfície de Au

Voltametrias no eletrólito suporte foram realizadas em atmosfera inerte. Após borbulhar N_2 por 10 min, para desoxigenação, uma varredura inicial do eletrodo de disco de Au sem a presença da camada catalisadora, na janela de potencial de $0,05\text{-}1,7 \text{ V vs. ERH}$ foi feita a fim de avaliar a superfície eletródica, bem como a existência de impurezas adsorvidas.

Posteriormente, foram realizadas VCs dos eletrodos com a camada catalisadora com velocidades de varreduras de 10 mV s^{-1} . A janela de potencial utilizada foi 0,05 - 1,1 V para catalisadores com conteúdo de Sn, e 0,05 - 1,45 V para PtRh/C. Todas as respostas de corrente foram normalizadas pela área eletroativa, que será descrita a seguir.

4.2.2 Normalização da área eletroativa

A normalização da área eletroativa dos catalisadores foi verificada através da oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono, CO, previamente adsorvido na superfície do eletrodo [63]. Nesta etapa, o sistema foi polarizado a 0,05 V e o CO foi inserido na célula eletroquímica por cerca de 5 min, e depois purgado com N_2 por 10 min e então foram realizados dois ciclos de varreduras, a primeira para oxidação do CO adsorvido e o segundo ciclo para observar se todo o CO adsorvido havia sido oxidado. A área eletroativa foi determinada segundo a equação abaixo.

$$A = \frac{Q_{CO}}{420 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (5)$$

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 $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ é igual à carga envolvida no processo de adsorção/dessorção de uma monocamada de CO na superfície de platina.

4.2.3 Voltametria na presença de Etanol

O efeito da concentração do álcool foi realizado por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) pela adição de etanol P.A. (Merck) nas concentrações 1, 2 e 3 mol L^{-1} ao eletrólito suporte, em condições similares as citadas na voltametria no eletrólito suporte.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA

As medidas de FTIR (do inglês Fourier Transform Infrared) foram realizadas com o auxílio de um espectrômetro FTIR Bomem (Hartmann & Braun), modelo MB-100, com detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) resfriado com N₂ líquido. Uma célula espectroeletróquímica de três eletrodos foi usada nesta etapa e pode ser observada na Figura 6.

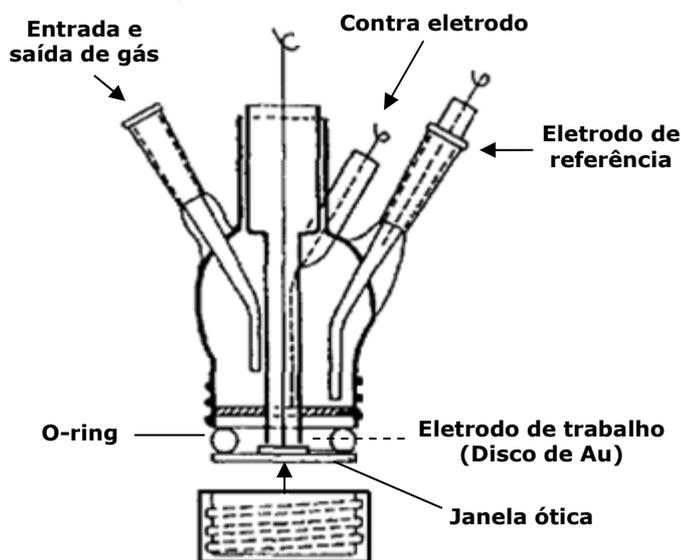


Figura 6 - Esquema de uma célula espectroeletróquímica para medidas com monitoramento *in situ* por FTIR

Conforme o esquema apresentado, a célula é vedada com uma janela ótica (CaF₂) que possui baixa absorvidade da radiação infravermelha incidente, necessária para medidas dentro da faixa de comprimento de onda desejável para a oxidação do etanol com atmosfera controlada pela adição de N₂ dentro do aparelho FTIR a uma vazão constante. A célula

espectroeletrólítica foi acoplada manualmente junto ao espectrofotômetro através de um banco óptico adaptado (Figura 7).

Os experimentos de FTIR *in situ* foram conduzidos na presença de 1 mol L⁻¹ etanol mais 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ em temperatura ambiente. A refletância do espectro foi coletada numa razão (R/R₀) onde R representa um espectro num dado potencial e R₀ é o espectro coletado a 0,05 V. Bandas positivas e negativas representam o consumo e produção de substâncias, respectivamente. Os espectros foram obtidos através da média de 50 interferogramas. Na eletrooxidação de etanol, os espectros foram coletados durante uma voltametria cíclica com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹, sendo que essa velocidade e o número de interferograma permitiram a coleta de um espectro a cada 50 mV, coletados na faixa de potencial 0,05 – 1,45 V *versus* ERH. A Resolução espectral foi 8 cm⁻¹.

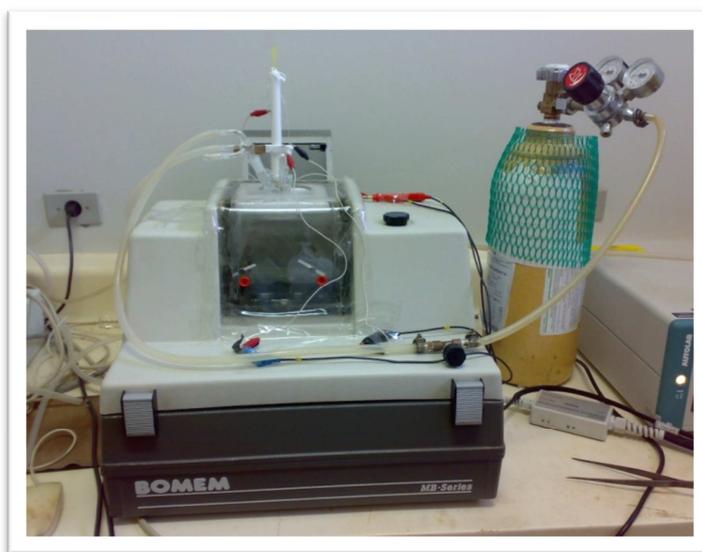


Figura 7 - Célula espectroeletrólítica acoplada ao FTIR

4.4 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA

4.4.1 Preparação de eletrodos de difusão de gás - EDG

4.4.1.1 Tratamento térmico do pó de carbono

O tratamento térmico para a purificação e ativação do pó de carbono (Vulcan XC-72) foi feito em forno tubular com controle de temperatura em atmosfera de argônio a 850 °C por 5 h.

4.4.1.2 Tratamento das membranas

A membrana utilizada foi Nafion® 117 e seu método de tratamento se deu pela permanência por 1 h em H₂O₂ (3 %), depois em H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) sob aquecimento, com posterior lavagem em água a 80 °C.

4.4.1.3 Camada difusora

Esta camada foi preparada a partir da mistura de quantidades determinadas de pó de carbono (Vulcan XC-72) e PTFE (PTFE 30, DuPont), na presença de água, em aparelho de ultrassom. Nesta mistura foi feito o controle de pH (pH=3) para posterior filtração em ambos os lados de um tecido de carbono (PWB-3, Stackpole), previamente tratado termicamente a 450 °C e quimicamente em HNO₃ 25 % v/v a 80 °C por 1 h. Após a filtração, o compósito resultante foi levado ao forno a 280 °C por meia hora para remover os agentes dispersantes do PTFE e finalmente sinterizado a 330 °C por mais 30 min.

4.4.1.4 Camada Catalisadora

Para preparar a camada catalisadora, uma suspensão formada com quantidades desejadas de eletrocatalisador e de solução de Nafion[®] (forma H⁺) foi depositada em uma das faces da camada difusora. Nesta etapa, foram utilizados os eletrocatalisadores preparados pelos métodos de redução química por Ácido Fórmico, descritos na secção 4.1.1.

4.4.2 Medidas em Célula unitária

4.5.2.1 Montagem do Conjunto Membrana/Eletrodo (MEA)

Os conjuntos membrana/eletrodos foram montados conforme esquematizado na Figura 8. Após a montagem, o conjunto foi colocado numa prensa previamente aquecida a 105°C, com posterior elevação da temperatura até 125 °C, para prensagem a 5 ton (1000 kgf cm⁻²) por dois minutos.

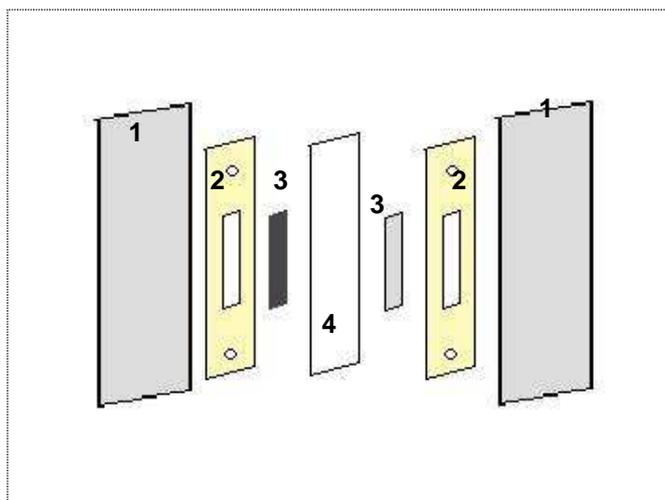


Figura 8 - Esquema de montagem do conjunto eletrodo/membranas. (1) Placas de alumínio, (2) espaçadores, (3) eletrodos e (4) membrana polimérica

Com o MEA montado, o mesmo foi colocado numa célula unitária, como mostrado na Figura 9. A célula unitária é composta de placas de grafite, as quais permitem o contato elétrico e a uniformidade do fluxo de reagentes, e por placas terminais de alumínio, que permitem a coleta da eletricidade e o controle do aquecimento da célula a combustível.

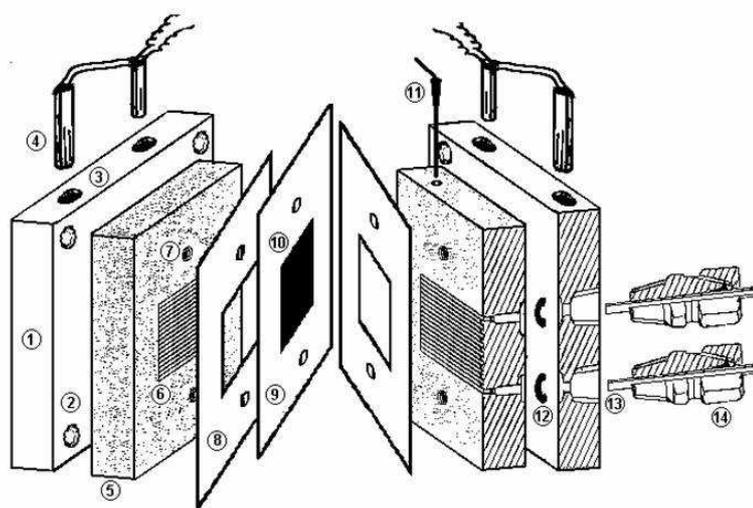


Figura 9 - Desenho esquemático da célula unitária de eletrólito polimérico sólido com seus componentes: (1) placa de alumínio; (2) entrada para parafuso; (3) entrada para aquecedores; (4) aquecedores; (5) placa de grafite; (6) distribuidor do fluxo de gás; (7) guia de ajuste; (8) espaçadores; (9) membrana; (10) eletrodo de difusão de gás; (11) termopar; (12) O-ring; (13) tubo de teflon; (14) conectores

4.4.2.3 Obtenção das curvas de polarização

Na Figura 10 é mostrada a estação de testes de célula a combustível, modelo ETC-500P da ELETROCELL, composta de sistema para umidificação dos gases reagentes, sistema de aquecimento, sistema de controle de corrente e potencial e sistema de controle de pressão.

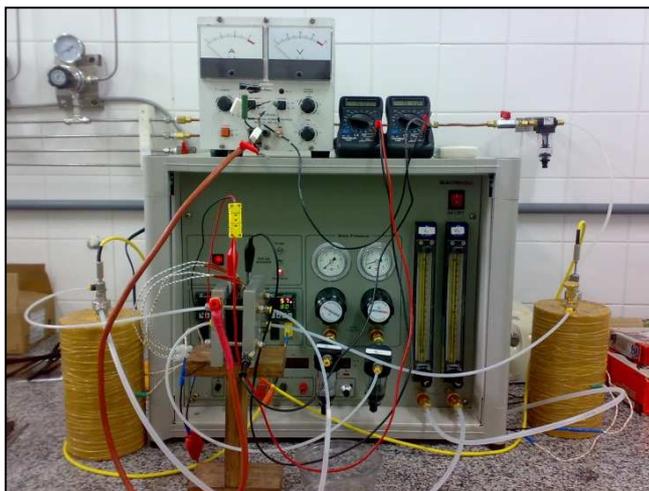


Figura 10 - Esquema de uma medida na estação de testes

O fluxo de etanol foi de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e o fluxo de oxigênio de 70 mL min^{-1} , para este último, a pressão sobre o cátodo foi variada de 1 a 3 atm. O sistema de alimentação do álcool na célula foi feito por gás nitrogênio com pressão de 5 atm. A temperatura de operação da célula e do umidificador de oxigênio foi variada de 30 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inicialmente, a célula unitária foi ativada por um período de uma hora em baixa corrente (150 mA). Após este período, foi feita ciclagem de corrente, por variação entre correntes altas e baixas de modo a simular várias medidas em determinada condição de teste. Em seguida foram obtidas curvas de polarização (potencial *versus* densidade de corrente) através de medidas do potencial em função do aumento da densidade de corrente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo foi dividido inicialmente como previsto pela metodologia: preparação e caracterização física dos eletrocatalisadores, caracterização eletroquímica e estudos espectroeletróquímicos e estudos da oxidação do etanol em célula unitária.

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Eletrocatalisadores PtSn/C, PtRh/C e PtSnRh/C foram preparados pelo Método do Ácido Fórmico – MAF em diferentes composições, conforme mostrado na Tabela 4 com suas devidas composições atômicas nominais. Os eletrocatalisadores foram suportados em pó de carbono de alta área superficial. A composição nominal de metal e carbono foi de 40 % de metal suportado.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pt:Sn:Rh)		
	Pt	Sn	Rh
PtSn/C	1	1	-
PtSn/C	3	1	-
PtRh/C	3	1	-
PtRh/C	9	1	-
PtSnRh/C	3	3	1
PtSnRh/C	5	4	1

Tabela 4 - Composição atômica nominal dos eletrocatalisadores preparado por MAF

5.1.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores estudados são mostrados no Gráfico 1. Os eletrocatalisadores PtSn/C, PtRh/C, PtSnRh/C e suas devidas composições apresentaram reflexões típicas da estrutura cúbica de face centrada da platina policristalina ou espécies ricas em platina, considerando os valores de 2θ em 40, 47, 67 e 82° que são associados ao planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente.

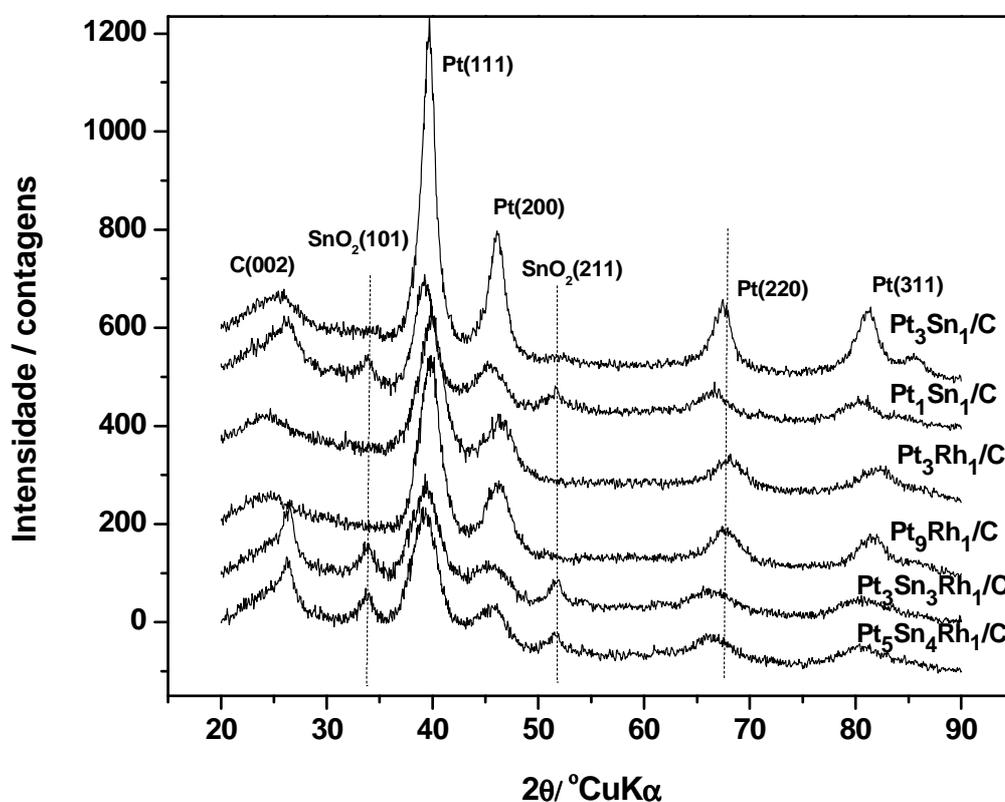


Gráfico 1 - Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores preparados

Os eletrocatalisadores, de modo geral, apresentaram características de material pouco cristalino, uma vez que os picos mostraram-se moderadamente largos e pouco intensos. A reflexão localizada em torno de 25° é atribuída ao carbono no plano (002), o qual é utilizado como suporte, e está relacionada à sua estrutura hexagonal. Tal observação é encontrada em outros trabalhos que utilizam o carbono como suporte para aumentar a área ativa superficial e manter o contato elétrico [44, 64, 65].

As reflexões localizadas em torno de 33 e 51° são relacionadas ao SnO_2 , conhecida como cassiterita, e referem-se aos planos (101) e (211) [66, 67]. Tal fato tem sido observado em eletrocatalisadores ternários, e com reflexão de pouca intensidade para os eletrocatalisadores binários de PtSn/C , principalmente para $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$, que o caracteriza com alto grau de amorficidade (menos cristalino). Nenhum indício de Sn metálico foi encontrado, fato também observado em outros trabalhos [65, 68].

Assim como visto em trabalhos recentes [68, 69], não existe distinção de reflexões associadas a Rh e Pt nos eletrocatalisadores PtRh/C e PtSnRh/C , conseqüentemente a liga binária PtRh é favorecida. Outro dado que comprova essa observação é o deslocamento para valores maiores de 2θ com o aumento da quantidade de Rh entre $\text{Pt}_9\text{Rh}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ e que coincide com a diminuição do parâmetro de rede, mostrado na Tabela 5.

A estimativa do tamanho das partículas foi determinada utilizando a equação de Scherrer [60], para esta determinação optou-se por utilizar a reflexão (220), uma vez que nessa reflexão não aparecem contribuição do carbono usado. O ajuste das reflexões foi feita através de função lorentziana e o parâmetro de rede dos eletrocatalisadores foram determinados pelo programa computacional Unitcell® [61].

Eletrocatalisador	Tamanho médio cristalito	parâmetro de rede
	d/nm	a/nm
Pt ₁ Sn ₁ /C	2,96	0,39571
Pt ₃ Sn ₁ /C	4,53	0,39194
Pt ₃ Rh ₁ /C	2,54	0,38943
Pt ₉ Rh ₁ /C	3,14	0,39092
Pt ₃ Sn ₃ Rh ₁ /C	1,58	0,39511
Pt ₅ Sn ₄ Rh ₁ /C	1,59	0,3956

Tabela 5 - Tamanho de partícula e parâmetros de rede (DRX) de eletrocatalisadores preparados por MAF

Os dados da caracterização física dos eletrocatalisadores Pt₁Sn₁/C, Pt₃Sn₁/C, Pt₃Rh₁/C, Pt₉Rh₁/C, Pt₃Sn₃Rh₁/C e Pt₅Sn₄Rh₁/C preparados pelo MAF são mostrados na Tabela 5. Como pode ser observado, há uma aparente diminuição do tamanho de partícula para o catalisador ternário, o que é coerente quando se emprega o método de preparação aqui utilizado, apresentando tamanho entre 2 e 5 nm [64].

O parâmetro de rede *a* para os eletrocatalisadores ternários Pt₃Sn₃Rh₁/C e Pt₅Sn₄Rh₁/C e binário Pt₁Sn₁/C apresentou-se com valores acima da referência para Pt/C (0,3931 nm, JCPDS, ficha 4-802), enquanto os outros eletrocatalisadores binários apresentaram valores de parâmetro de rede menores em relação à referência de Pt/C, o que indica uma inserção dos metais Sn e Rh na estrutura da platina para PtSn/C e PtRh/C, respectivamente, e sem possibilidade de formar um liga para os eletrocatalisadores ternários, fato também observado em outros trabalhos [64, 68].

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os dados da microscopia eletrônica de transmissão são mostrados na Figura 11. Os metais apresentam-se nas cores mais escuras nas micrografias. Para Pt_3Sn_1/C e Pt_9Rh_1/C distinguem-se partículas bem isoladas com tamanhos bem regulares, e para Pt_3Sn_1/C com partes sem o material catalítico, referente ao suporte de carbono. Os eletrocatalisadores Pt_1Sn_1/C , Pt_3Rh_1/C e $Pt_3Sn_3Rh_1/C$ apresentaram boa dispersão do material catalítico sobre o suporte de carbono, porém com algumas aglomerações de partículas com tamanhos regulares ou ligeiramente acima dos tamanhos médios.

$Pt_5Sn_4Rh_1/C$ apresentou algumas regiões com dispersão não uniforme e o suporte de carbono sem o material catalítico. Comparando $PtSn/C$ e $PtSnRh/C$ é observado que com o aumento da densidade de partículas o tamanho das mesmas diminui, fato também observado por Colmati e colaboradores, e isso pode inferir que os átomos de Rh aumentam a taxa de nucleação e, conseqüentemente, o tamanho das partículas diminui [64].

Nas micrografias não foram observadas aglomerações de partículas maiores, mas algumas aglomerações com tamanhos regulares e alguns casos de dispersão não homogênea do material catalítico sobre o suporte de carbono. As nanopartículas em todas as imagens apresentaram formas esféricas. Ma e colaboradores [70] verificaram que $PtSn/C$ preparado por diferentes métodos apresentaram diferentes distribuição de partículas sobre o suporte de carbono e isso reflete diretamente na eletroatividade dos eletrodos frente ao CO e etanol. Uma maior distribuição sobre o suporte de carbono contribui para um melhor desempenho.

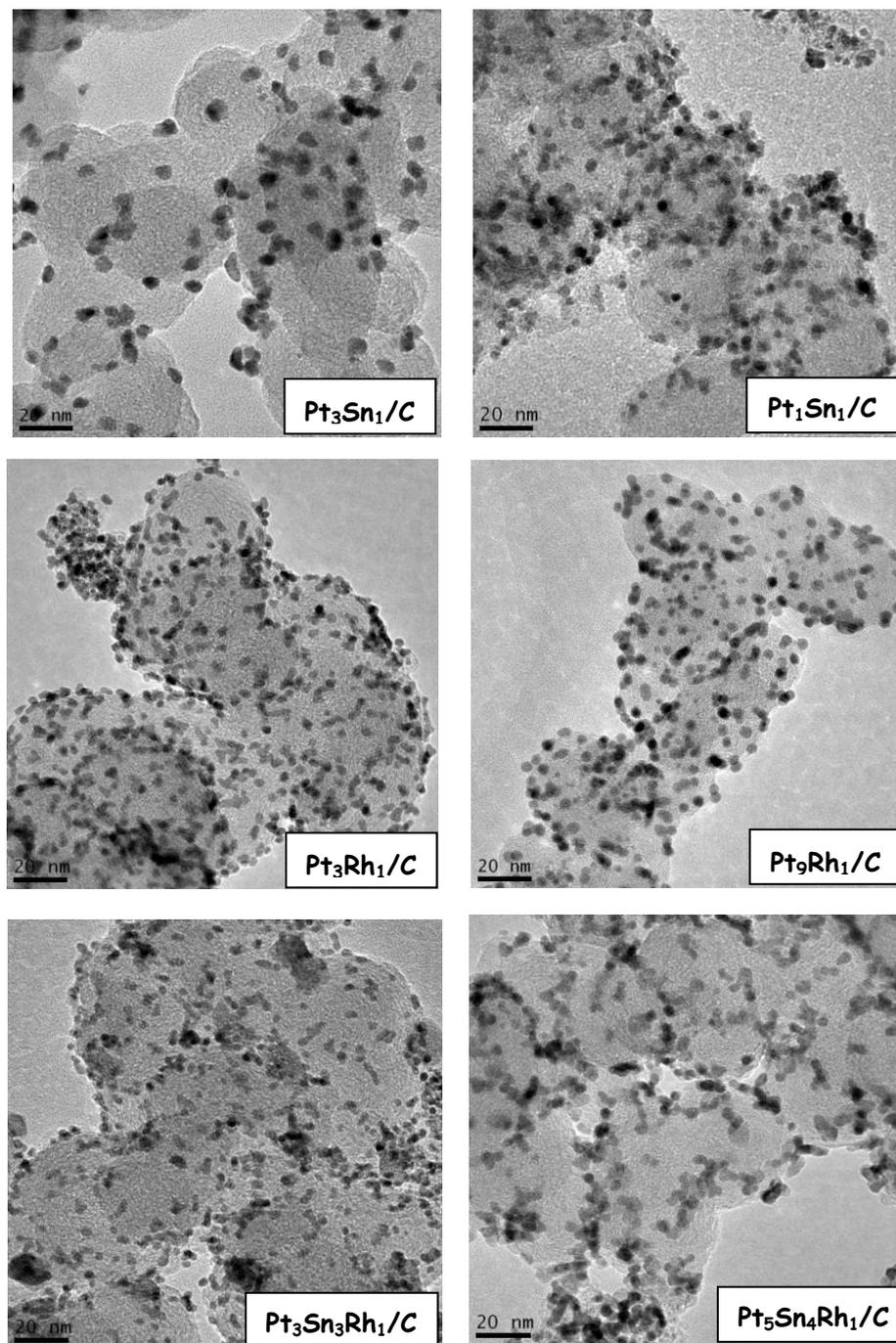


Figura 11 - Micrografias dos eletrocatalisadores preparados

Nos histogramas (Gráfico 2) são apresentadas as distribuições das partículas referentes às micrografias apresentadas na Figura 11, tendo tamanho de partícula distribuído na faixa de 3 a 5 nm, o que já era esperado, uma vez que o método empregado, MAF, fornece tamanho de partículas nessa faixa [45, 64]. Almeida e colaboradores [71] observaram uma forte correlação do tamanho de partícula e eletroatividade com o método de preparação de PtSn/C atribuída ao agente redutor.

Assim, o método de preparação mostra-se adequado para a fabricação dos electrocatalisadores, embora ainda não haja um controle rígido do tamanho das partículas, que pode ser obtido através de modificações no método de síntese. No método, que utiliza o etilenoglicol como agente redutor, a própria molécula do etilenoglicol oferece estabilidade ao colóide formado pelos metais catalisadores. Esse método tem sido bastante utilizado na obtenção de ligas binárias e ternárias para oxidação de pequenas moléculas orgânicas. Agentes surfactantes podem ser utilizados, como 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12) ou polivinilpirrolidona PVP, e têm a finalidade de controlar o tamanho de partículas através do ambiente organizado que esse tensoativo oferece, impedindo a formação de aglomerações [59].

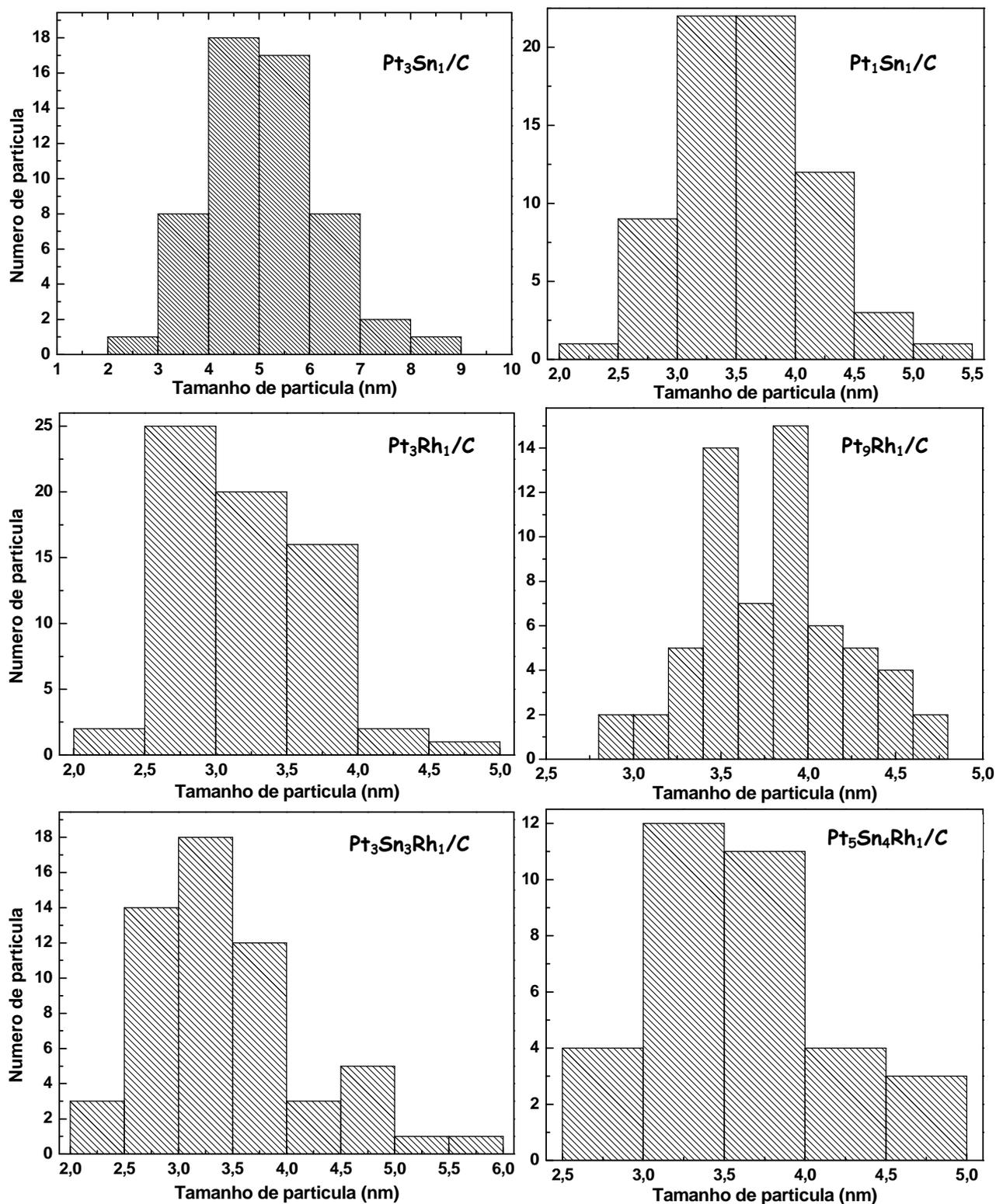


Gráfico 2- Histogramas dos eletrocatalisadores preparados

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

5.2.1 Ouro (Au) como substrato

Um eletrodo de disco de ouro foi usado como eletrodo de trabalho neste estudo, após passar por processo de limpeza foi realizado voltametria cíclica para verificar se a superfície estava isenta de espécies químicas que podem dificultar o entendimento da eletrocatalise (Gráfico 3). Neste caso, o ouro serve como suporte e não participa do processo catalítico.

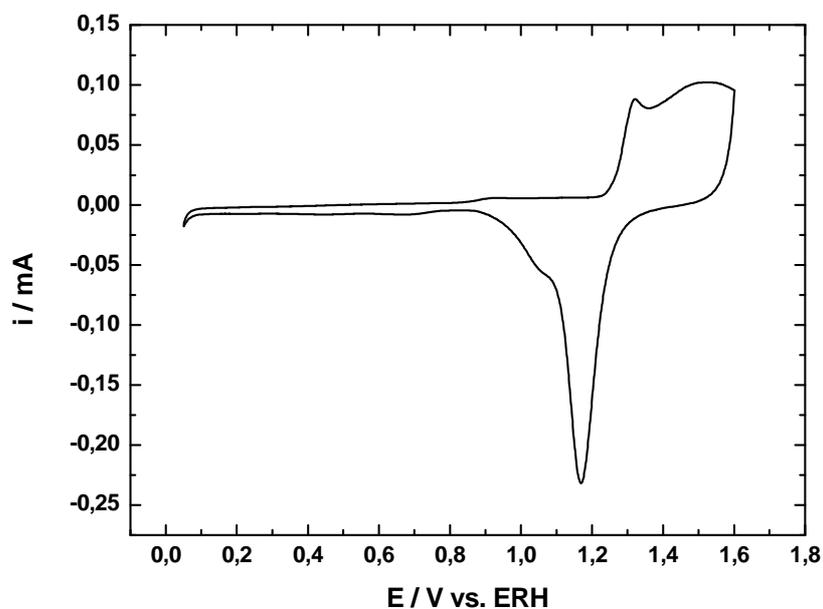


Gráfico 3 - Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido. HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura 50 mV s^{-1} a temperatura ambiente.

A região de potencial de 0,05 a 1,2 V versus ERH, da Figura acima se mostra constante, sem efeito faradaico na varredura anódica, o que habilita o eletrodo para o uso como suporte, uma vez que a região de interesse ocorre nessa faixa de potencial. Acima de 1,2 V os processos de oxidação e redução característicos da superfície do Au são observados, tendo assim o perfil do ouro.

5.2.2 Voltametria no eletrólito suporte

Os comportamentos voltamétricos dos eletrodos de PtSn/C, PtRh/C e PtSnRh/C em solução ácida estão apresentados no Gráfico 4. Os limites da janela de potencial encontram-se dentro do potencial que precede o desprendimento de hidrogênio até o potencial que antecede o desprendimento de oxigênio, com limite até 1,1 V vs. ERH para eletrocatalisadores com conteúdo de estanho, pois este elemento apresenta risco de formação de óxidos que não são reduzidos, um processo irreversível em potenciais acima de 1,1 V.

No Gráfico 4 observa-se que no intervalo de potencial de 0,05 a 0,30 V vs. ERH há domínio da adsorção/dessorção de hidrogênio, sem picos definidos e sem diferenças sensíveis para os eletrocatalisadores contendo Sn. Um acréscimo na densidade de corrente pode ser observado para Pt₃Rh₁/C nesta região. Tais resultados podem ser esperados, uma vez que eletrocatalisadores binários e ternários tendo platina como metal base sofrem tais deformações, pois a formação de óxidos para esses catalisadores se dá em potenciais mais baixos em comparação com platina pura, modificando as correntes obtidas ao longo da varredura.

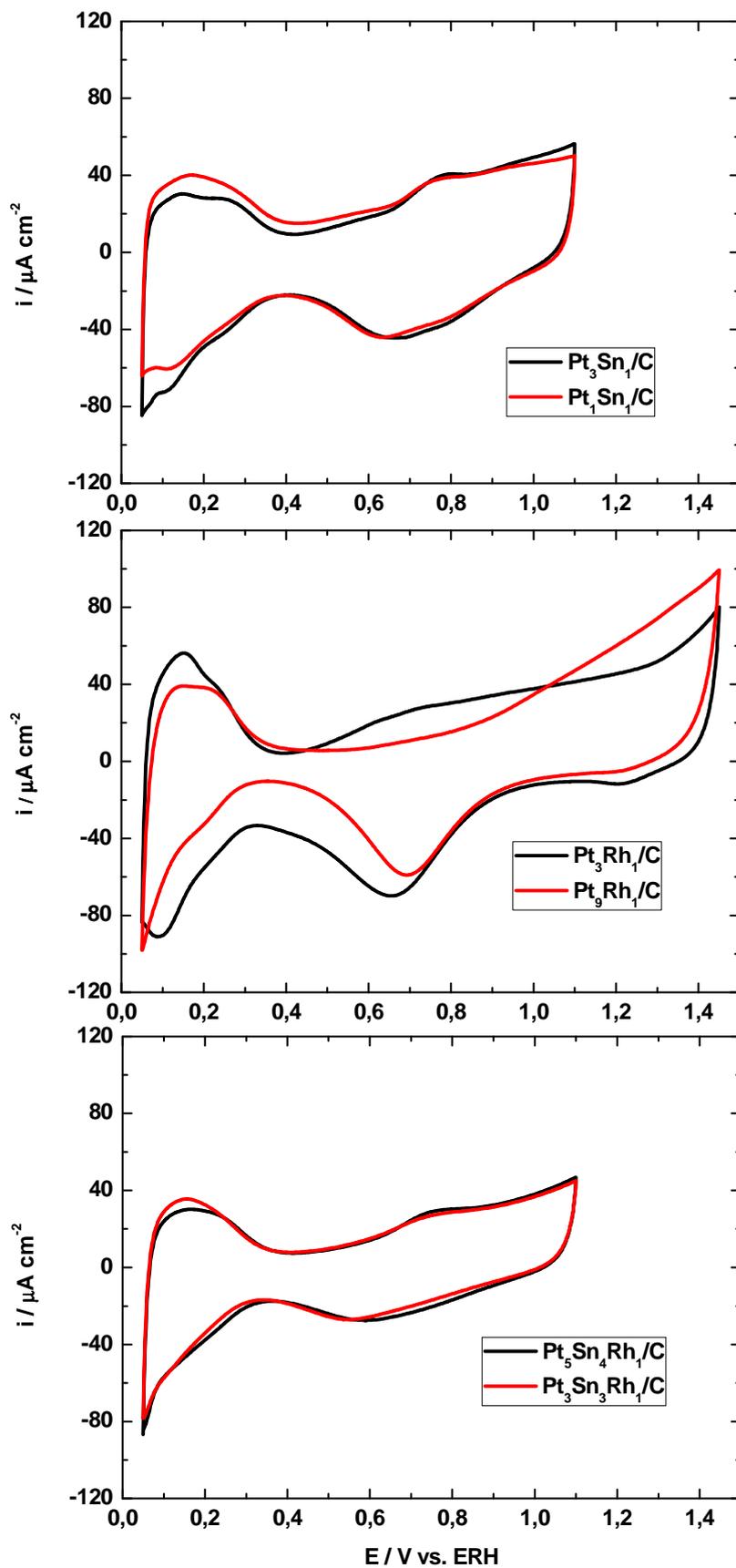


Gráfico 4 - Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores em meio ácido HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ a temperatura ambiente

Logo após, encontra-se uma região compreendida entre 0,30 a 0,45 V *vs.* ERH onde predominam processos não-faradaicos, característica de uma região de dupla camada elétrica que é limitada pelo processo de adsorção dissociativa da água e, uma vez que não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, surge uma corrente constante como resposta voltamétrica, formando espécies adsorvidas, OH_{ads} , em potenciais próximos a 0,8 V, onde se inicia a formação de óxidos de platina, quando se utiliza platina metálica pura [72, 73]. Os eletrocatalisadores binários e ternários com conteúdo de Sn apresentaram menores valores de corrente nesta região em relação a PtRh/C. Sendo que este apresentou um aumento na corrente nessa região com o incremento da quantidade de Rh, fato também observado por Neto e colaboradores [44].

Outra região é então observada em potenciais acima de 0,8 V *vs.* ERH. Tal região é relativa a oxidação da platina, a interação da platina com a água e de adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo [72, 73]. Neste caso, os eletrocatalisadores ternários apresentaram menores densidades de correntes e semelhantes entre si.

5.2.3 Normalização da área eletroativa por *stripping* de CO

Uma vez que as correntes são funções da área eletroativa [74], a avaliação dos catalisadores torna-se mais efetiva quando as correntes são normalizadas pela área eletroativa, o que pode ser feita de várias formas, sendo as duas mais usadas a normalização pela região de hidrogênio, quando se usa Pt/C, e a normalização pela remoção oxidativa de CO (*stripping* de CO) [63], realizada para eletrocatalisadores com ligas de platina. O Gráfico 5 mostra os voltamogramas cíclicos de *stripping* de CO para os eletrocatalisadores preparados.

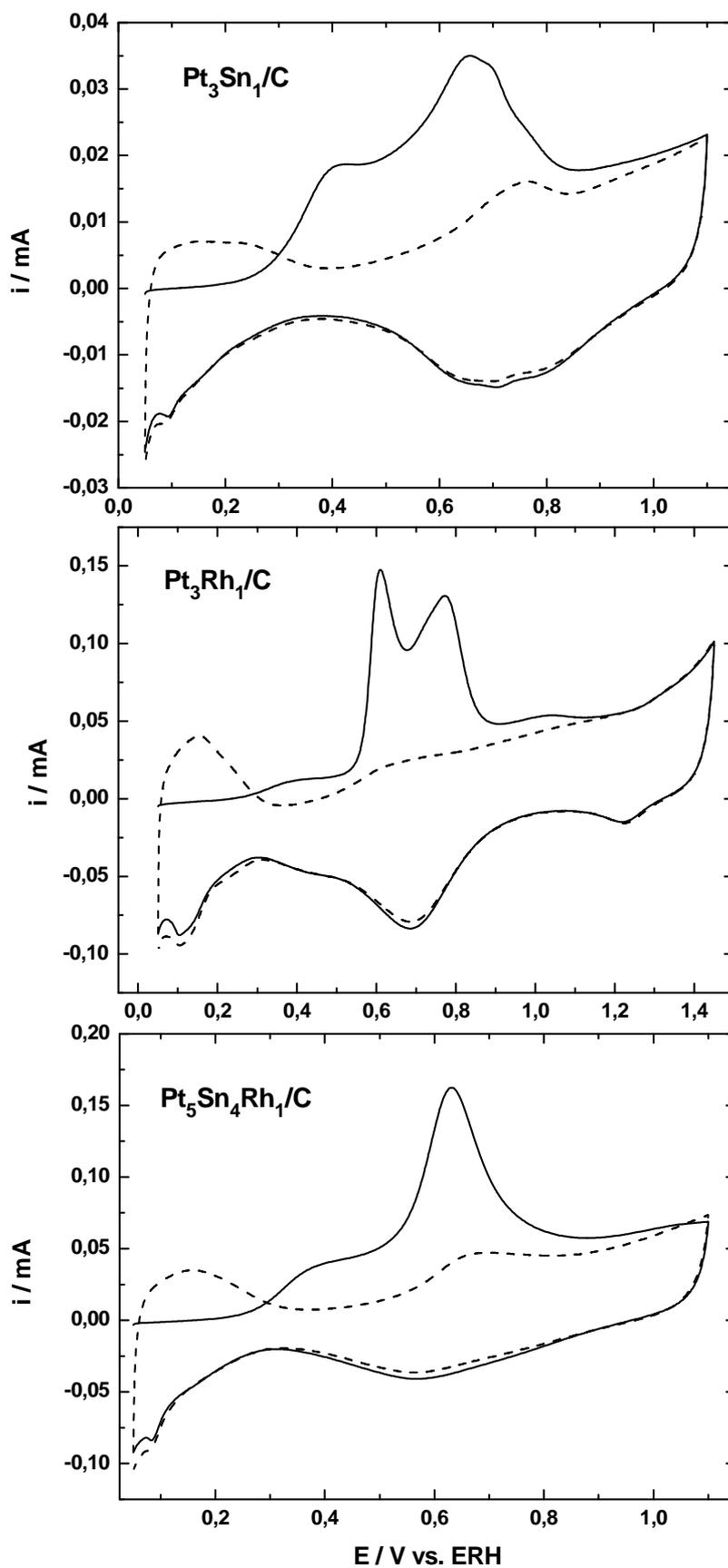


Gráfico 5 - Voltamogramas cíclicos de stripping de CO em meio HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (linha sólida) oxidação de CO, (linha tracejada) segunda varredura cíclica. Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} a temperatura ambiente

O primeiro ciclo voltamétrico (linha sólida) corresponde a total oxidação do monóxido de carbono adsorvido previamente na superfície do eletrocatalisador e o segundo ciclo (linha tracejada) corresponde à superfície livre de CO e foram utilizados para determinação da área eletroativa conforme Equação 5 descrita na metodologia. Considerando o potencial de oxidação de CO, os eletrocatalisadores preparados mostram-se mais ativos para oxidação de CO quando comparados a Pt pura, pois neste caso a oxidação de CO acontece em potenciais mais elevados [75, 76].

PtSn/C e PtSnRh/C apresentaram dois picos na primeira varredura, o primeiro registrado perto de 0,4 V *vs.* ERH e o segundo entre 0,6 e 0,7 V *vs.* ERH. PtRh/C apresentou dois picos entre 0,6 e 0,8 V *vs.* ERH. O que se observa é que além da natureza do eletrocatalisador, o tamanho de partícula e a distribuição no suporte de carbono são fatores que influenciam na adsorção do CO [75, 77].

5.2.4 Voltametria e cronoamperometria na presença de etanol

No Gráfico 6 observam-se os voltamogramas para a eletrooxidação de etanol na concentração de 1 mol L⁻¹ sobre os eletrodos preparados pelo MAF. Observa-se que entre os potenciais de 0,05 V a aproximadamente 0,25 V *vs.* ERH não há diferença significativa entre os eletrocatalisadores na eletrooxidação do etanol. De forma geral existe um sensível bloqueio na região de hidrogênio (0,05 a 0,35 V *vs.* ERH), indicando que a adsorção do etanol se dá em potenciais bem baixos, já em torno de 0,05 V.

O primeiro indício da eletrooxidação do etanol pode ser observado acima de 0,25 V (Pt₃Sn₁/C) e a 0,4 V *vs.* ERH observa-se uma efetiva eletrooxidação do etanol para os eletrocatalisadores binários PtSn/C, atingindo o máximo de corrente acima de 0,9 V. O Pt₃Sn₁/C atinge correntes mais altas ao longo da varredura anódica, mostrando-se bem ativo

na eletrooxidação do etanol, o que é consistente com a indicação de PtSn ser um bom eletrocatalisador para a oxidação do etanol [53, 78].

Os eletrocatalisadores Pt_9Rh_1/C e Pt_3Rh_1/C , que vão a potenciais mais altos na voltametria em relação aos demais (até 1,45 V vs. ERH), mostram picos característicos em torno de 1,0 V (pico I) e 1,3 V (pico II), os quais são atribuídos, respectivamente à eletrooxidação do etanol a CO_2 e oxidação do etanol a espécies menos oxidadas, como acetaldeído e ácido acético. Já o terceiro pico refere-se à oxidação do etanol na superfície do catalisador reativada na varredura catódica [79]. Os eletrocatalisadores PtRh/C apresentam um atraso na oxidação do etanol que chega a 0,35 V comparado a Pt_3Sn_1/C e Pt_1Sn_1/C , e são considerados como menos ativos a eletrooxidação de etanol.

Os eletrocatalisadores ternários $Pt_5Sn_4Rh_1/C$ e $Pt_3Sn_3Rh_1/C$ apresentam, no que diz respeito ao primeiro potencial de oxidação do álcool e magnitude da densidade corrente anódica, desempenhos intermediários quando comparados a PtSn/C e PtRh/C. Outros trabalhos encontraram resultados com desempenhos semelhantes utilizando método de redução-impregnação para a preparação do eletrocatalisador com etanol como agente redutor [44] e desempenhos semelhantes entre os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C [80].

Numa visão geral, o catalisador de melhor desempenho se caracteriza pela antecipação do potencial de eletrooxidação do etanol. Conforme observado no Gráfico 6, há uma diferença significativa entre os catalisadores, pois considerando o potencial de eletrooxidação do etanol e os maiores valores de densidade de corrente ao longo da varredura anódica, o eletrocatalisador Pt_3Sn_1/C mostra-se superior e Pt_9Rh_1/C com baixa atividade, considerando os valores de corrente. Na região de interesse tecnológico (em torno de 0,6 V), Pt_3Sn_1/C apresenta maior efeito eletrocatalítico. Resultados similares foram encontrados por Neto e colaboradores usando o método de síntese dos catalisadores por redução por álcool [46].

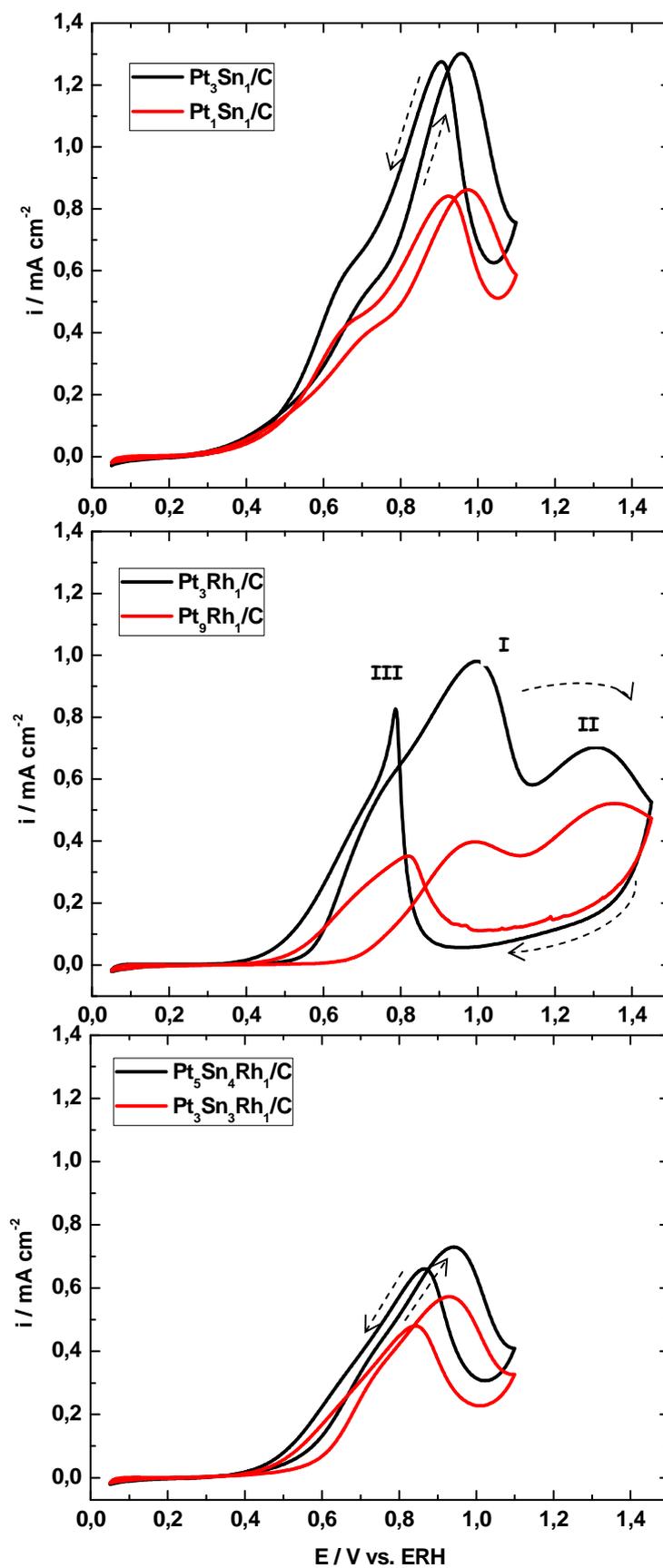


Gráfico 6 - Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 1 mol L⁻¹ etanol. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ à temperatura ambiente

O comportamento dos eletrocatalisadores preparados perto de uma situação estacionária foi verificado na concentração de 1 mol L^{-1} de etanol a 600 mV e os dados são apresentados no Gráfico 7.

No Gráfico 7 pode ser observado um comportamento inicial de queda rápida da densidade de corrente, devido ao acúmulo de adsorbatos na superfície do eletrocatalisador no potencial aplicado (0,6 V), o que dificulta as etapas reacionais da oxidação do etanol. Acima de 1000 s observa-se pequenas variações na corrente, o que caracteriza um comportamento quase-estacionário para os eletrodos, resultando em valores de corrente na ordem decrescente $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C} > \text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C} > \text{Pt}_3\text{Rh}_1/\text{C} > \text{PtSnRh}/\text{C} > \text{Pt}_9\text{Rh}_1/\text{C}$ para os materiais eletródicos. As densidades de corrente para todos os eletrocatalisadores foram concordantes com aquelas obtidas nos voltamogramas cíclicos.

Trabalhos utilizando outros métodos de preparação encontraram uma melhora na eletroatividade frente à oxidação de etanol, por exemplo, o uso de eletrocatalisadores ternários $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$ comparado a $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ [80], e comparado a PtRh/C , ambos com 10 % de Rh [69].

Uma avaliação dos eletrocatalisadores frente ao aumento da concentração de etanol (1 a 3 mol L^{-1}) foi realizada e os dados são apresentados no Gráfico 8. De modo geral, os voltamogramas realizados na concentração de 1 mol L^{-1} para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtRh/C mostram bom desempenho, sendo que $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ apresentam valores de correntes bem superiores nessa concentração, mostrando-se mais ativos na oxidação do etanol a CO_2 e a seus principais produtos da oxidação incompleta.

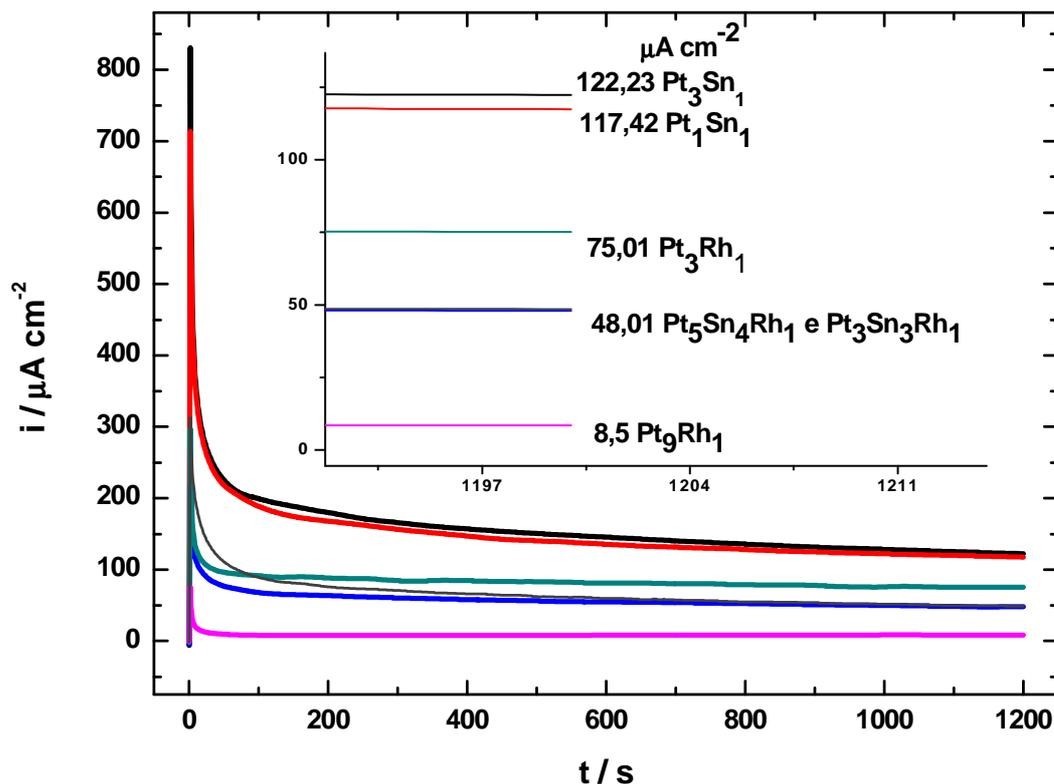


Gráfico 7 - Curva de tempo vs. densidade de corrente dos electrocatalisadores a 600 mV, em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, com etanol 1 mol L⁻¹ a temperatura ambiente. Com ampliação na região perto de 1200 s

Os valores das densidades de correntes anódicas para esses electrocatalisadores diminuiram com o aumento da concentração, indicando que existe um limite de acréscimo no desempenho para o aumento da concentração de etanol. A explicação deste fato necessita de mais informação e avaliação dos produtos formados durante a oxidação do etanol. Camara e Iwasita [18] identificaram um máximo de densidade de corrente na eletrooxidação do etanol a 500 mV para a concentração de 0,5 mol L⁻¹ numa faixa de concentração de 0,01 a 1,0 mol L⁻¹, utilizando eletrodo de Pt policristalina. Giz e Camara [81] em um estudo mais recente, utilizando eletrodo de Pt(111) observaram um deslocamento positivo do potencial para atingir o máximo de corrente com o aumento da concentração de etanol de 0,01 a 1,0 mol L⁻¹.

Já os eletrocatalisadores ternários apresentaram comportamentos diferentes em relação aos binários. Pois houve deslocamento do potencial para maiores valores até atingir o máximo de densidade de corrente anódica quando se aumentou a concentração. Além disso, na concentração de 1 mol L^{-1} , o máximo na densidade de corrente foi menor que nas outras concentrações.

O voltamograma cíclico de $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$ apresentou-se sem diferenças significativas com o aumento da concentração do etanol até $0,8 \text{ V vs. ERH}$. A concentração de 2 mol L^{-1} de etanol para os eletrocatalisadores ternários apresentou os maiores valores de correntes anódicas. Há um destaque para o $\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ que antecipou $0,2 \text{ V}$ na oxidação do etanol nessa concentração.

O comportamento dos eletrocatalisadores preparados próximo a uma situação estacionária foi verificado para as concentrações de $1, 2$ e 3 mol L^{-1} de etanol a 600 mV , e os dados são apresentados na Gráfico 9. Observou-se que em torno de 800 s os eletrodos atingem densidades de corrente sem variação significativa.

Perto de 1200 s os eletrocatalisadores de PtSn/C e PtRh/C apresentaram maiores valores de corrente na concentração de 1 mol L^{-1} , ou seja, o aumento da concentração resultou numa diminuição da densidade de corrente, portanto mostrando-se mais ativos na concentração inicial. Os eletrocatalisadores ternários mostraram-se sem diferenças significativas com a variação da concentração do álcool, o que os torna ativo mesmo com o aumento da concentração de etanol. Todos os dados da cronoamperometria são concordantes com os apresentados na voltametria cíclica para a mesma variação na concentração e potencial de avaliação.

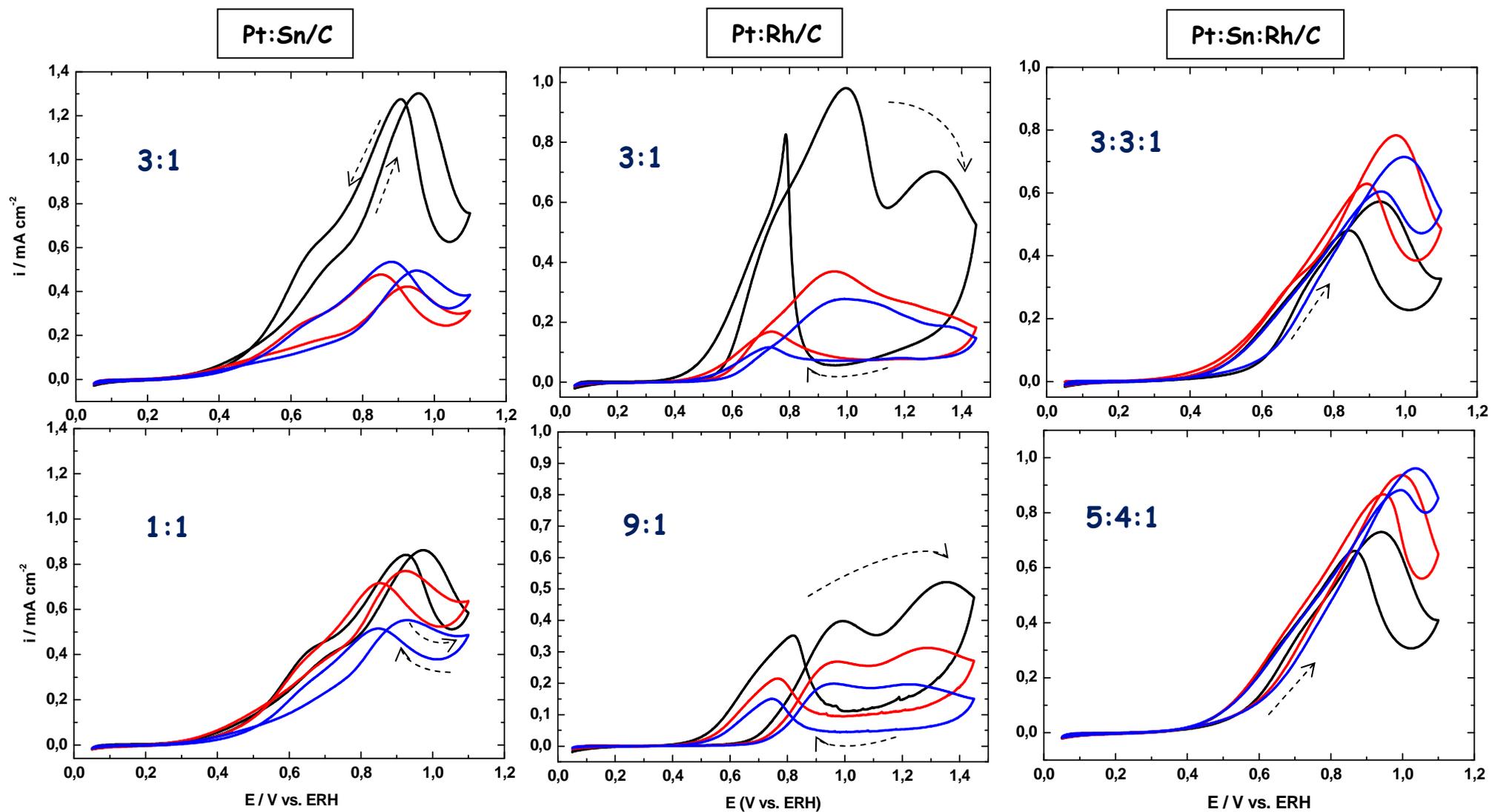


Gráfico 8 - Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores em meio HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com 1 (linha preta), 2 (linha vermelha) e 3 (linha azul) mol L^{-1} de etanol. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} à temperatura ambiente

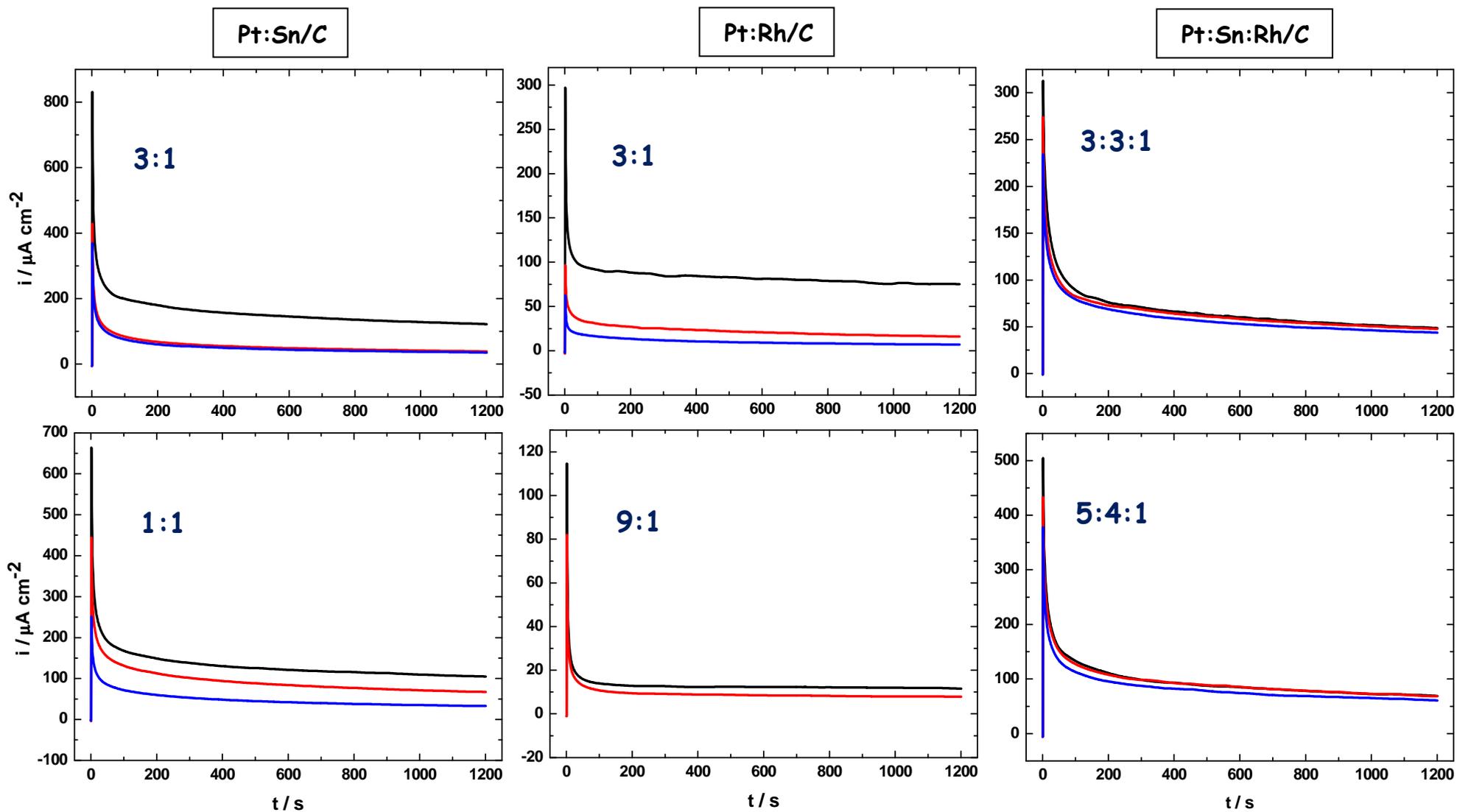


Gráfico 9 - Curva de tempo vs. densidade de corrente dos eletrocatalisadores a 600 mV, em meio HClO_4 0,1 mol L⁻¹ com 1 (linha preta) 1, 2 (linha vermelha) e 3 (linha azul) mol L⁻¹ de etanol à temperatura ambiente

5.2.5 Atividade catalítica de PtSn/C em soluções ácidas e básicas

Considerando que os eletrodos de PtSn/C apresentaram os melhores resultados, estes eletrodos também foram utilizado em solução básica e os resultados foram comparados ao meio ácido como pode ser visto no Gráfico 10.

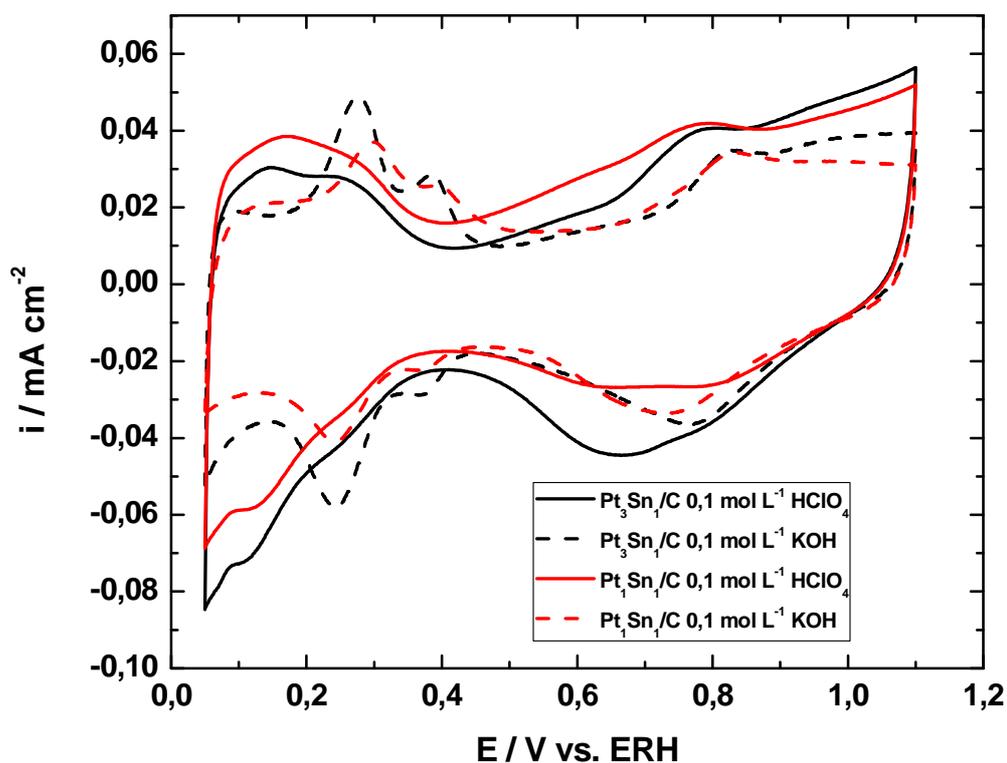


Gráfico 10 - Voltamogramas cíclicos do eletrocatalisadores em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} à temperatura ambiente

Observa-se que os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio ocorrem entre 50 a 400 mV e que os picos nesta região são mais positivos e melhor definidos em meio básico do que em meio ácido. O comportamento voltamétrico dos eletrocatalisadores frente à oxidação de etanol é mostrado no Gráfico 11. A corrente foi normalizada por *stripping* de CO, e os dados revelam uma inibição da região de dessorção de hidrogênio, característica da adsorção

de etanol em baixos potenciais. O potencial de início da oxidação de etanol não possui diferença nos dois meios e iniciam em torno de 0,25 V. Em potenciais acima de 0,5 V vs. ERH as densidades de corrente em meio básico são maiores em relação ao meio ácido, o que pode indicar uma cinética da reação de oxidação mais rápida.

Observa-se que a superfície já está saturada de espécies oxigenadas para valores em torno de 0,8 V em meio básico e 0,9 V em meio ácido para ambos eletrocatalisadores. Como resultado, as espécies OH adsorvidas dificultam a oxidação de moléculas do etanol, tornando-se uma espécie inibidora. Eletrocatalisador Pt₃Sn₁/C mostrou-se ativo na concentração de etanol 1 mol L⁻¹ e este comportamento foi similar no meio básico para a mesma concentração. Já o Pt₁Sn₁/C apresentou densidades de corrente superior no meio básico.

A cronoamperometria dos eletrocatalisadores (Gráfico 12) mostrou um comportamento quase-estacionário perto de 20 min e densidades de corrente superiores em meio básico comparadas ao meio ácido para todas as concentrações (Tabela 6). Portanto, observa-se uma melhor atividade catalítica de PtSn/C em meio básico, uma vez que há um aumento de espécies OH adsorvidas no potencial de oxidação do etanol e que possivelmente torna a cinética de reação mais favorável.

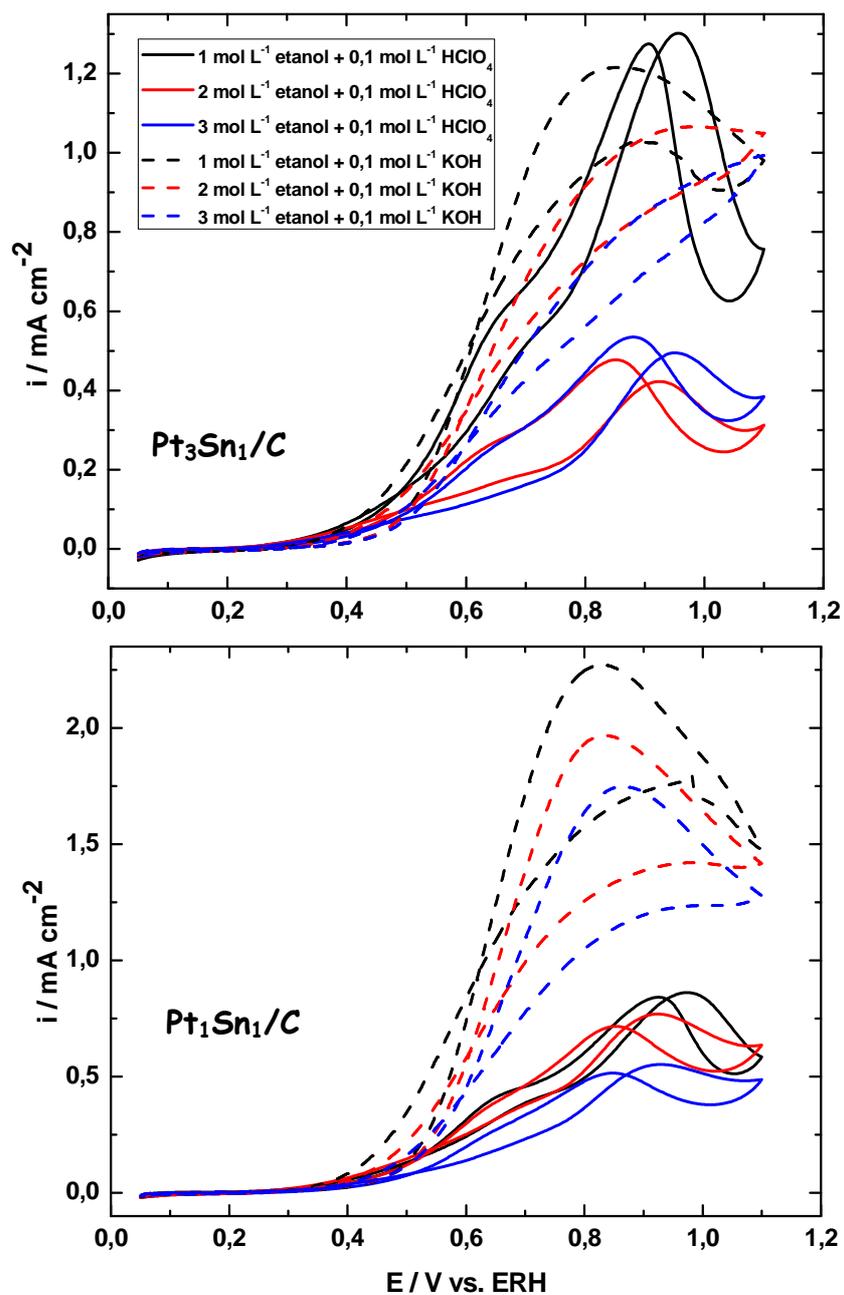


Gráfico 11 - Voltamogramas cíclicos de Pt₃Sn₁/C e Pt₁Sn₁/C com variação na concentração de etanol de 1 a 3 mol L⁻¹ em HClO₄ e KOH 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ a temperatura ambiente

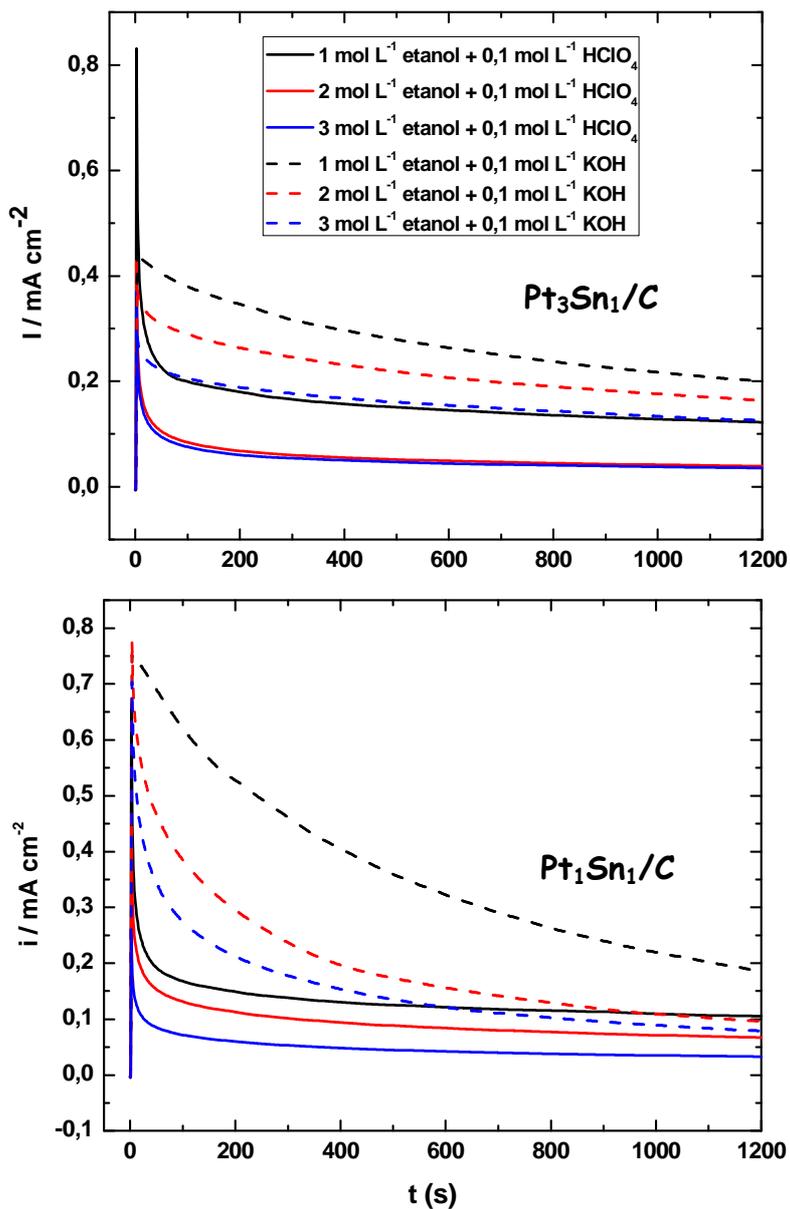


Gráfico 12 - Curva de tempo vs. densidade de corrente de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ e (b) $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$, a 600 mV, em HClO_4 e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, variando a concentração de etanol de 1 a 3 mol L^{-1} a temperatura ambiente

Catalisador	Ácido ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Básico ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
	1 - 2 - 3 mol L⁻¹	1 - 2 - 3 mol L⁻¹
Pt ₁ Sn ₁ /C	105 - 67 - 32	185 - 96 - 78
Pt ₃ Sn ₁ /C	122 - 38 - 35	199 - 163 - 125

Tabela 6 - Densidade de corrente após 20 min a 600 mV em eletrólitos ácidos e básicos para PtSn/C com as variações na concentração de etanol

O estanho tem se destacado nos estudos da oxidação de etanol, usado como segundo metais em ligas binárias e estes como eletrocatalisadores base em eletrocatalisadores ternários [32, 53], e o seu uso na eletrooxidação de etanol em meio básico também sido avaliado [82]. Modibedi e colaboradores [83] em seus estudos encontrou bom desempenho utilizando o estanho em ligas PdSn/C e PdRuSn/C para eletrooxidação de etanol em meio alcalino. Nesses estudos, em meio alcalino, o uso de Pd como metal base é justificado pela sua habilidade na quebra da ligação C-C no etanol ser pouco melhor comparadas a Pt em condições semelhantes. Para esse mecanismo o acetato é um produto majoritário [84].

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA

O acompanhamento dos produtos formados durante a eletrooxidação de etanol para os eletrocatalisadores foi feito por espectroscopia FTIR *in situ* na faixa de potenciais de 0,05 a 1,1 V (1,45 V), este último utilizado para eletrocatalisadores contendo estanho. A voltametria foi realizada com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹, gerando tempo necessário para a coleta de um espectro (interferograma) a cada 50 mV, através da média de 50 interferogramas a partir de um padrão (*background*) realizado a 50 mV vs. ERH.

Nessa etapa foram feitos dois estudos: a natureza do eletrocatalisador, e o efeito de altas concentrações de etanol. As bandas de interesse, que refletem as espécies avaliadas, são apresentadas na Tabela 3, e, para fins didáticos, será novamente exposta abaixo.

Espécies	Bandas no IV-TF (cm⁻¹)	Modo vibracional
H ₂ O	3500 - 3000	Estiramento O-H
Acetaldeído e Ácido acético	3000 - 2500	Estiramento assimétrico C-H (-CH ₃)
CO ₂	2343	Estiramento assimétrico (O=C=O)
CO (linearmente adsorvido)	2031	Estiramento C-O
Acetaldeído e ácido acético	1721	Estiramento C=O
H ₂ O	1600	Deformação angular H-O-H
Acetaldeído	1357	Deformação angular simétrica -CH ₃
Ácido acético	1281	Estiramento O-H e C=O (-COOH)
Acetaldeído	933	Estiramento assimétrico C-C-O

Tabela 3 - Espécies identificadas no espectro infravermelho para eletrooxidação do etanol
FONTE: referência 51.

5.3.1 A natureza do eletrocatalisador

Nesta etapa os eletrocatalisadores foram divididos em dois grupos: o primeiro grupo contém os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_3\text{Rh}_1/\text{C}$, e $\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ e o outro grupo composto por $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_9\text{Rh}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$. Os espectros FTIR obtido durante a eletrooxidação de etanol a 1 mol L^{-1} são mostrados no Gráfico 13. As bandas positivas (para cima) e negativas (para baixo) correspondem a consumos (ou saídas) e produção (ou entrada na camada fina) de espécies, respectivamente, nos potenciais avaliados.

A banda localizada em 2343 cm^{-1} corresponde à produção de CO_2 e mostra-se bem definida a partir de $0,6 \text{ V}$ para os eletrocatalisadores binários PtSn/C e PtRh/C e aumenta até perto de $1,0 \text{ V}$ para ambos e permanece constante até perto de $1,45 \text{ V}$ para os eletrocatalisadores binários com ródio. Entretanto, para os eletrocatalisadores ternários a produção de CO_2 é antecipada, iniciando já em torno de $0,4 \text{ V}$ e vai aumentando com o aumento do potencial. Observa-se ainda que, que em termos relativos a banda de CO_2 para eletrocatalisadores onde o Rh está presente crescem mais rapidamente que na ausência deste.

Em baixos potenciais são notórias as bandas referentes à presença de CO linearmente adsorvido (2050 cm^{-1}) para os eletrocatalisadores que contêm ródio em sua composição. O CO é formado na adsorção dissociativa e oxidação da molécula do álcool. Por outro lado, a mesma banda apresenta baixa intensidade para PtSn/C , o que indica que a produção de CO como intermediário é favorecida na presença de ródio e reforça os resultados de trabalhos que apontam o elemento como facilitador da quebra da ligação C-C [19, 85].

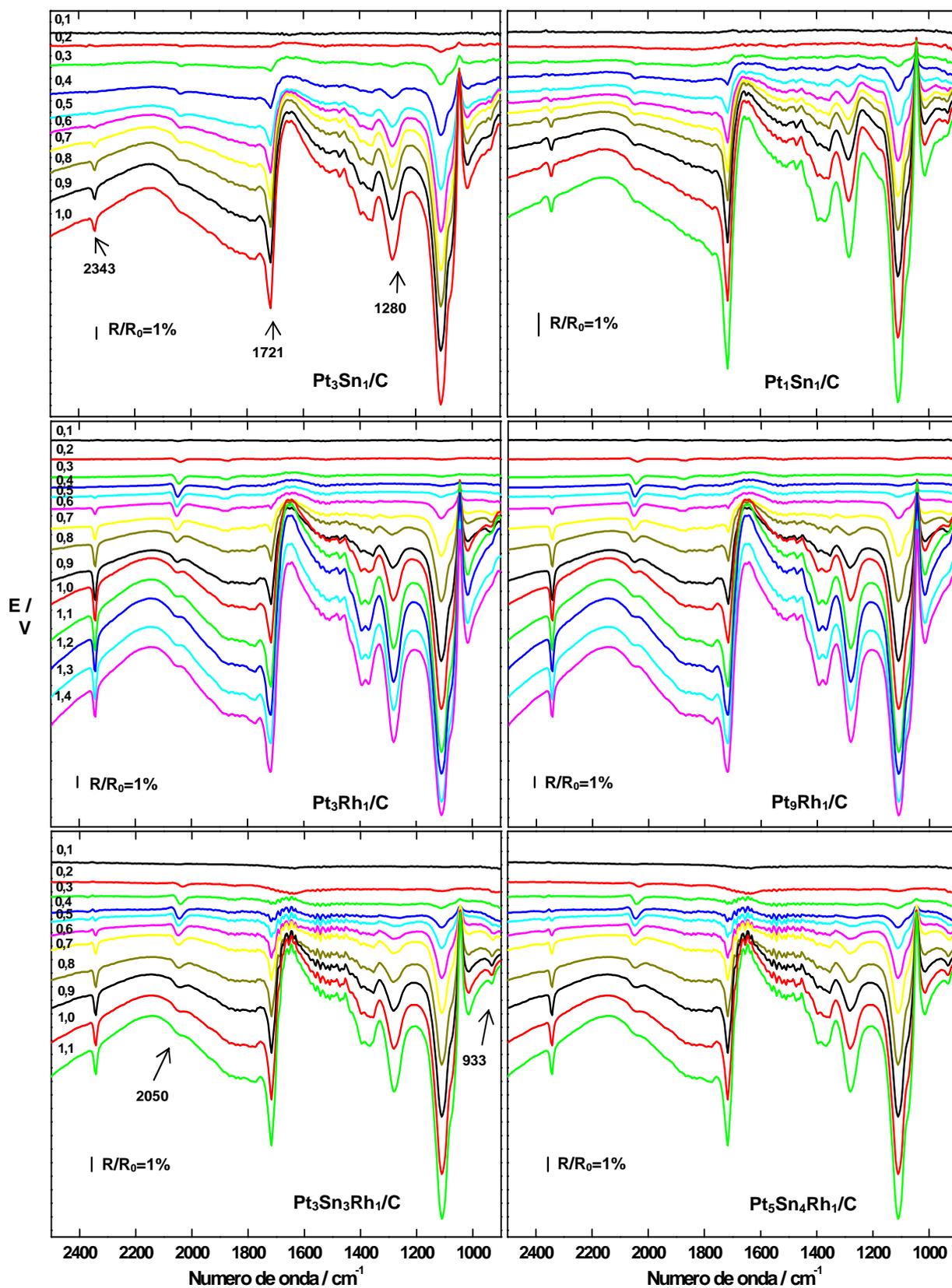


Gráfico 13 - Espectro de FTIR *in situ* em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e etanol de 1 mol L^{-1} . Espectro de referência a $0,05 \text{ V}$. Espectros coletados a cada intervalo de $0,05 \text{ V}$. Resolução espectral de 8 cm^{-1} . Janela ótica de CaF_2

Assim, a presença de Rh parece tanto aumentar a formação de CO como, a partir de determinado potencial, deve levar o CO a CO₂, quando observa-se que a banda de CO₂ aumenta e a de CO diminui. Este efeito é mais pronunciado para o eletrocatalisador ternário, indicando um efeito combinado de Sn e Rh no catalisador, sugerindo que possivelmente o Rh contribua para a formação de CO através da quebra da ligação C-C e o Sn contribua com espécies oxigenadas na oxidação do CO.

Nesse sentido existe um direcionamento da reação para a formação de espécies adsorvidas como CO e posterior oxidação a CO₂ em baixos potenciais (até 0,3 V). Garcia e colaboradores [86] estudaram a oxidação de etanol através do efeito e participação dos metais como catalisadores utilizando PtRu/C e identificaram por FTIR e DEMS que em baixos potenciais (menores que 0,3 V) há formação de espécies adsorvidas como CO e CH_x e que a adsorção de CO ocorre tanto na Pt quanto Ru e posteriormente formação de CO₂.

A banda em 1721 cm⁻¹ é referente ao estiramento C=O, e embora não exista definição se é proveniente da molécula de ácido acético ou acetaldeído, estes apresentam um atraso na sua formação para os eletrocatalisadores binários que contém Rh, e se iniciam somente acima de 0,5 V. A presença de Sn no material eletródico direciona para a formação de ácido acético/acetaldeído em baixos potenciais (a partir de 0,3 V) e as bandas ficam mais intensas com o aumento do potencial para PtSn/C, o que possivelmente explica as maiores densidades de corrente obtidas nas voltametrias cíclicas.

A banda em 1280 cm⁻¹, referente à produção de ácido acético, desenvolve-se a partir de 0,3 V para PtSn/C enquanto que para PtRh/C e PtSnRh/C a banda passa a ser observada a partir de 0,6 V e cresce com o aumento do potencial. Assim, a presença de Rh leva primeiro a formação de CO em potenciais mais baixos e somente em potencial mais elevado há formação de acetaldeído/ácido acético.

Embora exista certa dificuldade de se observar a formação de acetaldeído, devido à sua baixa absorvidade e entrada de íons ClO_4^- na camada fina (observado com o aumento da banda em 1110 cm^{-1}), a banda referente à produção de acetaldeído, localizada em 933 cm^{-1} , pode ser observada para PtSnRh/C, com certa definição a partir de 0,55 V. Para PtSn/C e PtRh/C a banda é menos definida, o que sugere uma menor produção de acetaldeído.

Estudos espectroelequímicos de FTIR *in situ* realizados durante a oxidação do etanol sobre eletrodos de Pt, ligas binárias (PtSn/C, PtSnO₂/C e PtRh/C) e eletrocatalisadores ternários PtRhSnO₂/C e PtSnRh/C têm mostrado que ácido acético, acetaldeído e CO₂ são os principais produtos da oxidação de etanol em meio ácido [24, 68, 69, 87], e cada metal confere propriedades específicas durante o mecanismo de oxidação de etanol. PtSn/C e PtSnO₂/C [24, 68] têm se mostrado como bons eletrocatalisadores, embora exista uma inibição da quebra da ligação C-C, ao passo que sua contribuição como doador de espécies oxigenadas (-OH) tem favorecido as etapas de oxidação para a formação de ácido acético principalmente, favorecendo assim o mecanismo bifuncional, sendo a Pt como responsável pela adsorção de etanol.

O Rh adicionado junto à platina tem seguramente sido apontado como facilitador na quebra da ligação C-C, mas com baixo desempenho na eletroatividade, observado nas baixas densidades de corrente de oxidação, o que confere um efeito deletério na liga binária [24, 69]. Já o eletrocatalisador ternário tem apresentado bom desempenho para direcionar à formação de CO₂ a partir da quebra da ligação C-C em potenciais menos positivos, quando comparado à platina em temperatura ambiente, sugerindo que o bom desempenho do eletrocatalisador ternário venha do efeito sinérgico dos metais Rh e Sn/SnO₂ participantes do eletrocatalisador [69, 87].

Kowal e colaboradores [88] relatam bem o efeito sinérgico de Pt/Rh/SnO₂ na eletrooxidação de etanol. Os autores mostraram que existe uma forte adsorção de água sobre

os sítios de SnO_2 e conseqüentemente a quebra de uma ligação O-H, portanto esses sítios são saturados com $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$. Por outro lado, os sítios de Pt e Rh são menos ativos e nesses sítios as moléculas de água permanecem intactas, o que resulta no enfraquecimento das interações com a água. E são esses os sítios disponíveis para a oxidação de etanol.

Afim de melhor acompanhar a formação das espécies e relacionar com os dados voltamétricos, são mostrados no Gráfico 14 as densidades de corrente da varredura anódica dos eletrocatalisadores e as absorbâncias integradas de cada espécie normalizadas pelas áreas eletroativas dos mesmos na presença de etanol 1 mol L^{-1} . Nessa etapa, as discussões foram direcionadas para a formação de CO_2 (2343 cm^{-1}) e ácido acético - HAc (1280 cm^{-1}) em função do potencial.

Os dados da caracterização eletroquímica (Gráfico 14a e 14b) revelam uma inibição da região de hidrogênio, característica da adsorção de etanol, até 0,2 V, como já observado na literatura [5, 8]. Em torno desse potencial nenhum sinal de oxidação do etanol é observado, enquanto que são ausentes absorbâncias para produção de CO_2 e HAc.

As correntes obtidas para $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ foram maiores ao longo da varredura, com antecipação de cerca de 0,2 V para as duas composições na eletrooxidação de etanol. Ao mesmo tempo, no potencial inicial da eletrooxidação de etanol, a produção de CO_2 e HAc ganha destaque para $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$. A formação de CO_2 para este eletrocatalisador é maior que os outros materiais eletródicos. Aspecto diferente foi observado para $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$, pois não houve antecipação e nem maior produção de CO_2 comparado a PtRh/C e PtSnRh/C , apenas ganhou destaque para produção de ácido acético.

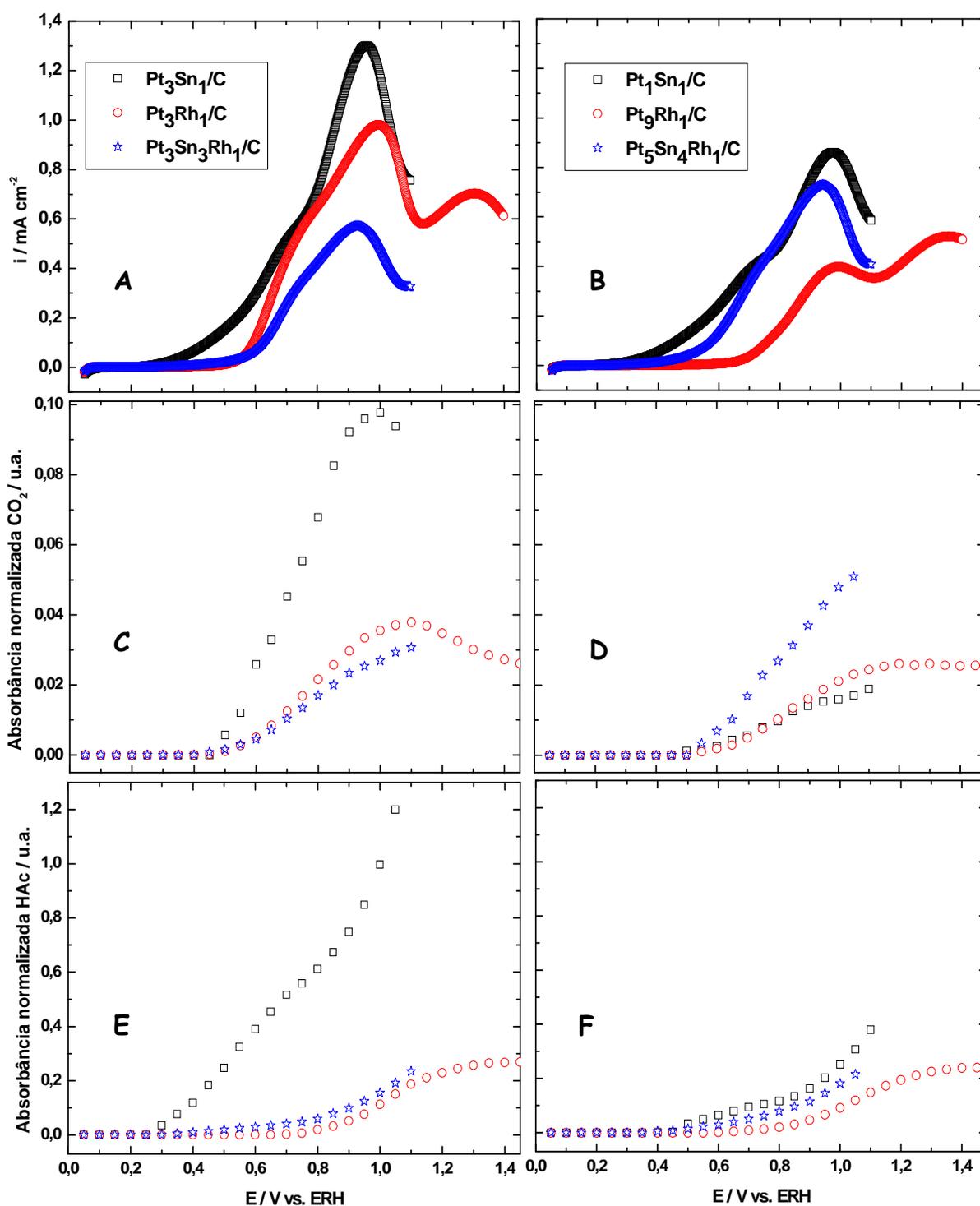


Gráfico 14 – Absorvâncias normalizadas para produção de CO_2 e ácido acético extraídas do Gráfico 13. (A) e (B) comportamento eletroquímico: varreduras anódicas extraídas do Gráfico 06; (C) e (D) Absorvâncias normalizadas para CO_2 em função do potencial; (E) e (F) absorvâncias normalizadas para ácido acético - HAc, em função do potencial

Os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ apresentaram o mesmo potencial inicial para a eletrooxidação do álcool e também apresentaram desempenhos similares na produção de CO_2 e HAc. $\text{Pt}_9\text{Rh}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$ apresentaram comportamentos diferentes em relação a outras composições para os mesmos eletrocatalisadores. Para o eletrocatalisador ternário, embora não tenha antecipado a produção de CO_2 , este, após início a 0,45 V, continuou crescendo com o aumento de potencial, com maior produção comparada aos binários $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ e $\text{P}_9\text{Rh}_1/\text{C}$. A seletividade para formação de CO_2 para este grupo de eletrocatalisador foi maior para o ternário.

Todos os eletrocatalisadores apresentaram máximo de densidade de corrente na eletrooxidação de etanol entre 0,85 e 0,9 V vs. ERH, com exceção para $\text{Pt}_9\text{Rh}_1/\text{C}$ que apresentou máximo de densidade de corrente acima de 1,2 V. Nesse caso, $\text{Pt}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ apresentou moderada eletroatividade para oxidação de etanol comparada aos eletrocatalisadores ternários PtSnRh/C , mas inferior quando comparadas ao binário PtSn/C . As observações feitas na voltametria cíclica referentes às densidades de corrente máximas de oxidação são coerentes com o perfil da produção de CO_2 e ácido acético. Embora a produção de ácido acético seja majoritária para todos os eletrocatalisadores, $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ apresenta uma maior produção de CO_2 e ácido acético, sendo este último majoritário, o que justifica os valores de densidades de corrente.

5.3.2 O efeito de altas concentrações

Nesta etapa, o estudo foi realizado com os eletrocatalisadores ternários PtSnRh/C. A faixa de potencial utilizado foi de 0,05 a 1,1 V vs. ERH, para monitoração via FTIR in situ dos intermediários formados na eletrooxidação de etanol. Os resultados são mostrados na Gráfico 15.

As bandas de formação de CO₂ (2343 cm⁻¹) são bem definidas acima de 0,55 V para as diferentes concentrações de etanol. A produção de CO₂ usando Pt₃Sn₃Rh₁/C inicia a 0,55 V e aumenta até atingir um valor constante com o aumento do potencial até 1,1 V. Já utilizando Pt₅Sn₄Rh₁/C existe um sensível atraso na produção de CO₂ (0,7 V) quando a concentração de etanol aumenta para 3 mol L⁻¹.

Observa-se que o aumento da concentração desfavorece a produção de CO₂, principalmente em Pt₅Sn₄Rh₁/C. Entretanto, para ambos os eletrocatalisadores, já em baixos potenciais há produção de CO e sua produção é favorecida com o aumento da concentração de etanol, levando a superfície dos catalisadores a estar sempre com esta espécie adsorvida.

Considerando que o Sn favorece a oxidação de CO a CO₂ pelo fornecimento de espécies oxigenadas, pode-se observar que não há sítios suficientes para a efetiva oxidação de todo o CO produzido e o mesmo permanece adsorvido na superfície do catalisador. Assim, embora a presença do Rh favoreça a quebra da ligação C-C, e leve à formação de CO, o processo de formação de CO₂ é limitado pela falta de sítios com espécies oxigenadas. Portanto, dentro desta limitação a rota de conversão de CO a CO₂ deve ser favorecida caso a limitação seja superada.

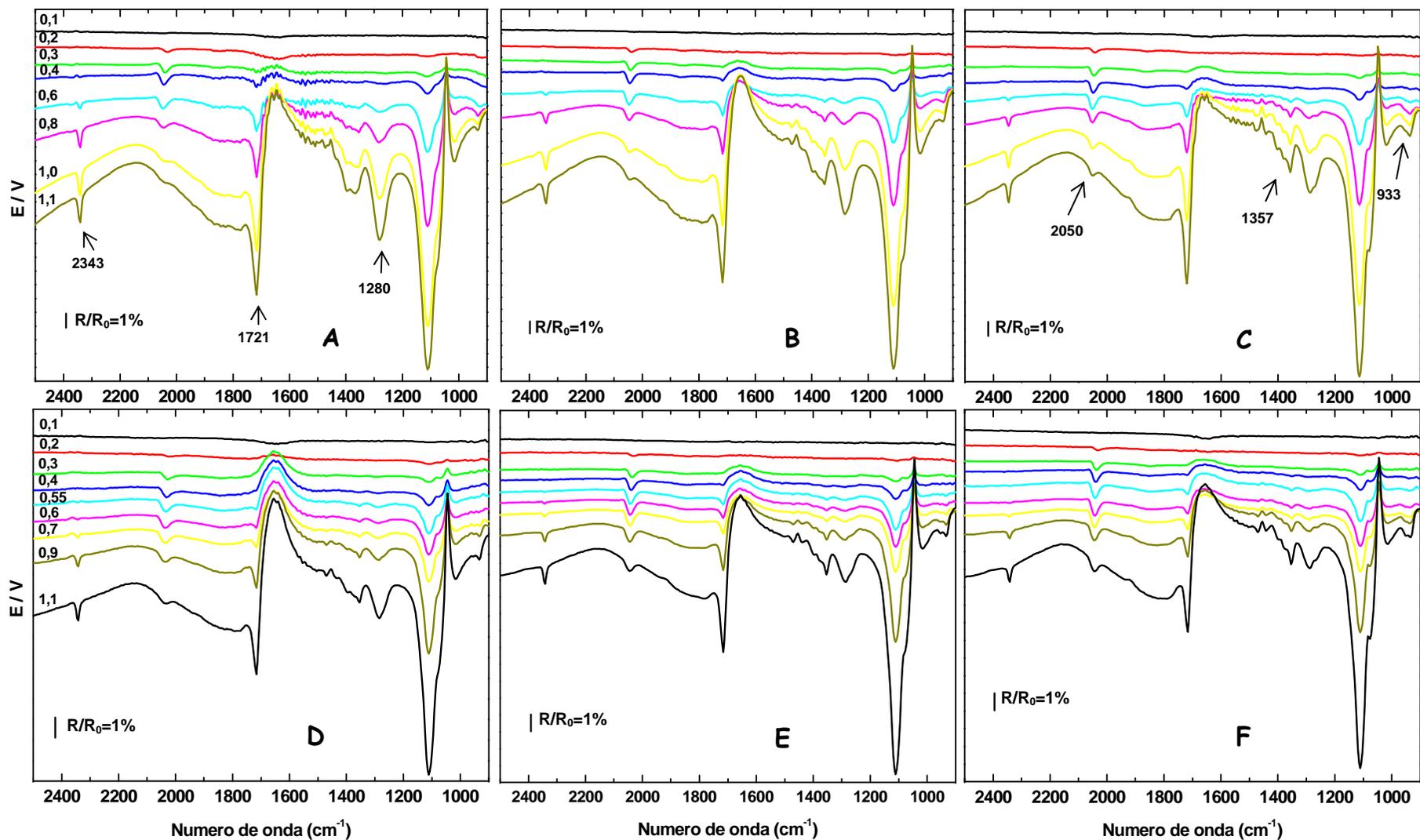


Gráfico 15 - Espectro FTIR *in situ* em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. Pt₃Sn₃Rh₁/C com concentração de etanol: (A) 1, (B) 2 e (C) 3 mol L⁻¹; Pt₅Sn₄Rh₁/C com concentração de etanol: (D) 1, (E) 2 e (F) 3 mol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. Espectro de referência a 0,05 V. Espectros coletados a cada intervalo de 0,05 V. Resolução espectral de 8 cm⁻¹. Janela ótica de CaF₂

De modo geral observa-se também que a produção de ácido acético (1280 cm^{-1}) inicia-se em potencial elevados (acima de $0,5\text{ V}$) em todas as concentrações e aparentemente diminui a sua produção com o aumento da concentração de etanol. Na concentração de 3 mol L^{-1} esta banda apresenta uma aparente contribuição de dois modos vibracionais.

A banda em 1721 cm^{-1} , por sua vez, não permite a distinção entre acetaldeído e ácido acético, mas é possível notar a sua diminuição com o aumento da concentração utilizando $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$. A banda por volta de 1357 cm^{-1} , relacionada à produção de acetaldeído, pode ser observada com mais clareza quando se aumenta a concentração do álcool, o que indica um aumento na sua produção. A outra banda referente à produção de acetaldeído ocorre em 933 cm^{-1} e embora esteja numa região de difícil quantificação, pode-se observá-la a partir de $0,6\text{ V}$. Nas concentrações de etanol de 2 e 3 mol L^{-1} são observadas bandas largas que corroboram a maior produção de acetaldeído nestas condições, conforme já sugerido pela banda em 1357 cm^{-1} para ambos os eletrocatalisadores.

Afim de melhor avaliar a formação das espécies e relacionar com os dados voltamétricos, são mostrados no Gráfico 16 densidades de corrente da varredura anódica dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$ e as absorvâncias integradas de cada espécie normalizadas pelas áreas eletroativas dos eletrocatalisadores na presença de etanol 1 mol L^{-1} .

A voltametria cíclica nas concentrações de etanol de 1 , 2 e 3 mol L^{-1} mostrou desempenho similar para as três concentrações em relação ao potencial de início de oxidação de etanol para a relação atômica $5:4:1$. Há inibição da região de desorção de hidrogênio característica para a adsorção da molécula do álcool. Já o $\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ apresentou uma antecipação de $0,2\text{ V}$ na oxidação do etanol na concentração de 2 mol L^{-1} . Ao longo da varredura anódica este catalisador apresentou maiores valores de corrente, o que caracteriza que a eletrocatalise nessa concentração de álcool pode se esperar maior formação de produtos da oxidação do etanol.

Embora exista um atraso na formação de CO_2 para as maiores concentrações, os sinais respectivos à formação de CO_2 crescem para potenciais acima de 0,6 V. Tal fato pode ser justificado pela oxidação de fragmentos de outras espécies, como o acetaldeído, que podem gerar CO_2 em soluções de etanol concentrado em potenciais elevados [81].

A eletrooxidação de etanol usando $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh/C}$ possui um moderado aumento na produção de CO_2 com o aumento da concentração enquanto que a produção de ácido acético permanece inalterada, o que sugere que as maiores densidades de correntes observadas com o aumento da concentração de etanol são atribuídas a formação de CO_2 e ácido acético, sendo este último de forma majoritária. E, como não há grandes variações nas absorvâncias de ácido acético e CO_2 as maiores densidade de correntes observadas podem estar relacionadas com a formação de acetaldeído, e conseqüentemente, este funcionando como intermediário para produção de CO_2 .

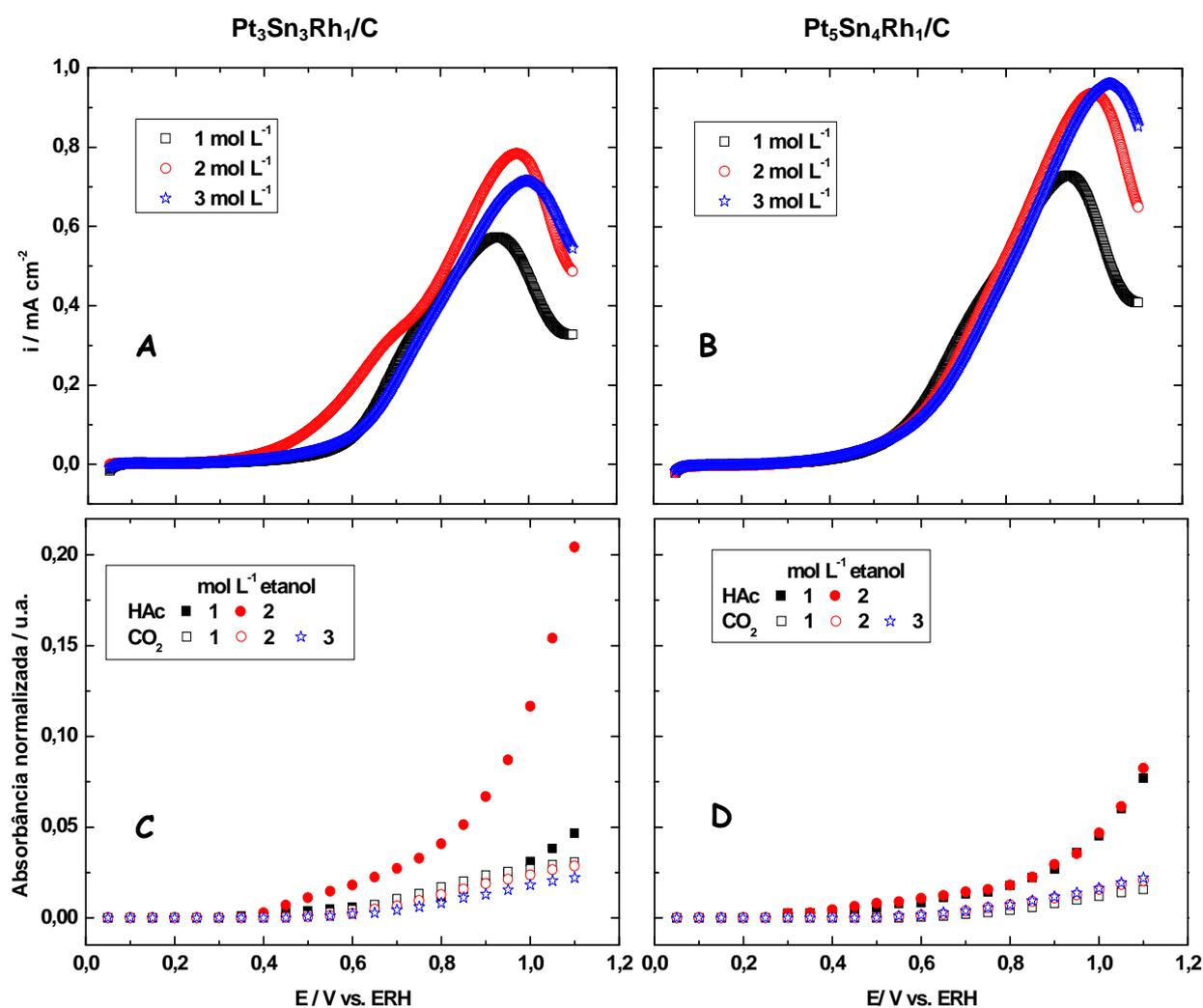


Gráfico 16 - Absorvâncias normalizadas para produção de CO_2 e ácido acético extraídas do Gráfico 8. Comportamento eletroquímico: varreduras anódicas de (A) $\text{Pt}_3\text{Sn}_3\text{Rh}_1/\text{C}$ e (B) $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Rh}_1/\text{C}$ extraídas do Gráfico 06; (C) e (D) Absorvâncias normalizadas para CO_2 e ácido acético – HAc em função do potencial

5.4 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA

Os experimentos foram conduzidos em célula unitária nas condições operacionais descrito na metodologia. Foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. A área dos eletrodos correspondeu a $5,522 \text{ cm}^2$ e, para todas as medidas foi utilizado Pt/C (E-TEK) como eletrocatalisador catódico.

Estudos em célula a combustível unitária que operam com etanol têm indicado que incrementos no desempenho da célula são observados com o aumento da temperatura da célula, pela melhor promoção das reações eletroquímicas. Entretanto, esse desempenho está diretamente relacionado ao catalisador utilizado, à concentração do combustível, à pressão de entrada do oxidante e as melhores condições operacionais do conjunto membrana/eletrodo (MEA) [32], ou seja, a combinação desses fatores conduz a um melhor desempenho das células a combustível. Um incremento no desempenho da célula unitária foi observado por Carmo e colaboradores [89], da qual testaram a funcionalização do carbono usado como suporte através de tratamento químicos ácido em eletrocatalisadores PtSn/C e PtRu/C.

Nesse etapa, foram realizados os seguintes estudos: o efeito da concentração do etanol e da natureza do catalisador e o efeito de diferentes geometrias dos canais da placa de grafite.

5.4.1 o efeito da concentração do etanol e da natureza do catalisador

Nesse estudo foram utilizados os eletrocatalisadores Pt_3Sn_1/C e Pt_1Sn_1/C . O efeito catalítico dos eletrocatalisadores de $PtSn/C$ frente ao aumento da concentração de etanol pode ser observado no Gráfico 17.

De um modo geral, os eletrocatalisadores Pt_3Sn_1/C e Pt_1Sn_1/C apresentaram desempenhos similares, com melhora na atividade catalítica com o aumento da concentração do etanol, sendo mais acentuada para Pt_1Sn_1/C (Gráfico 17b). Na região de baixas densidades de correntes, onde perdas por ativação ocorrem em função da própria promoção (cinética) dos elétrons na interface eletrólito/catalisador não houve variações no potencial inicial de oxidação. Na faixa de 0 até $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ foi observado para Pt_3Sn_1/C (Gráfico 17a) um desempenho similar com o aumento da concentração, diferente para o segundo eletrodo, onde a densidade de corrente teve uma leve diminuição.

Colmati e colaboradores [45] observaram uma melhora do desempenho eletroquímico desse eletrocatalisador através do tratamento térmico a 200°C e tais resultados são semelhantes aos apresentados aqui para o aumento da concentração sem nenhum tratamento. Nesse caso os autores indicam melhoras na atividade catalítica para Pt_3Sn_1/C devido ao grau de liga desse eletrodo, à mistura de fases Pt_3Sn_1 e $PtSn$ ser maior que a mistura sólida $Pt-Sn$ e à eliminação de impurezas do material catalítico. Li e colaboradores [43] encontraram melhoras no desempenho eletroquímico utilizando eletrocatalisador Pt_1Sn_1/C preparados pelo método poliol.

Na região de médias densidades de corrente, onde perdas por resistência ôhmica acontecem, observam-se melhoras na eletroatividade com o aumento da concentração do álcool para 2 e 3 mol L^{-1} , sendo que para esta concentração o efeito não é tão superior, o que justifica o uso da concentração intermediária de 2 mol L^{-1} . Embora no Gráfico 8 para

concentração de 1 mol L^{-1} o desempenho tem sido superior, deve-se considerar aqui o efeito da temperatura de operação da célula. O que se vê é um aumento da atividade catalítica em temperaturas maiores com o aumento da concentração.

Este aumento na atividade catalítica, comparando-se as proporções de Sn nos catalisadores, mostra que o aumento da carga de Sn melhora o desempenho em cerca de 30 %. Deve-se considerar que a presença de Sn fornece espécies oxigenadas e facilita a oxidação do combustível.

Portanto, observa-se a combinação de efeitos. A temperatura aumenta a atividade catalítica do material, a carga de Sn favorecendo mais sítios com espécies oxigenadas e o efeito da concentração, evitando perdas por transporte de massa, já que a superfície do catalisador está permanentemente rodeada por moléculas do álcool.

Por outro lado, quando o catalisador contem Rh (Gráfico 17c e 17d), observa-se que o desempenho é inferior ao catalisador onde este metal não está presente, exceto, no entanto quando o catalisador é Pt/C. Neste caso, Pt/C não é suficiente para oxidar completamente o etanol, pois a medida que o CO é produzido, os sítios catalíticos de Pt vão sendo ocupados por esta espécie e levando ao baixo desempenho da célula.

De acordo com os dados de FTIR para este catalisador (Gráficos 13 e 25), a presença de Rh leva à formação de CO já em baixos potenciais e a uma maior produção de ácido acético (Gráfico 16). Assim, é possível que espécies de CO se adsorvam sobre a Pt e limitem o processo reacional já em baixos potenciais e o efeito benéfico do Sn seja menos pronunciado. Embora quantitativamente não se tenha determinado a produção de ácido acético na célula unitária, qualitativamente era possível observar o forte odor característico deste composto durante as medidas.

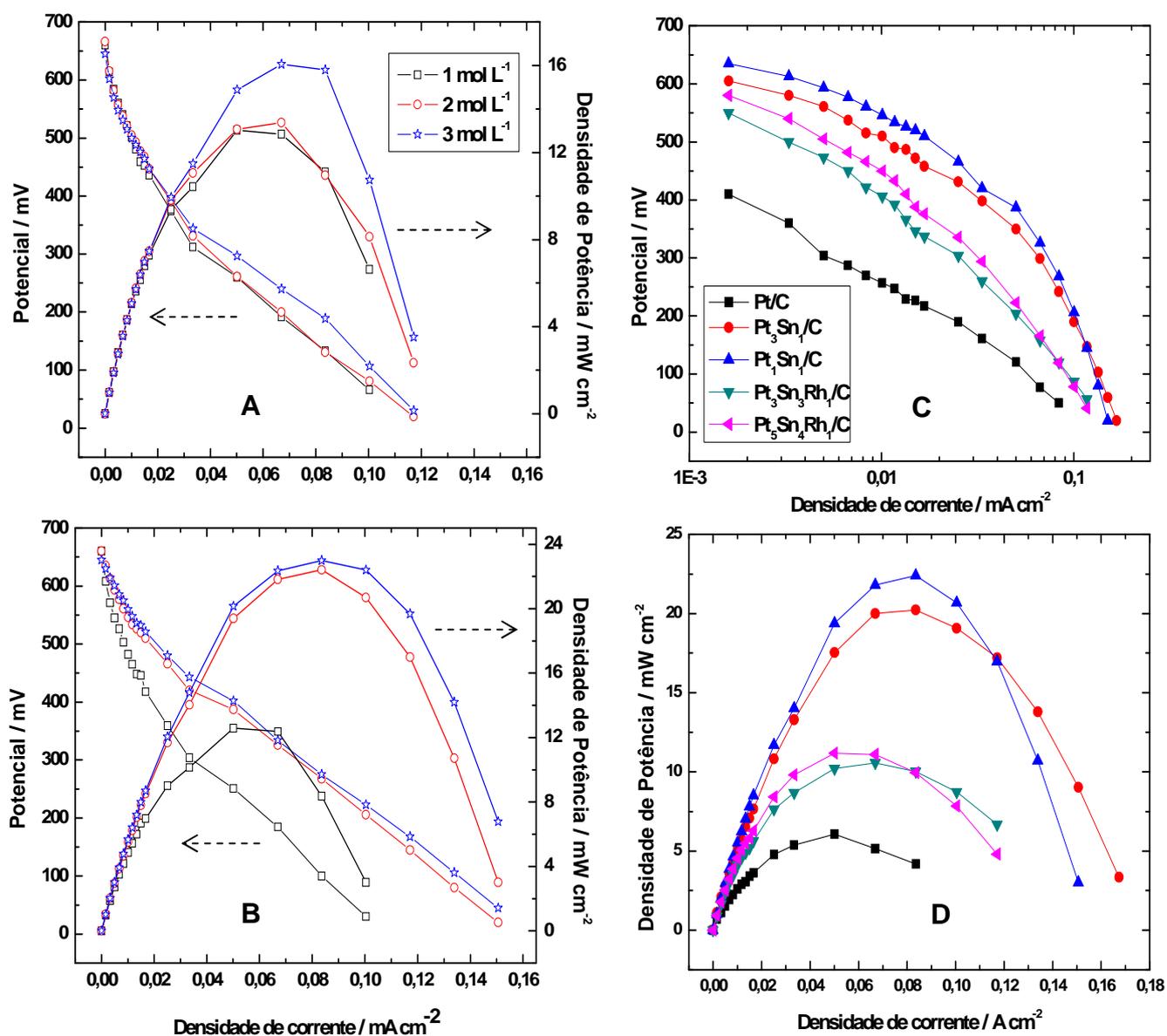


Gráfico 17 - Curva de potencial vs. densidade de corrente e densidade de potência vs. densidade de corrente da oxidação de etanol 1, 2 e 3 mol L⁻¹ a 90 °C com pressão de 3 atm no lado do cátodo, com eletrodo: (a) Pt₃Sn₁/C, (b) Pt₁Sn₁/C, c) Curva de potencial vs. densidade de corrente e d) densidade de potência vs. densidade de corrente da oxidação de etanol 2 mol L⁻¹ a 90 °C com pressão de 3 atm no lado do cátodo, com eletrodo PtSn/C e PtSnRh/C e Pt/C para comparação. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm⁻², 15 % Nafion® e 40% metal/C. Camada difusora com 15% PTFE

Em outro estudo recente, Beyhan e colaboradores [90] avaliaram ânodos com catalisadores PtSn/C como base para ternários a partir do método de preparação conhecido como método Bonnemann e observaram melhoras no desempenho quando adicionaram Ni e Co na liga PtSn/C comparado ao mesmo catalisador binário. Basicamente as explicações estão em torna da maior seletividade da oxidação de etanol a CO₂ por esses catalisadores ternários. segundo o mesmos autores uma possível rota seria através da formação de acetaldeído e futura oxidação a CO₂, ao passo que que catalisador binário PtSn/C fora informado em outro trabalho que existe seletividade para formação de ácido acético sem quebra da ligação C-C. [91]

A Tabela 7 mostra a comparação da atividade catalítica dos catalisadores na curva polarização e densidade de potência, considerando o potencial de circuito aberto o máximo da densidade de potência.

Catalisador	Potencial a circuito aberto (mV)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)			Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)
		0,3 V	0,4V	0,5V	
Pt/C	500	5,0	1,6	0	6,1
Pt ₃ Sn ₁ /C	645	66,8	33,0	10,1	20,2
P ₁ Sn ₁ /C	600	74,4	43,6	18,0	22,4
Pt ₃ Sn ₃ Rh ₁ /C	590	25,6	10,4	3,4	10,6
P ₅ Sn ₄ Rh ₁ /C	624	31,7	14,2	5,3	11,2

Tabela 7 - Desempenho dos catalisadores PtSn/C e PtSnRh/C na curva de polarização e curva de potência

Os catalisadores ternários PtSnRh/C apresentaram em torno da metade do máximo de densidade de potência dos catalisadores binários PtSn/C, embora o catalisador Pt₅Sn₄Rh₁/C apresente um potencial de 624 mV, valor maior que Pt₁Sn₁/C, mas ao longo da curva há perdas maiores comparadas aos catalisadores binários. Resultados semelhantes foram apresentados por Beyham e colaboradores, sendo que o catalisador ternário Pt₈₀Sn₂₀Rh₂₀/C apresentou um fraco desempenho eletroquímico quando comparado ao catalisador binário Pt₉₀Sn₁₀/C (composição atômica percentual), e a diferença estava em torno de 20 % [90].

5.4.3 O efeito de diferentes geometrias dos canais da placa de grafite

Atualmente, vários estudos, em célula a combustível têm se direcionado para o uso de diferentes geometrias das placas de distribuição de gás (flow field) usadas na célula unitária também como coletora de corrente. Uma entre as questões consideradas é o encharcamento dos canais de distribuição dos gases reagentes ou ainda da mobilidade e distribuição de combustível líquido como é o caso do etanol. Somado a isto, há também a pobre cinética da redução de redução de oxigênio (RRO), um dos grandes gargalos da PEMFC, onde os estudos têm levado a utilização de diferentes placas no lado catódico. [92]

Na Figura 12 são apresentadas as placas de grafite com canal de distribuição conhecidas como serpentina (usual), trapezoidal e interdigital usadas neste trabalho. Nela são encontrados os perfis superiores das placas para observar as principais diferenças dos sistemas e cortes AB em detalhes para melhor visualização dos canais nas secções transversais.

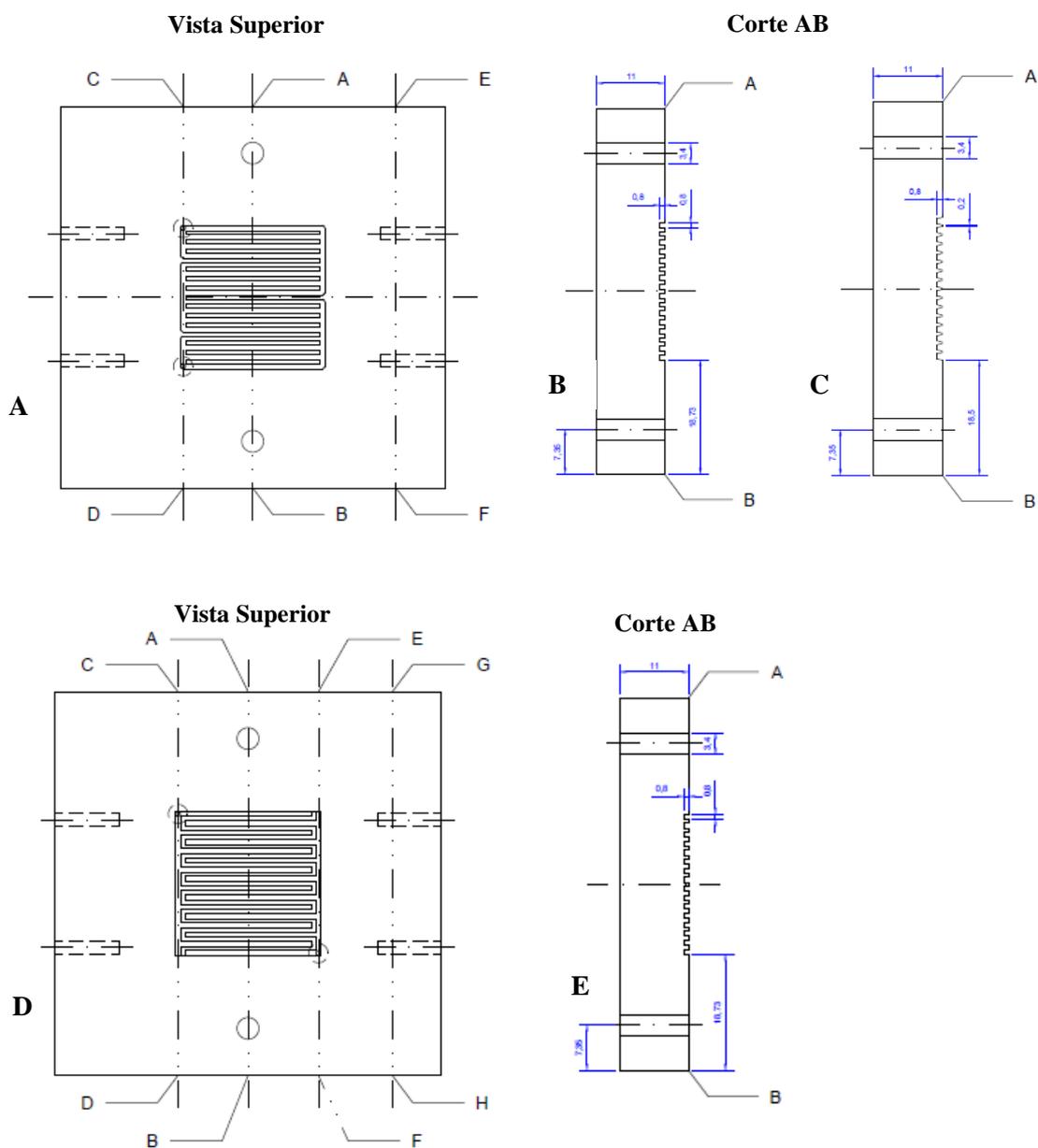


Figura 12 - Perfil superior e Representação do corte AB das placas de grafite com diferentes canais de distribuição e dimensões em milímetros. a) Perfil superior dos canais de distribuição modelo serpentina e trapezoidal, b) corte AB em detalhes para modelo serpentina, c) corte AB em detalhe para modelo trapezoidal, d) perfil superior dos canais de distribuição modelo interdigital e e) corte AB em detalhe para modelo interdigital

De forma resumida os canais de distribuição dos modelos serpentina e trapezoidal possuem várias seções de entradas e saídas separadas, com diferenças nos canais nas secções transversais, sendo quadrado e trapezoidal para os dois modelos respectivamente. Nas modelos serpentina e trapezoidal não existe bloqueio ocasionado por formação de água e um possível problema estaria associado à redução da pressão dos gases reagentes pelo fato de conter um excedente número de voltas nos canais de distribuição [92].

Por outro lado, na modelo interdigital não existe comunicação dos canais de entrada e saída e seus canais com geometrias de trapézio evitam a diminuição da pressão e o combustível/oxidante é forçado a entrar no eletrodo. Souza e Gonzalez [93] indicou que o uso deste modelo modifica o efeito de transporte de difusão para convecção forçada. Não existe um consenso da eficiência de cada placa com canal de distribuição, e isso muito se deve aos efeitos operacionais, porém são observados em condições ótimas de temperaturas, que os desempenhos são semelhantes [94].

A fim de se avaliar o desempenho da DEFC utilizando diferentes geometrias dos canais de distribuição exclusivamente no lado anódico, foram utilizadas as modelos trapezoidal e interdigital em comparação com a usual modelo de serpentina no ânodo, e no cátodo a modelo serpentina, e tais desempenhos são mostrados no Gráfico 18. A Tabela 8 mostra a comparação do desempenho na curva polarização e densidade de potência dos canais de distribuição para a eficiência da célula a combustível, considerando o potencial de circuito aberto o máximo da densidade de potência.

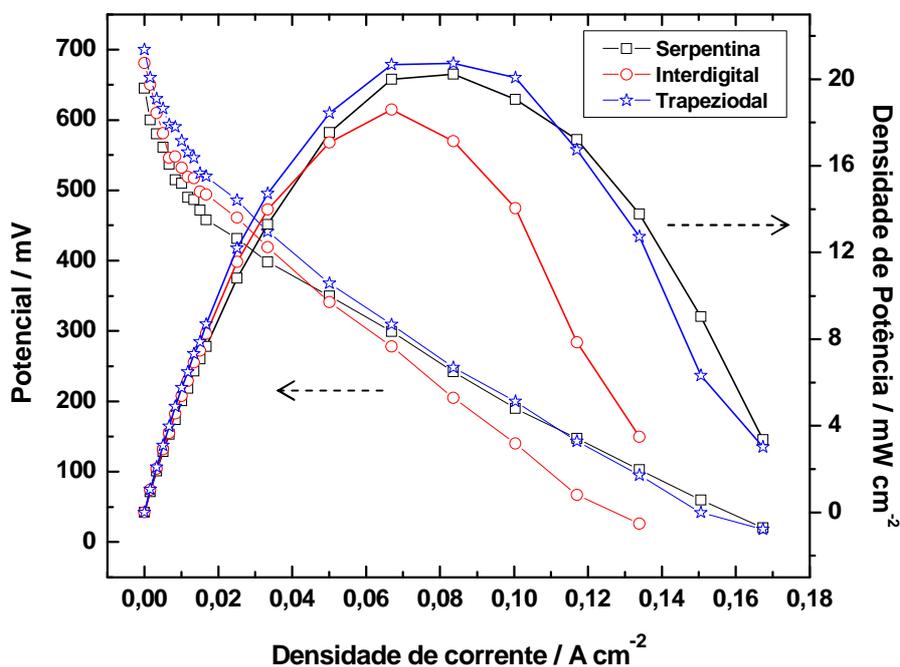


Gráfico 18 - Curva de potencial vs. densidade de corrente e densidade de potência vs. densidade de corrente da oxidação de etanol 2 mol L^{-1} a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ com pressão de 3 atm no lado do cátodo, com eletrodo $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ e Pt/C , ânodo e cátodo respectivamente. Utilizando placas de grafite com diferentes geometrias (serpentina, interdigital e trapezoidal) dos canais de distribuição para o lado anódico e modelo serpentina para lado catódico. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm^{-2} e 40% metal/C, 15 % Nafion® e Camada difusora com 15% PTFE

Conforme apresentado no Gráfico 18, a diferença mais significativa é para o uso de placa interdigital. Neste caso, em baixas correntes o desempenho está muito próximo ao modelo serpentina, sendo ligeiramente superior, mas a partir de médias correntes o potencial decresce significativamente em comparação aos outros dois modelos de pacas. Deve-se observar que no modelo interdigital o combustível deve primeiro atravessar o eletrodo para depois ser eliminado.

Assim, neste caso dois fenômenos podem acontecer, um relacionado ao encharcamentos do eletrodo ocasionando perdas por transporte de massa e o outro ligado a este, que os produtos formados, por exemplo CO e ácido acético, têm dificuldade para serem eliminados e impedem o processo reacional. É possível ainda que, como a reação de oxidação do álcool é limitada, mais etanol cruze a membrana, competindo com redução de oxigênio do lado do cátodo.

Numa análise descritiva, observa-se que houve uma melhora no desempenho utilizando as geometrias interdigital e trapezoidal até perto de 50 mA cm^{-2} a começar pelo potencial de circuito aberto com valores crescentes de 645, 681 e 700 mV para serpentina, interdigital e trapezoidal respectivamente [Tabela 8]. Acima desse valor de densidade de corrente há uma inversão de desempenho para modelo serpentina que chega a ser igual e melhor acima de 120 mA cm^{-2} .

Pouco ainda se sabe da verdadeira influência das geometrias dos canais de distribuição para uma célula que opera com combustível líquido. Porém bons resultados são encontrados quando se utiliza o modelo trapezoidal no cátodo de uma PEMFC, e que tais efeitos estão associados ao processo de manejo e escoamento na produção de água. No estudo em questão, foi considerado apenas a troca de placas no ânodo e assim a mudança de secção transversal de quadrada para trapezoidal (serpentina para trapezoidal), contribui para manutenção do combustível nos canais dentro da camada difusora em direção à camada catalisadora (camadas que compõe o eletrodo de difusão gasosa) e proporcionaram uma maior efetividade na eliminação dos produtos formados.

Em médias e altas densidades de corrente, o desempenho dos canais com geometrias modelo serpentina e trapezoidal ganham destaque, nessa região os efeitos resistivos e de transferência de massa são pronunciados e o modelo interdigital, além do exposto

anteriormente, possivelmente não oferece maior área de contato do canal com o eletrodo (295 mm²) em comparação aos modelos trapezoidal (297,98 mm²) e serpentina (302,08 mm²) [94]. O máximo de densidade de potência foi obtido para o modelo trapezoidal seguido de serpentina e interdigital

Geometria do Canal de distribuição	Potencial a circuito aberto (mV)	Densidade de corrente (mA cm⁻²)			Densidade de potência máxima (mW cm⁻²)
		0,3 V	0,4V	0,5V	
Serpentina	645	65,9	32,5	10,8	20,2
Interdigital	681	60,7	37,2	14,8	18,6
Trapezoidal	700	69,5	42,7	21,6	20,7

Tabela 8 - Desempenho das placas de grafite com diferentes geometrias dos canais de distribuição na curva de polarização e curva de potência.

6. CONCLUSÃO

Os eletrocatalisadores preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram nanopartículas com boa distribuição sobre o material de suporte e bom controle nos tamanhos médios de partículas na faixa de 2 a 5 nm, portanto o método mostra-se adequado para a preparação dos eletrocatalisadores.

Os dados da caracterização eletroquímica mostraram boa atividade catalítica para a liga binária Pt_3Sn_1/C em meio ácido e uma melhora no desempenho quando em meio básico, sendo nesse meio a cinética de reação mais favorável. Pt_3Rh_1/C apresentou densidades de correntes apreciáveis, mas sem antecipação no potencial inicial da eletrooxidação do álcool.

O efeito da concentração de etanol revelou um decréscimo no desempenho eletroquímico com o aumento a concentração de 1 para 2 e 3 mol L⁻¹ para as ligas binárias $PtSn/C$ e $PtRh/C$ e sem diferenças significativas no desempenho para o eletrocatalisador ternário $PtSnRh/C$ na mesma variação da concentração de etanol.

Os dados da caracterização espectroeletroquímica revelaram características específicas de Pt, Sn e Rh nos eletrocatalisadores utilizados. O Rh favoreceu para o aumento da formação de CO em baixos potenciais, efeito pronunciado nos eletrocatalisadores ternários. O Sn possibilitou o fornecimento de espécies oxigenadas e a possibilidade da oxidação de CO a CO₂, gerando maiores quantidades de CO₂ em comparação ao catalisador ausente de Sn, fato observado somente acima de 0,4 V. O produto majoritário obtido foi o ácido acético.

O uso de $Pt_5Sn_4Rh_1/C$ e o aumento da concentração de etanol para 2 e 3 mol L⁻¹ possibilitou, de forma qualitativa, a maior formação de acetaldeído e quantitativamente um aumento na produção de CO₂ ao mesmo tempo em que a produção de ácido acético permaneceu inalterada. A presença de CO adsorvido ocorreu até altos potenciais (1,1 V), o que possibilita a formação de CO₂ possivelmente a partir da oxidação de acetaldeído.

Os testes na célula unitária confirmaram boa atividade catalítica para a liga PtSn/C em relação aos ternários, efeito associado a temperatura de 90 °C da célula unitária e a concentração de 2 mol L⁻¹ do álcool. O emprego de diferentes geometrias dos canais de distribuição de gás da placa de grafite possibilitou mudanças no desempenho da célula a combustível, e o uso de canais com geometria trapezoidal obteve maiores densidades de corrente e potência ao longo da curva de polarização.

REFERÊNCIAS

1. TICIANELLI, E. A. GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicação. 2ª edição São Paulo: Edusp, 2005, 224p.
2. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. Química Nova, v. 12, p. 268-271, 1989.
3. GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. Química Nova, v. 23, p. 262-266, 2000.
4. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. Química Nova na Escola, n. 15, p. 28-33, 2002.
5. SARON, C. Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.2, p. 16-28, 2007.
6. KORDESH, K; SIMADER, G. Fuel Cells and Their Applications. VCH, Weinheim 1996, 361 p.
7. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologias de células a combustível. Química Nova, v. 23, p. 538-546, 2000.
8. LARMINIE, J.; DICKS, A. Fuel Cell Systems Explained. Second edition. England: Wiley, 2003, 418 p.
9. IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation Journal of Brazilian Chemistry Society, v. 13 n. 4, p.401-409, 2002.
10. ANDREADIS, G.; TSIAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. Chemical Engineering Science, v. 61 7497-7508, 2006.
11. JAMES, D. D.; PICKUP, P. G. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. Electrochimica Acta, v. 55, p. 3824-3829, 2010.
12. KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 9438-9453, 2013.
13. HOTZA, D.; COSTA, J.C. D. da. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4915-4935, 2008.

14. VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 34, p. 439 – 446, 2004.
15. LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recents advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 283-296, 2002.
16. DOS ANJOS, D. M.; HAHN, F; LEGER, J. M. Ethanol electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W bulk alloys. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, n.4, p. 795-802, 2008.
17. CAMARA, G. A; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, n.2, p.315-321, 2005.
18. DOS ANJOS, D. M.; HAHN, F; LEGER, J. M.; KOKOH, K. B; TREMILIOSI-FILHO, G. In situ FTIRS studies of the electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt alloy electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.11, n. 11, p. 1567-1573, 2007.
19. MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J. L.; ARÉVALO, M. C.; PASTOR, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. *Langmuir*, v. 18, p. 763-772, 2002.
20. MELLO, G. A. B.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; CRISCI, A.; CHATENET, M. Search for multi-functional catalysts: The electrooxidation of acetaldehyde on Platinum-Ruthenium-Rhodium electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 660, p. 85-90, 2011.
21. BEYHAN, S.; LÉGER, J. M.; KADIRGAN, F. Adsorption and oxidation of acetaldehyde on carbon supported Pt, PtSn and PtSn-based trimetallic catalysts by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Power Sources*, v. 242, p. 503-509, 2013.
22. ERTL, G.; NEUMANN, M.; STREIT, K.M. Chemisorption of CO on the Pt (111) surface. *Surface Science*, v. 64, p. 393-410, 1977.
23. FARIAS, M. de J. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Eletrocatalise da oxidação de monóxido de Carbono. *Orbital*, v. 1, 75-100, 2009.
24. PURGATO, F. L. S.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. de; LÉGER, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C Electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, v. 198, p. 95-99, 2012.

25. LÉGER, J. M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to metanol. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 5118-5125, 2005.
26. GHUMMAN, A.; LI, G.; BENNETT, D. V.; PICKUP, P. G. Online analysis of carbon dioxide from a direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 194, p. 286-290, 2009.
27. WANG, Q.; SUN G. Q.; JIANG, L. H.; XIN, Q.; SUN, S. G.; JIANG, Y. X.; CHEN, S. P.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: *In situ* FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 2686-2696, 2007.
28. WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. *Journal of Power Sources*, v. 154, p. 351-359, 2006.
29. ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J. M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 18-24, 2006.
30. SIMÕES, F. C.; ANJOS, D. M. dos; VIGIER, F.; LÉGER, J. M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANDRADE, A. R. de; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, v. 167, p. 1-10, 2007.
31. HEINZEL, A.; BARRAGÁN, V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 84, 70-74, 1999.
32. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170 p. 1-12, 2007.
33. ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUNA, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273-285, 2003.
34. ANTOLINI, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, p. 324-336, 2007.
35. AMMAM, M.; EASTON, E. B. Quaternary PtMnCuX/C (X = Fe, Co, Ni, and Sn) and PtMnMoX/C (X = Fe, Co, Ni, Cu and Sn) alloys catalysts: Synthesis, characterization

- and activity towards ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, v. 215, p. 188-198, 2012.
36. ANTOLINI, E.; PEREZ, J. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 15752-15765, 2011.
37. LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of a new platinum-tin electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3901-3908, 2004
38. SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M.; Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 137, p. 17-23, 2004.
39. CAMARA, G. A.; LIMA, R. B. de; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochemistry Communications*, v. 6, p. 812, 2004
40. NETO, A.O.; GIZ, M. J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The Electro-oxidation of Ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles Supported on High-Surface-Area Carbon. *Journal of Electrochemistry Society*, v. 149, p. A272-A279, 2002.
41. WANG, Z.; YIN, G.; ZHANG, J.; SUN, Y.; SHI, P. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt–Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 51, v. 26, p. 5691-5697, 2006.
42. NETO, A. O, FRANCO, E. G.; ARICO E.; LINARDI M.; E .R. GONZALEZ. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt–Ru/C and Pt–Ru–Mo/C electrocatalysts prepared by Bonnemann’s method. *Journal. European Ceramic Society*, v. 23, p. 2987-2992, 2003.
43. LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6622–6629, 2007.
44. NETO, A. O.; DIAS, R. R., RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V., LINARDI, M. Eletrooxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química*, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.
45. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p. 106–115, 2007.

46. NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 166, p. 87–91, 2007.
47. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organics Compounds*. 7th. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005, 512 p.
48. STUART, B. *Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications*. England: John Wiley & Sons. 2004, 244 p.
49. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. Revisão técnica Paulo Sergio Santos. 4ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 2012, 700p.
50. FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C.; CHRISTENSEN, P. A. The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Pt_{pc}/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes. *Electrochemistry Communications*, v. 13, p. 1147-1150, 2011.
51. GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; ROJAS, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; BARANTON, S.; Leger, J.M. An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 520-528, 2011.
52. SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membranas trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
53. ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. *Catalysis Today*, v. 160, p. 28-38, 2011.
54. ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. *Materials Chemistry and Physics*, v.78, p. 563-573, 2003.
55. BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; JOUSSEN, T. Herstellung feinverteilter Metall- und Legierungspulver. *The Angewandte Chemie*, v. 102, p. 324, 1990.
56. BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; FRETZEN, R.; JOUSSEN, T.; KOPPLER, R.; KORALL, B.; NEITELER, P.; RICHTER, J. *Journal of Molecular Catalysis*, v.86, p. 129-177, 1994.
57. BRANKOVIC, S. R.; MCBREEN, J.; ADZIC, R. R. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 503, p. 99-104, 2001.

58. GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N.; PEREZ, J. Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido. Patente Bras., INPI-SP nº 00321.
59. TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
60. KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.
61. HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Miner. Magem*, v. 61, p. 65-77, 1997.
62. RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Jr. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 154, p. 98-106, 1995.
63. VIDAKOVIC, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 5606–5613, 2007.
64. COLMATI F., ANTOLINI E., GONZALEZ E. R. “Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 456, p. 264-270, 2008.
65. CASTRO, J. C.; ANTONIASSI, R. M.; DIAS, R. R.; LINARDI, M.; SPINACÉ; E. V.; NETO, A. O. Preparation of PtSnRh/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell. *Ionics*, v. 18, p. 781-786, 2012.
66. ZHANG J.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p.1425-1430, 2004.
67. WANG, Y.; SONG, S.; ANDREADIS, G.; LIU, H.; TSIKARAS, P. Understanding the electrocatalytic activity of Pt_xSn_y in direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 4980-4986, 2011.
68. LI, M.; ZHOU, W.-P.; MARINKOVIC, N.S.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 454-461, 2013.
69. SILVA-JUNIOR, L. C.; MAIA, G.; PASSOS, R. R.; SOUZA, E. A. De; CAMARA, G. A. M.; GIZ, J. Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, v. 112, p. 612-619, 2013.
70. MA, Y.; WANG, H.; JI, S.; LINKOV, V.; WANG, R. PtSn/C catalysts for ethanol oxidation: The effect of stabilizers on the morphology and particle distribution. *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 142-150, 2014.

71. ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; ANDRADE, A. R. de. 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.
72. DOS SANTOS, V. P.; TREMILIOSI-FILHO, G. 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.
73. GOSSER, D.K. Jr. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. 1 edition. New York: Wiley-VHC 1993. 156 p.
74. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*. 2 Ed. New York: John Wiley, 2001. 534 p.
75. CAMARA, G. A.; GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 617, p. 171-178, 2008.
76. COLMATI, F. Jr.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon Monoxide Oxidation on Pt-Ru Electrocatalysts Supported on High Surface Area Carbon *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 13, n 4, p. 474-482, 2002
77. LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon-dispersed Pt-Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 617, p. 121-129, 2008.
78. TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.Dj.; LOVIC, J.D.; JOVANOVIC, V.M.; STEVANOVIC, S.I.; TRIPKOVIC, ; KOWAL, A. Promotional effect of Snad on the ethanol oxidation at Pt₃Sn/C catalyst. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1030-1033, 2009.
79. XIA, X. H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 437, p. 233-240. 1997.
80. SPINACÉ, E. V.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Ionics*, v. 16, p. 91-95, 2010.
81. GIZ M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol eletrooxidation reaction at Pt(111): The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.625, p. 117-122, 2009.

82. JIANG, L.; HSU, A., CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 365-372, 2010.
83. MODIBEDI, R. M.; MASOMBUKA, T.; MATHE, M. K. Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4664-4672, 2011.
84. ZHOU, Z.-Y.; WANG, Q.; LIN, J.-L.; TIAN, N.; SUN, S.-G. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 7995-7999, 2010.
85. LEÃO, E. P.; GIZ, M. J.; CAMARA G. A.; MAIA, G. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon-carbon bond break: A composition study. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1337-1343, 2011.
86. GARCÍA, G.; TSIIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 7131-7140, 2012.
87. LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 4331-4338, 2010.
88. KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature: Nature Materials*, v. 8, p. 325 -330, 2009.
89. CARMO, M.; BRANDALISE, M.; NETO, A. O.; SPINACÉ, E. V.; TAYLOR, A. D.; LINARDI, POÇO, M. J. G. R. 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, p. 14659-14667, 2011.
90. BEYHAN, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; NAPPORN, T. W.; KADIRGAN, F. Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bonnemann method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 6830-6841, 2013.
91. BIANCHINI, C.; BAMBAGIONI, V.; FILIPPI, J.; MARCHIONNI, A.; VIZZA, F.; BERT, P.; TAMPUCCI, A. Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1077-1080, 2009.

92. MANSO, A. P.; MARZO, F.F.; BARRANCO, J.; GARIKANO, X.; MUJIKA, M. G. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 15256-15287, 2012.
93. de SOUZA, A.; GONZALEZ, E. R. Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 7, p. 651-657. 2003.
94. FREIRE, L. De S. (2013). Estudo da influência dos parâmetros operacionais de células a combustível do tipo PEM utilizando geometria dos canais de distribuição dos gases diferentes no eletrodo catódico, (Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Amazonas).