

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
– PPGE3M

Elen Almeida Leal da Silva

CATALISADORES DE Pt e PtSn SUPORTADOS EM BIOCÁRVÕES
ATIVADOS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL

Porto Alegre
2016

Elen Almeida Leal da Silva

**CATALISADORES DE Pt e PtSn SUPORTADOS EM BIOCÁRVÕES
ATIVADOS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL**

**Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais
da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito
parcial à obtenção do título de
Doutor em Engenharia, modalidade
Acadêmica.**

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Nestor Tancredi

Porto Alegre

2016

Elen Almeida Leal da Silva

**CATALISADORES DE Pt e PtSn SUPORTADOS EM BIOCÁRVÕES
ATIVADOS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de doutor em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Nestor Tancredi

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Banca examinadora:

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez, UdelaR

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi, PPGE3M/UFRGS

Profa. Dra. Ester Schmidt Rieder, ULBRA

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller, PPGE3M/UFRGS

**“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”
Madre Teresa de Calcutá**

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela vida e pelas oportunidades que me concedeu.

À minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, ensinamentos, experiência, paciência, amizade, por acreditar e confiar no meu trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Nestor Tancredi pelos conhecimentos profissionais transmitidos.

À Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller e ao Dr. Roberto Schroeder pelo aprendizado, apoio e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, o qual tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu doutorado.

A Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química da Universidad de la República (UDELAR) por todas as caracterizações dos suportes estudados.

Ao projeto CAPES/UDELAR pelo apoio financeiro e pela oportunidade de uma missão estudo Doutorado-sanduíche na UDELAR.

Ao Prof. Dr. Cláudio Radtke pelo apoio, colaboração e realização das análises de RBS.

À Dra. Giovanna Machado pela colaboração e realização das análises de MET.

À todos os colegas do LAPEC que de alguma forma contribuíram com este trabalho, pela amizade, auxílio e em especial nos momentos de integração.

Às colegas e amigas Msc. Patrícia Correa e Msc. Maria Rita Ortega Vega pela amizade, apoio, auxílio e pelos ensinamentos científicos.

Em especial, ao Prof. Dr. Andrés Cuña por sua importante colaboração na realização deste trabalho, primeiramente por conceder o material de suporte (biocarvão) estudado neste trabalho, por todas as caracterizações dos suportes utilizados que foram realizadas

na UDELAR, por desvendar os mistérios e realizar as caracterizações por ATR-FTIR *in-situ* dos eletrocatalisadores e principalmente pela amizade, atenção, paciência, estímulo, auxílio na discussão dos resultados e ensinamentos científicos.

Aos alunos de iniciação científica Gabriela Marcondes e Mariana Machmann pelo apoio, colaboração, realização deste trabalho e amizade durante o meu doutorado.

Ao Diego por todo o carinho, amor, compreensão, companheirismo e estímulo durante todo esse tempo.

Ao meu irmão Nicolás por me mostrar a importância dos estudos, amor, pelo apoio, amizade que sempre me proporcionou e ao meu sobrinho e afilhado Augusto por nesses últimos 10 meses me encantar a cada dia.

Aos meus pais, Sônia e Nilo que acreditaram e me apoiaram em toda a minha formação pessoal e acadêmica, além do amor incondicional.

RESUMO

As células a combustível de etanol direto (DEFCs, *Direct Ethanol Fuel Cells*) são baseadas na eletro-oxidação do etanol à baixa temperatura e necessitam catalisadores à base de metais nobres, devido à cinética mais lenta para as reações de oxi-redução. Entre os catalisadores, a platina e as ligas de platina são os mais utilizados. Materiais para suportar os catalisadores são necessários a fim de reduzir a carga do mesmo empregada. Um dos suportes de catalisadores mais versáteis é o carvão ativado, e um dos mais utilizados tem sido o carvão mineral Vulcan. Recentemente, estudos têm sido realizados sobre a madeira como material precursor de carvão ativado, devido à sua sustentabilidade e também porque os materiais carbonosos obtidos têm excelentes propriedades finais. No presente trabalho, estudou-se a reação de eletro-oxidação do etanol, de catalisadores à base de Pt e PtSn suportados em biocarvões obtidos a partir da madeira *Eucalyptus grandis*. No início desse trabalho não havia relatos na literatura sobre o uso de carvões ativados obtidos a partir de madeira de *Eucalyptus grandis* como precursor. Foram utilizados dois métodos de ativação nos suportes, ativação física com CO₂ e ativação química com ZnCl₂. Os suportes de catalisadores foram caracterizados por análise textural, análise elementar, análise termogravimétrica e por espectroscopia de infravermelho. As técnicas empregadas para a caracterização dos catalisadores foram espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), voltametria cíclica (VC) e caracterização espectroeletróquímica (ATR-FTIR *in-situ*). Os biocarvões apresentaram áreas superficiais maiores e tamanhos de poros menores do que o carvão Vulcan, independente do tratamento. A natureza do suporte influenciou nas características morfológicas dos eletrocatalisadores preparados. Com base nos resultados obtidos os catalisadores suportados nos suportes com ativação química apresentaram os melhores resultados de densidade de corrente para eletro-oxidação do etanol, com exceção do catalisador PtSn suportado no biocarvão ativado fisicamente (PtSn/BCAF). Pode-se dizer que os biocarvões são adequados para aplicações em células de combustível, podendo substituir o uso de suportes baseados em carvões minerais. A eletro-oxidação do etanol nos eletrocatalisadores de PtSn nos carvões ativados ocorre principalmente através da produção de acetaldeído e ácido acético.

Palavras-chave: *PtSn; biocarvão; eletro-oxidação do etanol; ATR-FTIR in-situ.*

ABSTRACT

Direct ethanol fuel cells (DEFC) are based on ethanol electrooxidation at low-temperature and they require noble metal based catalysts, due to the slower kinetic of redox reactions. Among the catalysts, platinum and its alloys have been the most widely used. Catalysts support materials have been employed with the intent to reduce loading catalyst. One of the most versatile catalyst supports is activated carbon, and one of the most widely used is the Vulcan®, a mineral carbon. Currently, different studies have been conducted concerning wood as activated carbon precursor, because of its sustainability and its properties, like suitable porous texture, surface area and surface chemistry. In this work, it was studied ethanol electrooxidation reaction on Pt and P₂Sn catalysts supported on biocarbon. Biocarbons were obtained from *Eucalyptus grandis*. Literature reports the use of carbon materials as catalyst support, however focused on carbon fibers and carbon nanotubes, without any precedent on the use of activated carbon obtained from *Eucalyptus grandis* until the start of this work. The carbon supports were obtained by physical activation using CO₂, and chemical activation with ZnCl₂. Catalyst support characterization boarded elemental analysis, texture analysis, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. Techniques employed for the catalyst characterization were Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV) and spectroelectrochemical characterization (ATR-FTIR *in situ*). Biocarbons presented the higher surface areas and smallest pore size than the Vulcan ones, independent of the treatment. The support nature influenced on the catalyst morphology. Results showed that the catalyst on the chemically activated supports presented the best current density for ethanol electro-oxidation, except for the Pt₂Sn on the physically activated biocarbon (Pt₂Sn/BCAF). Biocarbons resulted adequate for fuel cell applications and are capable of substituting the conventional supports based on mineral carbon. Ethanol electro-oxidation on Pt₂Sn catalysts takes place through the production of acetaldehyde and acetic acid reaction mechanism.

Keywords: *Pt₂Sn, biocarbon, ethanol electro-oxidation, ATR-FTIR in situ.*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) e suas reações envolvidas.....	5
Figura 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma célula de etanol direto, com os seus componentes e as reações envolvidas	7
Figura 3. (a) Representação da estrutura de um carvão ativado e (b) representação dos tamanhos de poros de um carvão ativado.....	13
Figura 4. Mecanismo de oxidação de etanol em Pt/C e ligas de PtSn/C.....	24
Figura 5. Imagem do forno tubular de laboratório utilizado para as diferentes ativações.	26
Figura 6. Representação esquemática da ativação do Carvão Vulcan XC72.....	28
Figura 7. Representação esquemática da ativação do carvão vegetal usando a madeira <i>Eucalyptus grandis</i> como precursor.	29
Figura 8. Ajuste dos dados segundo o método Brunauer-Emmett-Teller (BET).	31
Figura 9. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K (esquerda) e ajuste dos dados segundo o método de Dubinin-Radushkevich (direita).	33
Figura 10. Fluxograma da síntese dos catalisadores nos diferentes suportes.....	36
Figura 11. Sistema de refluxo empregado para o processo de síntese dos catalisadores.	37
Figura 12. Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos.	41
Figura 13. Imagem do suporte com o eletrodo de trabalho utilizado nas caracterizações eletroquímicas.	42
Figura 14. Voltamograma cíclico para um eletrodo de Pt policristalina em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	42
Figura 15. Esquema geral da configuração utilizada pelas medidas de ATR-FTIR <i>in-situ</i>	45
Figura 16. Esquemas dos diferentes componentes ópticos das medidas mediante ATR-FTIR. .	45
Figura 17. Vista geral do equipamento Bruker Vertex 70V onde foram realizadas as medidas de ATR-FTIR <i>in-situ</i>	46
Figura 18. Representação esquemática da célula de três eletrodos com a janela de Ge do módulo ATR utilizada nas medidas de ATR-FTIR <i>in-situ</i>	47
Figura 19. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos suportes: a) Vulcan, VAF e VAQ e b) BCAF e BCAQ.	51
Figura 20. Espectros de infravermelho dos suportes analisados: a) Vulcan, VAF, VAQ e b) BCAQ e BCAF.	52
Figura 21. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos eletrocatalisadores de Pt: a) suportada em Vulcan, VAQ, VAF e b) suportada em BCAQ e BCAF.....	54
Figura 22. Difratoogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes estudados: a) Vulcan, VAF e VAQ e b)BCAF e BCAQ.....	55
Figura 23. Micrografias eletrônicas de transmissão na escala de $0,2 \mu\text{m}$ dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes: a) Pt/Vulcan, b) Pt/VAF e c) Pt/VAQ.	57
Figura 24. Micrografias eletrônicas de transmissão em escala de $0,1 \mu\text{m}$ dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes: a) Pt/BCAF e b) Pt/BCAQ.	57
Figura 25. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes minerais: a) Pt/Vulcan, b) Pt/VAF e c) Pt/VAQ.	60

Figura 26. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de Pt nos biocarvões e dos seus respectivos suportes: a) Pt/BCAF e BCAF e b) Pt/BCAQ e BCAQ.	61
Figura 27. Voltamogramas cíclicos resultante da subtração em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de Pt nos biocarvões: a) Pt/BCAF e b) Pt/BCAQ.	62
Figura 28. Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para os eletrocatalisadores de Pt nos diferentes suportes: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.	63
Figura 29. Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para os eletrocatalisadores de Pt nos diferentes suportes: a) BCAF e b) BCAQ.	64
Figura 30. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos eletrocatalisadores de PtSn: a) suportados em Vulcan, VAF e VAQ e b) suportados em BCAF e BCAQ.	68
Figura 31. Difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores de PtSn nos suportes estudados: a) Vulcan, VAF e VAQ e b) BCAF e BCAQ.	69
Figura 32. Ampliação da região do pico referente ao plano (2 2 0) dos eletrocatalisadores Pt e PtSn, separados por suporte, sendo a) eletrocatalisadores suportados em Vulcan, b) eletrocatalisadores suportados em VAF e c) eletrocatalisadores suportados em VAQ.	70
Figura 33. Ampliação da região do pico referente ao plano (1 1 1), separados por suporte, sendo a) eletrocatalisadores suportados em BCAF e b) eletrocatalisadores suportados em BCAQ.	71
Figura 34. Micrografias eletrônicas de transmissão em escala de 50 nm dos eletrocatalisadores de PtSn nos suportes: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.	73
Figura 35. Micrografias eletrônicas de transmissão em escala de 50 nm dos eletrocatalisadores de PtSn nos suportes: a) BCAF e b) BCAQ.	74
Figura 36. Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para os eletrocatalisadores de PtSn nos diferentes suportes: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.	75
Figura 37. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de PtSn nos biocarvões e dos seus respectivos suportes: a) PtSn/BCAF e BCAF e b) PtSn/BCAQ e BCAQ.	76
Figura 38. Voltamogramas cíclicos resultante da subtração em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de PtSn nos biocarvões: a) PtSn/BCAF e b) PtSn/BCAQ.	76
Figura 39. Voltamogramas cíclicos em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para os eletrocatalisadores binários PtSn suportados nos diferentes carvões: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.	77
Figura 40. Voltamogramas cíclicos em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol dos eletrocatalisadores binários PtSn suportados nos diferentes carvões: a) BCAF e b) BCAQ.	78
Figura 41. Espectros ATR-FTIR <i>in-situ</i> para diferentes potenciais (indicados no eixo y da direita) em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para: a) VAF, b) VAQ, c) BCAF e d) BCAQ. O background foi obtido a um potencial de $0,15 \text{ V vs Ag/AgCl}$	81
Figura 42. Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSn nos diferentes suportes ativados.	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Suportes e proporções atômicas utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores.....	38
Tabela 2. Análise textural dos suportes.....	49
Tabela 3. Análise elementar dos suportes mineral e vegetal.....	50
Tabela 4. Funções químicas e as bandas correspondentes aos espectros de FTIR para os suportes estudados.	53
Tabela 5. Teor de carga metálica obtida por TGA, tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por DRX.	56
Tabela 6. Dados obtidos nas caracterizações eletroquímicas.....	65
Tabela 7. Razão atômica e teor de carga metálica dos eletrocatalisadores.	67
Tabela 8. Valores obtidos por DRX.	72
Tabela 9. Dados obtidos nas caracterizações eletroquímicas.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DEFC *Direct Ethanol Fuel Cell* (Célula a combustível de etanol direto)

E. grandis Eucalyptus grandis

RBS *Rutherford Backscattering Spectrometry* (Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford)

DRX Difração de raios-X

TGA Análise termogravimétrica

MET Microscopia eletrônica de transmissão

VC Voltametria cíclica

FTIR Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

ATR-FTIR *in-situ* Espectroscopia infravermelha *in-situ* utilizando a técnica da Reflectância Total Atenuada

PEMFC *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula a combustível de membrana de troca protônica)

PTFE Politetrafluoretileno

EPH Eletrodo padrão de hidrogênio

NHE Eletrodo normal de hidrogênio

vs versus

CVD *Chemical vapor deposition*

AFC *Activated Carbon Fiber*

DMFC *Direct Methanol Fuel Cell*

EG Etilenoglicol

MCN *Mesoporous carbon nitride* (Nitreto de carbono mesoporoso)

MWCNTs *Multi-wall carbon nanotubes* (nanotubos de carbono de paredes múltiplas)

t-MWCNTs Nanotubos de carbono de paredes múltiplas com tratamento

RRO Reação de redução do oxigênio

GO *Graphene oxide* (óxido de grafeno)

CFC Cubica de face centrada

ECS Eletrodo de calomelano saturado

HAP Hidroxiapatita

MnO_x-CNTs Nanotubos de carbono com óxido de manganês

BET Equação de Brunauer-Emmett-Teller (técnica para determinação da área superficial)

ASTM *American Society for Testing and Materials* (órgão estadunidense de normalização, a ASTM desenvolve e publicam normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços)

EASA *Electrochemically active surface area* (Área eletroquimicamente ativa)

Pt Platina

Sn Estanho

PtSn Platina e estanho

BCAF Biocarvão ativado fisicamente

BCAQ Biocarvão ativado quimicamente

Vulcan Vulcan XC72

VAF Vulcan XC72 ativado fisicamente

VAQ Vulcan XC72 ativado quimicamente

CO₂ Dióxido de carbono

ZnCl₂ Cloreto de zinco

e⁻ Elétron

H₂ Gás hidrogênio

H⁺ Íon positivo de hidrogênio

H₂O Água

kW.h.kg⁻¹ Quilowatt-hora por quilograma

C₂H₅OH Etanol

O₂ Gás oxigênio

V Volt

°C Graus Celsius

m² Metro quadrado

g Grama

mg Miligrama

m²/g Metro quadrado por grama

γ-Al₂O₃ Óxido de alumínio

CO Monóxido de carbono

m³ Metro cúbico

% Porcentagem

KOH Hidróxido de Potássio

NaOH Hidróxido de sódio

nm Nanômetro

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Tiosulfato de sódio
 NaBH_4 Borohidreto de sódio
 N_2H_4 Hidrazina
 PtSn/C Platina e estanho suportada em carbono
pH Potencial hidrogeniônico
 NaOH Hidróxido de sódio
M Massa molar
 H_2PtCl_6 Ácido cloroplatínico
 SnCl_2 Cloreto de estanho

Mn_3O_4 Óxido de manganês
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Etanol
 CH_3CHO Acetaldeído
 CH_3COOH Ácido acético
 C1_{ads} Carbono com 1 átomo adsorvidos
 C2_{ads} Carbono com 2 átomos adsorvidos
Ge Germânio
Si Silício
Zn Zinco
Se Selênio
 OH_{ads} Espécies adsorvidas na superfície do eletrodo
 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ Centímetro cúbico por minuto
 $^\circ\text{C}/\text{min}$ Graus Celsius por minuto
HCl Ácido clorídrico
p Pressão do gás em equilíbrio
 p_0 Pressão de saturação do gás
K Kelvin
mmHg Milímetro de mercúrio
Pr Pressão relativa
 V_{ads} quantidade de gás adsorvido
STP Standard Temperature and Pressure (condições normais de temperatura e pressão)
 Å *Angstrom*
 Å^2 *Angstrom* ao quadrado
 $\text{KJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ Quilojoule por
 KJ mol^{-1} Quilojoule por mol
 NO_2 Dióxido de nitrogênio
 SO_2 Dióxido de enxofre
v/v Volume/volume
kV Quilovolt
 μL Microlitro
Ag / AgCl Prata / Cloreto de Prata
MeV Megaelectron volt
mgPt Miligrama de platina
 $i_{\text{máx}}$ Densidade de corrente

$E_{\text{máx}}$ Potencial no pico de corrente

$E_{\text{início}}$ Potencial onde a corrente aumenta subitamente

wt% Porcentagem em peso

gPt Grama de platina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 Células a combustível de etanol direto	4
2.2 Suportes empregados para catalisadores	8
2.2.1 Suportes carbonosos	9
2.2.2 Métodos de ativação de carvões	11
2.3 Métodos de obtenção de eletrocatalisadores	14
2.4 Efeito do suporte na atividade catalítica.....	17
2.4 Mecanismo de eletro-oxidação do etanol	21
3. OBJETIVOS:	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Preparação e caracterização dos suportes de carvão	26
4.1.1 Preparação do carvão mineral e carvão vegetal	26
4.1.2 Caracterização dos suportes	29
4.2 Síntese e caracterização dos Catalisadores.....	35
4.2.1 Síntese dos catalisadores	35
4.2.2 Caracterização dos catalisadores	38
4.2.3 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Caracterização dos suportes	48
5.1.1 Análise textural e química	48
5.1.2 Conclusões parciais	53
5.2 Caracterização dos eletrocatalisadores	54
5.2.1 Efeito do suporte e da ativação no desempenho do eletrocatalisador de Pt.....	54
5.2.2 Efeito do suporte e da ativação no desempenho dos eletrocatalisadores de PtSn...	67
6. CONCLUSÕES	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8. TRABALHOS PUBLICADOS	88
9. REFERÊNCIAS	89

1. Introdução

A conversão de energia a partir de fontes renováveis tem motivado o desenvolvimento de novas tecnologias com o objetivo do aumento da eficiência de transformação. Nesse contexto, a utilização de células a combustível de etanol direto (DEFCs) têm se apresentado como uma alternativa ambientalmente correta [1].

A investigação em células a combustível de etanol direto (DEFCs) está se tornando mais popular, porque o etanol é um combustível “verde” e pode ser rápido e facilmente produzido pela fermentação de açúcares provenientes de matérias-primas como a cana-de-açúcar, o milho, a mandioca e o sorgo. Além disso, o álcool quando utilizado tem baixa emissão de poluentes e é de fácil armazenamento, pode ser alimentado diretamente sem reformar e tem capacidade de potência favorável, em comparação com os outros combustíveis como o hidrogênio e o metanol [1].

As DEFCs operam a baixa temperatura, transformando energia química em energia elétrica, através de reações de oxirredução. Nas células de baixa temperatura, as reações de oxidação e redução apresentam uma cinética lenta, o que torna necessário o uso de eletrocatalisadores, capazes de acelerar estas reações. O ânodo e o cátodo são constituídos por uma camada catalítica composta basicamente por platina com outros elementos de liga como estanho, rutênio e níquel. Estes metais ou ligas metálicas são dispersos em uma matriz de carbono condutora que tem a função de suporte para o catalisador [2].

Catalisadores metálicos e de óxidos metálicos suportados são indispensáveis para as indústrias de energia e produtos químicos para reduzir o consumo de matérias-primas e para minimizar a produção de resíduos. O controle sobre a preparação de catalisadores metálicos suportados é necessário para melhorar as suas propriedades fundamentais, como atividade, seletividade e estabilidade [3].

A fim de aumentar a área superficial e diminuir a carga de catalisador e consequentemente seu custo, geralmente o catalisador é disperso sobre um suporte ativo. O material escolhido para a sua utilização como suporte possui grande influência nas características do catalisador, influenciando o tamanho da partícula do metal depositado, a área eletroquimicamente ativa, a distribuição extensiva, a condutividade eletrônica da camada catalítica e o mecanismo de eletro-oxidação do etanol no eletrodo

[4, 5]. Os materiais de carbono são um tipo de suporte catalítico amplamente utilizado pelo fato de possuir estabilidade química relativamente alta em meio ácido e básico, ter boa condutividade elétrica e alta área superficial específica.

O carvão mineral é um combustível fóssil natural extraído da terra através do processo de mineração e que também pode ser obtido pela decomposição térmica de óleos (baseado em petróleo bruto). Um dos mais utilizados tem sido o carvão mineral Vulcan, geralmente utilizado em sua forma originalmente comercializada, por exemplo, o Vulcan XC-72. Mais recentemente, a atenção centrou-se sobre o estudo de carvão ativado de origem vegetal, devido à sua sustentabilidade, baixo custo de produção e também porque os materiais carbonosos obtidos têm excelentes propriedades finais, como textura porosa, área superficial e química de superfície [6]. Até o começo da realização desse trabalho não havia sido reportado na literatura a preparação e caracterização do carvão vegetal, obtido a partir da madeira *Eucalyptus grandis*, para uso como suporte de catalisadores de platina ou ligas de platina, da qual constitui-se a originalidade deste trabalho. Neste trabalho, o carvão vegetal foi ativado por diferentes metodologias de ativação para avaliar a influência do suporte na atividade dos eletrocatalisadores.

Resulta de muito interesse científico determinar o efeito deste tipo de suporte no mecanismo de eletro-oxidação do etanol no eletrodo, correlacionando as propriedades químicas, morfológicas e texturais dos carvões vegetais ativados, com o mecanismo e cinética das reações envolvidas. Este tipo de estudo é complicado de realizar por métodos convencionais de análises (químicos ou eletroquímicos), já que é necessário determinar em forma dinâmica a formação das diferentes espécies químicas envolvidas nestes tipos de mecanismos. Nos últimos anos, a espectroscopia infravermelha *in-situ*, utilizando a técnica da Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR *in situ*), é uma das técnicas que vem sendo utilizadas para este tipo estudo, permitindo a obtenção de informação relevante para a elucidação dos mecanismos de eletro-oxidação do etanol em células a combustíveis [7, 8, 9].

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho, quanto à reação de oxidação do etanol, de catalisadores à base de Pt e Sn suportados em biocarvões obtidos a partir da madeira *Eucalyptus grandis*. O efeito dos diferentes tipos de suportes para catalisadores de Pt e PtSn são avaliados neste trabalho. Os carvões e seus

precursores são caracterizados mediante análise textural e análise elementar, análise termogravimétrica e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os catalisadores de Pt e PtSn suportados nos diferentes materiais são caracterizados por Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford, Difração de raios-X, Análise termogravimétrica (TG), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Voltametria cíclica (VC) e Caracterização espectroeletróquímica (ATR-FTIR *in-situ*). Como contribuição inédita, este trabalho aborda o estudo do carvão obtido a partir da madeira *Eucalyptus grandis* e ativado por diferentes metodologias, como suporte de catalisadores de Pt e PtSn.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Células a combustível de etanol direto

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica, através de reações de oxirredução. Elas operam de forma contínua enquanto houver o abastecimento de reagentes na célula. Assim, como um motor de combustão, uma célula a combustível usa algum tipo de combustível químico como fonte de energia. No entanto, como uma bateria, a energia química é convertida diretamente em energia elétrica, sem uma etapa de combustão. As células a combustível combinam as melhores características de motores, pois podem operar por longos períodos (autonomia) enquanto houver combustível disponível, sem qualquer conversão de energia mecânica intermediária, e as características similares às baterias sob condições de carga [10, 11,12].

A célula a combustível é constituída de dois eletrodos separados por um eletrólito. Estes três componentes constituem uma célula a combustível unitária [10]. As reações anódica e catódica ocorrem na interface eletrodo/eletrólito como fenômenos de catálise heterogênea. Os tipos de células a combustível existentes se classificam pelo tipo de eletrólito empregado (líquido ou sólido) e pela temperatura de operação. O eletrólito é utilizado para evitar o contato dos eletrodos, pela sua elevada densidade, e para permitir o fluxo de íons de um eletrodo para o outro, podendo ser um condutor de íons negativos ou um condutor de íons positivos [11].

Durante as últimas décadas, as células a combustível vêm ganhando força como alternativa energética, principalmente pela sua grande autonomia apropriada para aplicações de geração distribuída, sistemas estacionários ou aparelhos portáteis, e pelas altas eficiências atingidas, de aproximadamente 60%. Além do mais, estes dispositivos foram projetados inicialmente para trabalhar com hidrogênio, pelo qual não geram emissões poluentes, fato que as torna mais interessantes como forma de geração de energia.

O outro parâmetro importante de funcionamento das células a combustível é a temperatura de aplicação. A temperatura influencia na cinética das reações. Com temperaturas mais altas, a velocidade das reações eletroquímicas aumenta. Isto envolve a necessidade de aplicação de catalisadores em células a combustível que funcionam a

baixa temperatura, para acelerar as reações. Porém, em temperaturas altas, o principal desafio concerne aos materiais suportarem as condições sem serem danificados nem afetar o desempenho global do dispositivo.

Para a célula a combustível com configuração de membrana de troca protônica (PEMFC), o hidrogênio é considerado como o combustível preferido em virtude de sua alta atividade na reação eletroquímica do ânodo e por questões ambientais, pois nesse caso, água, calor e energia elétrica são os únicos produtos da reação. Considerando que a maioria do hidrogênio empregado como combustível em uma célula do tipo PEMFC é produzido a partir do processo de reforma externa, então, normalmente é necessário acoplar à célula um reformador que acaba aumentando o volume, peso, custo e complexidade dessa tecnologia [13]. A Figura 1 mostra um esquema de células do tipo PEMFC assim como as reações que ocorrem nela.

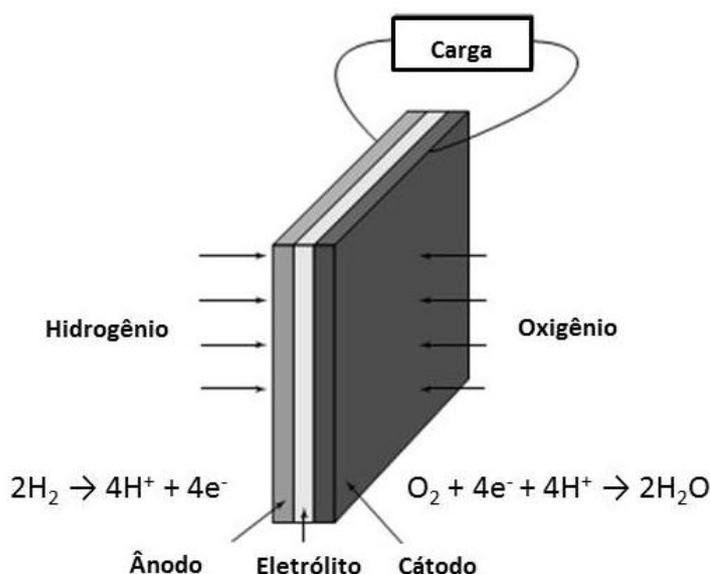


Figura 1. Esquema de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) e suas reações envolvidas [14].

A partir de então, têm se desenvolvido pesquisas utilizando álcoois e ácidos orgânicos como combustíveis [15, 16, 17, 18]. As células a combustível que empregam combustíveis orgânicos tornaram-se atraentes como fontes de energia para veículos elétricos e aplicações estacionárias e portáteis [19], ainda mais, visando à substituição do hidrogênio nas células a combustível [20] e da gasolina para tecnologias veiculares. Dentre os combustíveis orgânicos usados em células a combustível encontram-se os

álcoois de cadeia curta como o metanol, o etanol e o 2-propanol, cujas densidades energéticas são de 6,09, 8,00 e 8,58 kW.h.kg⁻¹, respectivamente [18,19, 21].

Nesse contexto, o etanol tem atraído a atenção para emprego como combustível na obtenção de energia elétrica. O etanol é uma fonte renovável de energia (pode ser produzido no Brasil a preços competitivos a partir da cana de açúcar) [22], além de produzir níveis consideravelmente mais baixos de dióxido de carbono [22] (considerando-se o uso da cana-de-açúcar) e com baixa emissão de CO₂ (levando em consideração o balanço de massa e o seu ciclo desde o plantio até o uso na célula) e pode ser utilizado diretamente, sem a etapa de reforma de hidrocarbonetos [23].

O Brasil é o país que tem a maior safra de cana de açúcar e é o maior produtor e exportador de etanol no mundo. Além disso, o Brasil possui vantagens naturais para produção do etanol, tais como grande disponibilidade de terra arável (cerca de 100 milhões de hectares distribuídos distantes dos biomas naturais) e condições propícias à cultura da cana-de-açúcar. Atualmente, o Brasil utiliza apenas sete milhões de hectares para o plantio dessa cultura, sendo cerca de 50% para a produção de etanol e o restante para a de açúcar. Essa área representa apenas 1% do total utilizado para plantios no Brasil [24]. A estimativa para a produção de cana no Norte e Nordeste do Brasil, subiu de 56 milhões de toneladas na safra passada para 58 milhões para o período 2014/2015. A produção de etanol é de 25,17 bilhões de litros na atual safra brasileira [25].

As células a combustível de etanol direto derivam das PEMFC e utilizam o etanol como combustível. Os componentes de uma célula do tipo DEFC são [13]:

- A membrana de troca iônica (permite a penetração de prótons e moléculas de água);
- Camada de difusão (contém uma camada posterior, que pode ser papel ou tecido de carbono, e uma camada microporosa, a qual é criada pela mistura de negro de fumo com solução de PTFE);
- Camada catalítica (geralmente constituída por um catalisador suportado em pó de carvão);

- Interconectores e placas de fluxo (dispositivos encarregados da distribuição de gases na célula, coleta de corrente, dissipação de calor e da estabilidade do sistema, pela evacuação de água).

Estes componentes estão mostrados na Figura 2.

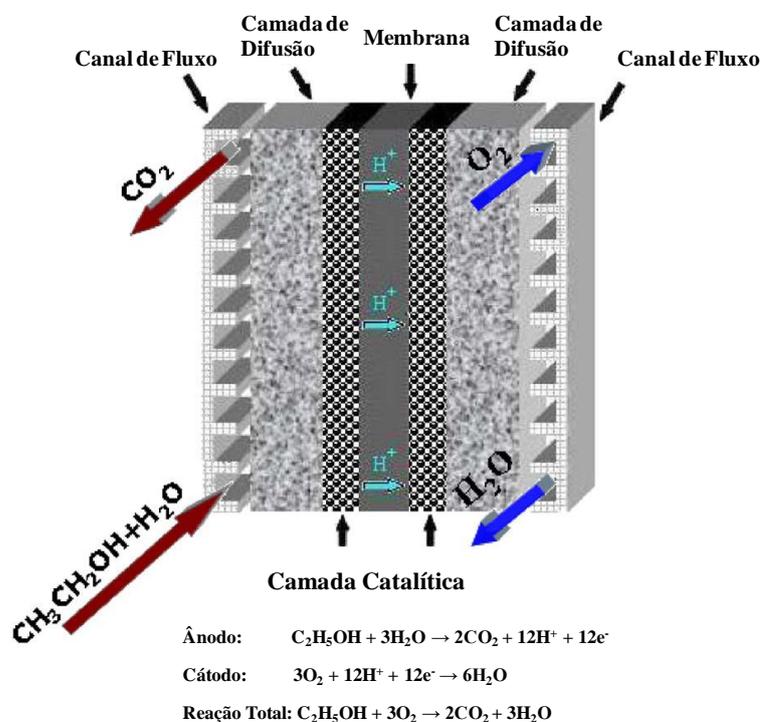
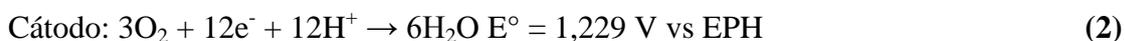
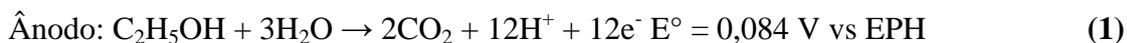


Figura 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma célula de etanol direto, com os seus componentes e as reações envolvidas [26].

Neste sistema de operação as soluções aquosas de etanol são alimentadas no compartimento do ânodo, onde com a ajuda dos electrocatalisadores, o etanol é oxidado para produzir dióxido de carbono liberando simultaneamente prótons e elétrons. Prótons são transportados para o cátodo através do eletrólito e o fluxo de elétrons através de um circuito externo, e depois chegam ao cátodo. O eletrólito de uma célula a combustível é constituído pela membrana e ácido sulfúrico. No cátodo, o oxidante (oxigênio do ar) reage com os prótons e elétrons transportados do ânodo para produzir água. Porém, a perda principal de potencial das DEFC atribui-se à cinética lenta da reação de eletro-oxidação de etanol no ânodo [27].

As reações que acontecem dentro de uma DEFC ocorrem em meio ácido com o intuito de remover o CO_2 gerado na reação anódica (oxidação do etanol). A eficiência

da célula a combustível é geralmente expressa pelo seu rendimento teórico máximo, que considera a energia química gerada nas seguintes equações [19, 27]:



As células a combustível de etanol direto (DEFC) operam a baixa temperatura (até aproximadamente 90 °C), sendo necessária a utilização de eletro-catalisadores para acelerar as reações de oxidação e redução. Portanto, é esperado que o material do eletrodo (tanto ânodo quanto cátodo) precise de boa atividade catalítica e condutividade eletrônica. Com isto faz-se necessário uma camada catalítica de materiais mistos: um catalisador a base de metais nobres, como platina, paládio, rutênio ou ligas destes metais, disperso em uma matriz de carbono condutora [2]. Assim, procuram-se suportes onde os materiais possam dispersar-se e, em consequência, incrementar a área superficial catalítica e diminuir a carga de catalisador. Os suportes mais utilizados atualmente são suportes de materiais carbonosos, tais como carvão mineral, cujas áreas superficiais adequadas são de aproximadamente 240 m² g⁻¹ [27].

2.2 Suportes empregados para catalisadores

A atividade específica de um catalisador depende fortemente da natureza do catalisador, a sua distribuição de tamanho de partícula e o material de suporte [28, 29]. A função básica dos suportes do catalisador é a de manter a fase cataliticamente ativa em um estado altamente disperso. Podem ser classificados em duas categorias principais: suportes de origem carbonosa e suportes de origem inorgânica. A primeira categoria consiste em materiais de carbono, como por exemplo, carvão mineral, carvão vegetal, nanoestruturas de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, polímeros condutores e grafeno. Entre os materiais inorgânicos são utilizados suportes com base de titânio, óxido de índio, alumina, sílica, óxido de tungstênio e nanoestruturas de óxidos têm sido amplamente investigados. Mais recentemente, materiais como o óxido de cério e zircônio também estão sendo explorados [30].

Dentre os suportes inorgânicos, a sílica tem sido utilizada como suporte catalítico de metais nobres para reações de oxidação em baixa temperatura. A sílica é

vantajosa pela ampla variedade de metodologias de síntese e deposição dos catalisadores, como deposição química de vapor (CVD) ou sol-gel. Diversos resultados apresentam a possibilidade de modificar o desempenho catalítico mediante a modificação das propriedades físico-químicas do suporte a base de sílica; por exemplo, é diferente o desempenho catalítico da platina em sílica mesoporosa, sílica porosa granular e em sílica pirogênica [31].

A alumina é um suporte catalítico comumente utilizado, devido à sua disponibilidade comercial. Ela pode ser pura ou dopada e, geralmente, trabalha-se com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Porém, a alumina tem pouca interação química com o catalisador, o que reduz o desempenho catalítico. Além do mais, a alumina é um material isolante, que não permite a dissipação do calor gerado na sua superfície [36].

Materiais de óxido de titânio têm sido amplamente utilizados como óxidos condutores devido à sua excelente resistência à corrosão em vários meios eletrolíticos com boas propriedades eletrocatalíticas. A elevada resistência à corrosão e estabilidade eletroquímica demonstrada por esses óxidos tem estimulado estudos destes como suportes de catalisadores. Além disso, eles são rentáveis, não-tóxicos e de fácil acesso [32].

2.2.1 Suportes carbonosos

Materiais de carbono estão encontrando um número crescente de aplicações em catálise, ou como suporte para as fases ativas, ou como catalisadores por conta própria. Devido à versatilidade dos materiais carbonosos (carvão mineral, turfa) uma ampla variedade destes materiais podem ser preparados de forma muito acessível, fácil processabilidade, baixo custo, baixa toxicidade, alta estabilidade química e térmica, com a aplicação de diferentes metodologias com o objetivo de obter diversidade de texturas porosas, altas áreas e estruturas químicas superficiais [33].

No que se refere ao uso de materiais carbonosos como suporte de catalisadores em células a combustível, diversos tipos destes materiais tem sido utilizados. As fibras de carbono oferecem flexibilidade, o que não é próprio de materiais granulares ou em pó. Dentre as suas vantagens, encontra-se o fato de elas oferecerem um empacotamento catalítico que imobiliza o catalisador, encurta a distância de difusão, e a menor

resistência ao fluxo de líquidos e gases [31]. Portanto, as fibras de carbono se apresentam como um suporte promissor para aplicações em célula a combustível [34, 35]. As fibras de carvão ativado (*Activated Carbon Fiber AFC*) são adequadas porque elas podem adsorver moléculas pequenas. Além de apresentarem texturas porosas interessantes e elevadas áreas superficiais, elas têm grupos funcionais superficiais que conferem-lhes uma grande reatividade [34]. Os nanotubos de carbono evitam a aglomeração de partículas metálicas durante as reações e aumentam a velocidade de reação. Os nanotubos de carbono possuem principalmente natureza mesoporosa e podem aprimorar a transferência de massa dos reagentes e produtos. Além disso, dependendo do diâmetro e da quiralidade, os nanotubos de carbono podem ter natureza metálica ou semimetálica, o que confere capacidades de fortes interações eletrônicas com catalisadores metálicos. Além disso, eles têm propriedades mecânicas ótimas para suportar condições de agitação vigorosa [36]. O grafeno tem despertado interesse como suporte de catalisadores, devido a sua alta taxa de transferência de elétrons, uma grande área superficial e alta condutividade. A estrutura plana da folha de carbono permite para os planos (da borda e basais) a interação com as nanopartículas do catalisador [37]. O óxido de grafeno também tem atraído interesse para suportes de catalisadores para PEMFC e DMFC, e tem mostrado resultados promissores, mesmo tendo condutividade inferior em comparação ao grafeno [38].

Um dos mais utilizados e estudados tem sido o carvão mineral, em especial o carvão Vulcan XC72 (Cabot Co.), largamente empregado como suporte de catalisadores, dados seu baixo custo, área superficial e condutividade elétrica [1, 2, 4]. Porém, este suporte é instável a altos potenciais sob um ambiente oxidante, o que gera a oxidação superficial do carvão [28, 39] e, eventualmente, a formação de óxidos de carbono como CO e CO₂, que se depositam no metal nobre e o envenenam. Além disso, tem lugar a degradação do suporte, razão pela qual as partículas do catalisador nobre aglomeram-se em partículas maiores, o que, finalmente, reduz a área superficial eletroquímica ativa e a atividade catalítica [28].

O carvão vegetal é outro tipo de material carbonoso que pode ser utilizado como suporte. Este tipo de carvão é produzido a partir de biomassa. A biomassa e seus resíduos são recursos renováveis disponíveis em grandes quantidades e a baixo custo. Há alguns anos, a revalorização de resíduos de biomassa levou a utilizá-lo como material de partida para a produção de carvão ativado com várias aplicações

(adsorventes, supercapacitores) [40, 41, 42, 43, 44, 45]. Na América do Sul, especialmente Brasil, Uruguai e Argentina, existem extensas áreas florestais com a consequente geração de resíduos derivados da biomassa. No Brasil, a geração de resíduo de madeira processada mecanicamente no ano de 2010 foi equivalente a 54.298.875,53 m³ [46]. A região com maior geração de resíduo foi a Sul, apresentando valor de 22.521.582,60 m³ (41,5%). Uma forma de valorizar a madeira e seus derivados é a sua utilização como matéria prima na produção de carvão vegetal como material ativo de eletrodos de células a combustíveis. A preparação e caracterização do carvão vegetal a partir da madeira de *Eucalyptus grandis* já foi reportada anteriormente para outras aplicações (filtros, adsorventes, peneiras moleculares, supercapacitores), indicando a obtenção de carvões vegetais ativados com o desenvolvimento de diferentes porosidades [41 - 47] e variada química superficial. Até o começo da realização desse estudo de doutorado não havia sido publicado estudos científicos referentes a preparação e caracterização de materiais de carvão vegetal obtido a partir da madeira *Eucalyptus grandis* para o uso em suportes de eletrocatalisadores para a reação de eletro-oxidação do etanol.

2.2.2 Métodos de ativação de carvões

O desenvolvimento de carvões ativados com uma determinada textura porosa é necessário para melhorar o seu desempenho em aplicações tradicionais e preparar melhores adsorventes que atendam aos requisitos de novas aplicações. A produção de carvão ativado pode ser efetuada a partir de um material precursor com elevado conteúdo de carbono mediante dois métodos diferentes: ativação física e ativação química.

Ativação física consiste em uma reação controlada de material carbonáceo, o qual foi previamente carbonizado, com um gás oxidante, embora em alguns processos, a carbonização e a ativação do precursor pode ser realizada em uma única etapa [48].

As amostras submetem-se a um tratamento com um gás oxidante, principalmente CO₂ e vapor de água, a temperaturas entre 800 °C - 1000 °C, ou ar a temperaturas próximas aos 400 °C, de modo que parte da estrutura carbonosa é removida gerando buracos ou poros de diferentes tamanhos. Em termos gerais, a ativação com CO₂

permite o desenvolvimento de microporosidade, enquanto o vapor de água é útil para obter carvões mesoporosos e macroporosos [48, 49].

O processo de ativação química consiste em colocar em contato um precursor carbonoso com um agente químico ativante, seguido de uma etapa de tratamento térmico, a massa impregnada é aquecida a temperaturas entre 400 °C – 800 °C na ausência de oxigênio para produzir um material carbonizado ativado e finalizado com uma etapa de lavagem para remover restos de agente químico e subprodutos inorgânicos. Os agentes ativantes mais utilizados são o ácido fosfórico, cloreto de zinco, carbonatos alcalinos, KOH e NaOH. O produto final é um material enriquecido em teor de carbono, com uma estrutura e porosidade definidas [50, 51, 52, 53, 54].

Entre as vantagens que apresenta a ativação química em relação a ativação física se encontra o desenvolvimento do processo em uma só etapa, o uso de baixas temperaturas e tempos de reação são menores e possui um maior rendimento. O rendimento de carvão para um processo de ativação química é maior do que da ativação física, devido aos agentes ativantes, que inibem a produção de alcatrões e reduzem a formação de outros produtos voláteis. A produção de carvões ativados mediante a ativação química permite o desenvolvimento de altas áreas superficiais [50, 51, 52, 53].

As etapas de lavagem com água ou ácidos podem ser incluídos no processo para a fabricação de carvão ativado para diminuir o teor de cinzas. Tal passo de lavagem pode ser muito importante quando o carvão ativado é para ser utilizado como suporte de catalisador, para que elimine potenciais venenos para o catalisador [55].

As propriedades físico-químicas do suporte de carvão podem afetar significativamente as propriedades eletroquímicas dos catalisadores para células a combustível. Tem sido relatado que os carvões com elevada área superficial e uma boa cristalinidade não só podem proporcionar uma elevada capacidade de dispersão de nanopartículas de Pt, mas também facilitar a transferência de elétrons, resultando em melhor desempenho do dispositivo [53, 56].

Todos os carvões ativados têm uma estrutura porosa, geralmente com uma quantidade relativamente pequena de heteroátomos quimicamente ligados (principalmente oxigênio, hidrogênio ou nitrogênio). Além disso, o carvão ativado pode conter até 15 % de matéria mineral (a natureza e a quantidade é uma função do

precursor). É aceito que a estrutura média de um carvão ativado (Figura 3) é composto por hidrocarbonetos aromáticos em formas de folhas e tiras, muitas vezes dobradas e que se assemelham a uma mistura de aparas de madeira e papel amassado, com intervalos variáveis de dimensões moleculares entre eles, sendo estes os microporos. Naturalmente, a estrutura altamente desorganizada do material depende do precursor e do seu tratamento. Os microporos podem ser considerados, como em forma de fenda. Durante a pirólise do precursor, heteroátomos tais como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados como produtos gasosos voláteis e os átomos de carbono elementar residuais são então agrupadas em pilhas de folhas planas [57, 58]. Uma vez que o arranjo destas folhas é irregular, deixa interstícios livres entre eles, o que pode tornar-se cheio ou parcialmente bloqueado com o alcatrão e outros produtos de decomposição que tornam o carbono desorganizado. Este carbono desorganizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, limpando a porosidade que faz o carvão ativado um excelente adsorvente. O grau de ativação vai condicionar a porosidade definitiva do carvão ativado. A elevada porosidade do carvão ativado confere ao mesmo uma importante área específica, geralmente entre 300 a 2500 m²/g. Os tamanhos de poros (Figura 3) vão desde os menores, chamados de microporos (diâmetro inferior a 2,0 nm), os mesoporos (entre 2,0 e 50,0 nm) até os macroporos (diâmetro maior do que 50,0 nm) [50, 57].

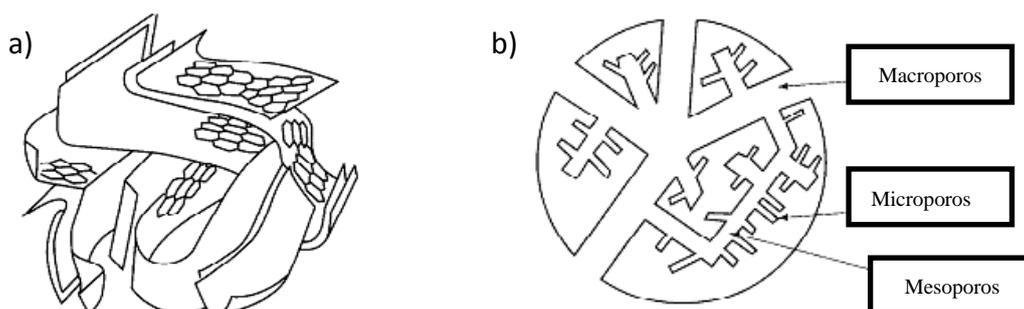


Figura 3. (a) Representação da estrutura de um carvão ativado e (b) representação dos tamanhos de poros de um carvão ativado [57].

Embora a maior parte dos processos de adsorção ocorra nos poros do carvão ativado, meso e macroporos desempenham papéis muito importantes em qualquer processo de adsorção, porque eles servem como uma passagem do adsorvato para os microporos, uma vez que apenas alguns deles estão na superfície exterior da partícula de

carbono. Em seguida, é possível compreender a importância do controle apropriado do processo de ativação para obter carvões ativados para aplicações específicas, tais como suportes de catalisadores, já que, dentro de determinados limites, tal controle permite a adaptação da porosidade [57].

A função principal do suporte é dispersar finamente e estabilizar as pequenas partículas metálicas e, assim, proporcionar o acesso a um número muito maior de átomos cataliticamente ativos. Assim, os parâmetros mais importantes para o fabricante do catalisador e o utilizador de um catalisador são a porosidade, a distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado, bem como a sua área superficial. Outros parâmetros importantes são: a distribuição de tamanho de partícula, a resistência ao atrito e o teor de cinzas. Juntamente com a química da superfície do carvão ativado, estes fatores influenciam fortemente o desempenho do catalisador final. Estes parâmetros do carvão ativado podem ser variados ao longo de uma ampla gama e adaptado às exigências da aplicação em questão [55].

A morfologia do pó de carvão ativado, que pode ser observado por microscopia eletrônica, é largamente determinada pela matéria-prima usada para a fabricação do carvão. Diferenças nas características da madeira, turfa, casca de coco entre outros, são facilmente reconhecidos, pois a natureza do material de partida é refletida diretamente no produto final.

2.3 Métodos de obtenção de eletrocatalisadores

Existem diferentes métodos para a preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados dispersos em carbono. São mais comumente reportados na literatura os seguintes métodos: impregnação/redução, por colóides, microemulsões e decomposição térmica de precursores poliméricos.

O método de impregnação/ redução consiste primeiramente na impregnação com precursores catalíticos pela mistura destes em solução aquosa do material de suporte (geralmente material de carvão), em seguida tem a redução, para levar os precursores ao estado metálico. Os agentes redutores mais utilizados são $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 , ácido fórmico e etilenoglicol [59].

Jiang et al [60] estudaram catalisadores de PtSn/C sintetizados pelo método de redução, com diferentes agentes redutores (etilenoglicol, formaldeído e boro hidreto de

sódio). Com a síntese utilizando o etilenoglicol, foi adicionado carbono Vulcan ao EG formando uma tinta uniforme, após, os sais precursores foram adicionados com agitação constante durante 2 horas. O pH da mistura foi modificado para 13 com 1 mol/L NaOH em etilenoglicol. A suspensão foi aquecida a 130 °C e mantida por 3 horas nessa temperatura. A amostra foi filtrada, lavada e seca a 80 °C em forno a vácuo. Na síntese utilizando o formaldeído como agente redutor, o carbono Vulcan foi adicionado à solução mista com etanol e água, os sais de Sn e Pt foram adicionados a esta mistura, após agitação por 30 minutos o pH da solução foi modificado para acima de 8 com a adição NaOH. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada, lavada e seca pelo mesmo procedimento do método utilizando EG. Para a síntese com o boro hidreto de sódio, ao carbono Vulcan foi adicionado água deionizada para fazer uma suspensão uniforme, depois disso foram adicionados os sais precursores (H_2PtCl_6 e SnCl_2) e uma solução aquosa, 0,01 mol/L de NaBH_4 para a completa redução dos íons metálicos. A maior atividade catalítica foi verificada para os catalisadores sintetizados em EG, pois as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os catalisadores apresentaram tamanho de partícula menor (1,8 nm) e mais homogênea, comparativamente aos demais catalisadores obtidos com os outros agentes redutores.

Zhu et al [61] investigaram a influência de diferentes métodos de síntese de eletrocatalisadores de PtSn/C sobre o grau de ligação entre platina e estanho. Eles sintetizaram as partículas pelo método de impregnação/redução utilizando boro hidreto de sódio e etilenoglicol como agentes redutores, e pelo método coloidal em etilenoglicol. Foi verificado que a síntese por redução com boro hidreto de sódio apresentou maior grau de ligação entre Pt -Sn, bem como a maior parte do Sn reduzido. A síntese pelo método coloidal em etilenoglicol mostrou que o Sn apresenta-se totalmente na forma de óxido e, portanto, não existe estanho ligado a platina. Os resultados evidenciaram o maior poder redutor do NaBH_4 com relação ao etilenoglicol. Entretanto, partículas menores e mais homogêneas foram obtidas pela síntese por redução em etilenoglicol e pelo método coloidal, atribuídas ao poder do etilenoglicol em produzir nanopartículas de metais nobres.

No método coloidal utiliza-se um agente nivelador, que pode ser qualquer molécula que se adsorva na superfície do catalisador. No procedimento experimental, mistura-se o precursor metálico, o agente redutor e o agente nivelador, que previne a

aglomeração das partículas e controla o tamanho das mesmas. O suporte pode ser adicionado antes ou depois da formação das partículas [59].

Jiang et al [62] estudaram o eletrocatalisador de PtSnO_x/C , sintetizado com diferentes proporções pelo método coloidal. Uma solução contendo $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e etilenoglicol foi aquecida a $190\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos em um sistema de refluxo, ficando azul claro, o que indica a formação de hidróxido de estanho coloidal. Após, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente sob agitação constante, o colóide resultante foi misturado ao $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e mantida em agitação por 1 hora. Posteriormente, foi ajustado o pH da solução para 12 através da adição de 1 mol/L NaOH e a solução foi aquecida a $130\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida constante durante 2 horas, de modo a reduzir completamente os íons Pt. A fim de dispersar o material de suporte, o carbono Vulcan foi adicionado a esta solução em banho ultrassônico. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada e o precipitado foi seco em estufa a vácuo a 75°C durante 12 horas. Através da análise de MET os tamanhos de partículas tornaram-se menores com o aumento da quantidade de estanho adicionada.

O método de decomposição térmica de precursores metálicos poliméricos permite controlar o tratamento térmico, que é o estágio que permite obter uma distribuição de tamanho definido de nanopartículas. Ribeiro et al [63] sintetizaram catalisador de PtSnIr/C pelo método de decomposição térmica de um precursor metálico polimérico para a eletro-oxidação do etanol. O carbono Vulcan XC72 foi previamente submetido a um tratamento térmico por 4 h a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio. Cada precursor foi sintetizado separadamente, misturando ácido cítrico em etilenoglicol em $60\text{-}65\text{ }^\circ\text{C}$. Após a dissolução total de ácido cítrico, a temperatura foi elevada a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 2-3 horas e cada solução foi acrescentada separadamente e depois misturadas para obtenção de várias proporções. Após esse aquecimento, o Vulcan foi adicionado, a mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico e calcinada em ar atmosférico, usando um programa de temperatura. Foram obtidas partículas com tamanhos entre 2 e 8 nm.

O efeito do método de preparação do catalisador é de fundamental importância sobre o desempenho catalítico da célula a combustível [64]. A proposta deste trabalho é sintetizar catalisadores pelo método de impregnação/redução, utilizando o etilenoglicol como agente redutor.

2.4 Efeito do suporte na atividade catalítica

Catálise, especialmente catálise heterogênea, está intimamente relacionada com a adsorção. As características mais importantes de catalisadores são a composição química, a área superficial, a estabilidade e as propriedades mecânicas. A vantagem de se espalhar a fase ativa sobre um suporte é dispersá-la em todo o sistema, obtendo-se uma grande superfície ativa por unidade de peso utilizada. Por outro lado, um suporte catalítico facilita o fluxo dos gases através do reator e a difusão dos reagentes através dos poros para a fase ativa, aumentando a capacidade de dissipação de calor de reação, retardando a sinterização da fase ativa e aumentando a resistência ao envenenamento [65].

Geralmente, há três aspectos principais que determinam o desempenho catalítico de um catalisador de metal precioso sobre um suporte: a distribuição macroscópica do metal em partículas de suporte individuais, a distribuição microscópica dos cristalitos do metal na superfície de apoio e o estado de oxidação das espécies metálicas sobre a superfície de apoio.

Embora a estabilidade química seja referida como uma das especificações dos suportes catalíticos, a hipótese de que o suporte influencia na atividade catalítica tem tomado força, devido a testes com diferentes materiais carbonosos (nanotubos de carbono, negro de fumo e fibra de carvão ativado), nos quais os eletrocatalisadores a base de platina apresentaram diferentes desempenhos [65]. Siné et al. [66] prepararam nanopartículas bimetálicas de platina – estanho suportadas em um substrato de diamante dopado com boro. Tais nanopartículas mostraram uma grande atividade orientada à oxidação do etanol. Estes autores acreditam que este substrato pode promover a ativação da ruptura da ligação C-C presente no etanol [2]. As propriedades físicas do suporte podem afetar significativamente as propriedades eletroquímicas dos catalisadores. A presença de microporos, geralmente, prejudica o carvão quando utilizado como suporte de catalisadores, pois a atividade do catalisador pode ser limitada. Em um catalisador suportado em carvão mesoporoso, as partículas de catalisador de metal são distribuídas e apoiadas sobre a superfície ou nos poros. Estudos recentes revelaram que a estrutura mesoporosa resultou em uma elevada capacidade de dispersão das nanopartículas de Pt, mas também facilitar a transferência de elétrons, o que resultou em melhor desempenho do dispositivo [49].

Goel et al [67] estudaram o efeito do material de suporte para catalisadores de PtRu suportados em nitreto de carbono mesoporoso (MCN), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), nanotubos de carbono de paredes múltiplas com tratamento (t-MWCNTs) e Vulcan XC. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de co-impregnação redução usando iso-propanol. A análise de DRX mostrou a formação do catalisador bimetalico nos diferentes suportes e com tamanhos de cristalito variando de 7 a 17 nanômetros. Nos resultados de voltametria cíclica, os suportes MCN e t-MWCNT aumentaram a atividade da PtRu para a eletro-oxidação do etanol. PtRu/MCN apresentaram o menor potencial de início, sugerindo que o MCN funciona como o melhor suporte para reação de oxidação do etanol.

Meenakshi et al [68] sintetizaram catalisadores de PtTiO₂/C com diferentes proporções atômicas (Pt: Ti 1:1, 2:1, 3:1) e Pt/C pelo método de redução, utilizando o etilenoglicol como agente redutor e 40 % em peso de carga metálica. O material de suporte foi o carvão Vulcan XC72. Após a síntese, os catalisadores suportados foram submetidos a um tratamento térmico a 750 °C. Com a análise de DRX foi possível identificar os picos em 40°, 46° e 67,5° que são correspondentes aos planos da Pt (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente. As ligas apresentaram tamanhos de cristalito menores que a Pt/C. Os catalisadores foram analisados por voltametria cíclica para a reação de redução do oxigênio (RRO) em uma solução aquosa de 0,5 M HClO₄ e 1.0 M etanol com uma taxa de varredura de 50 mV/s entre 0 e 1,0 V (vs NHE). Todos os catalisadores apresentam picos associados com adsorção / dessorção de hidrogênio entre 0 e 0,3 V (vs NHE); acima de 0,7 V (vs NHE) são observadas as regiões de formação/redução de óxidos. Os resultados mostram que o catalisador PtTiO₂/C (2:1) apresentou uma atividade mais elevada para RRO. Nos testes na DEFC, foram comparados a Pt/C e a liga PtTiO₂/C (2:1) como catalisadores catódicos e a liga apresentou um melhor desempenho para a reação de redução de oxigênio em células a combustível de etanol direto.

Yuan et al [69] compararam dois tipos de suportes para catalisadores de Ag. Foram sintetizados catalisadores de Ag suportados em óxido de grafeno (GO) e em um composto de óxido de grafeno e Carvão Vulcan XC-72 (GO/C). Com as análises de MET, observaram que as nanopartículas de Ag são dispersas uniformemente em GO e o catalisador Ag/GO apresentou o menor tamanho de partícula em relação ao Ag/GO/C. Os resultados de DRX mostraram os picos em 38,3°, 44,2°, 64,4°, 77,4° e 81,5°, que

são característicos da Ag (CFC) e correspondem aos planos Ag (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2). Para investigar a atividade da reação de redução do oxigênio dos catalisadores Ag/GO e Ag/GO/C em meio alcalino, foram feitas medidas de voltametria cíclica. O catalisador Ag/GO apresentou atividade inferior ao do Ag/GO/C.

Nakagawa et al [70] estudaram a eletro-oxidação do etanol para o catalisador de PtRu suportado em nanofibras de carbono adicionando TiO₂ (PtRu/TECNF). As análises de voltametria cíclica foram feitas em solução de etanol 2 M com H₂SO₄ 0,5 mol/L. Foram analisados catalisadores de PtRu em diferentes suportes (PtRu/C, PtRu/TiO₂ PtRu/CNF, PtRu/TECNF e PtRu/C + TiO₂). Observaram-se nos resultados que o material de suporte influenciou na atividade catalítica para a oxidação do etanol. O catalisador PtRu/TiO₂ apresentou a pior atividade, e isso seria devido a baixa condutividade elétrica das partículas de TiO₂, comparado com os catalisadores suportados em material carbonoso. O catalisador que apresentou a melhor atividade catalítica foi o catalisador suportado em nanofibras de carbono com a adição de TiO₂ (PtRu/TECNF). A interação entre o metal e o suporte do catalisador PtRu/TECNF afeta não só a cinética da reação, mas também o mecanismo de reação.

Wu et al [71] sintetizaram catalisadores catódicos de Pt_xNi suportada em carvão Vulcan XC-72 (PtNi/C) com diferentes razões atômicas (Pt: Ni 1:1, 2:1 e 3:1) e Pt/C para a reação de redução de oxigênio em Células a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC). Os catalisadores foram analisados por DRX e foi possível identificar os picos em 40°, 46°, 68°, característicos da Pt CFC e sem qualquer indicio de Ni. Além dos três picos, um outro pico de difração a 24° foi identificado, representando carbono amorfo. Observaram um deslocamento dos picos de PtNi/C em relação a Pt/C para valores maiores dos ângulos 2θ, indicando a contração da estrutura e confirmando a formação da liga PtNi. A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica foi realizada em solução de 0,5 mol/L de H₂SO₄. Com os voltamogramas foi possível identificar a região de adsorção-dessorção do hidrogênio (-0,25 a 0,1 vs SCE) e o pico de corrente associada com a redução do óxido de platina, que está na região de 0,4 a 0,55 V vs SCE, indicando a natureza eletroquimicamente ativa dos catalisadores nanométricos de Pt_xNi como foram preparados. Os picos de corrente catódica associadas com a redução do óxido de platina são deslocados positivamente 5 mV para os catalisadores Pt₃Ni/C e Pt₂Ni/C, e cerca de 15 mV para PtNi/C, em comparação com

o catalisador Pt/C. Isto indica que a presença de Ni aumenta a atividade e a estabilidade dos catalisadores.

Cui et al [72] estudaram um novo suporte para catalisadores de Pd. Foram sintetizados catalisadores de Pd utilizando o etilenoglicol como agente redutor e a hidroxiapatita (HAP) mais carvão Vulcão XC72 como material de suporte (Pd/HAP). Para a comparação, também foram sintetizados catalisadores de Pd suportados em carvão Vulcan XC72 (Pd/C). O HAP mostrou ser o melhor suporte para nanopartículas de Pd. As nanopartículas de Pd foram uniformemente depositadas na superfície da HAP. O tamanho médio calculado das partículas foi de 4,3 nm. As nanopartículas de Pd/C foram mal distribuídas e o tamanho médio calculado foi de 5 nm. Os resultados demonstraram que a presença do suporte HAP foi um fator determinante no controle da dispersão nas partículas de Pd. A propriedade de estabilização da HAP pode ser apresentada porque sua superfície é rica em hidroxila. Durante o processo de reação, o grupo hidroxila pode adsorver as partículas de metal e estabilizá-las, em seguida, impedi-las de crescimento e aglomeração. A determinação da atividade catalítica para a oxidação do etanol foi realizada em meio alcalino. A densidade de corrente do pico máximo para o Pd/HAP foi maior do que para Pd/C. Estes resultados mostraram que o catalisador de Pd/HAP é um bom candidato para DEFC.

Cai et al [73] sintetizaram nanopartículas de Pt depositadas em nanotubos de carbono com óxido de manganês (Pt/MnO_x-CNTs). As propriedades da textura do suporte MnO_x-CNT foram investigadas por fisissorção de nitrogênio para compreender o efeito da deposição de óxidos metálicos sobre a estrutura de apoio dos nanotubos. Os nanotubos de carbono têm uma área superficial específica BET de 200,1 m²/g e a largura média dos poros de 7,3 nm. Após a incorporação de MnO_x, os seus valores correspondentes alteraram para 196,7 m²/g e 7,6 nm. Isso indica que não há mudanças significativas na área de superfície BET e largura média dos poros entre os nanotubos de carbono e o composto MnO_x-CNT. Os resultados de DRX apresentaram os picos característicos dos nanotubos de carbono em 25,8° foram atribuído ao plano (0 0 2). Para o composto MnO_x-CNT, os quatro picos de difração a 12,3°, 21,5°, 36,5° e 66,0° foram atribuídos aos planos cristalinos (0 0 1), (1 0 1), (1 1 1) e (0 2 0) de MnO₂ tipo birnessita respectivamente e os picos de difração em 17,7°, 30,3°, 50,7°, 53,8° e 77,5° foram atribuídos aos planos de Mn₃O₄ (1 0 1), (2 0 0), (1 0 5), (3 1 2) e (4 0 4). Foram também identificados os picos característicos da Pt CFC. Por voltametria cíclica foram

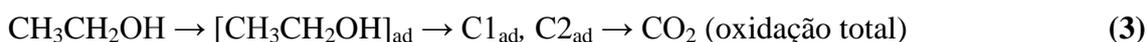
comparados os seguintes catalisadores: Pt/CNT, PtRu/C e Pt /MnO_x-CNT para a oxidação do etanol em solução de 0,5 mol/L H₂SO₄ mais 1 mol/L CH₃CH₂OH. Observaram-se que as densidades de corrente no pico da ida (onde ocorre a oxidação do etanol) foram mais elevadas para o catalisador Pt/MnO_x-CNT do que para os outros catalisadores. Tendo em vista o excelente desempenho, o catalisador Pt/MnO_x-CNT é um candidato promissor de catalisadores anódicos para aplicação em DEFCs.

2.4 Mecanismo de eletro-oxidação do etanol

Um dos maiores desafios quanto à eletro-oxidação do etanol sobre a superfície de electrocatalisadores envolve quebra da ligação C-C e a oxidação de produtos intermediários, tais como monóxido de carbono e acetaldeído.

A conversão total de etanol a CO₂ é o problema central na electrocatálise deste álcool. A principal perda de sobrepotencial nas DEFCs é atribuída à lenta cinética da reação de eletro-oxidação de etanol no compartimento do ânodo, pois o etanol possui uma ligação C-C, o que dificulta seu mecanismo de eletro-oxidação.

O mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido pode ser resumido da seguinte forma [10]:



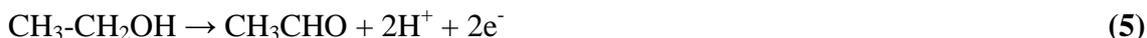
A formação de CO₂ passa por intermediários adsorvidos, C1_{ad} e C2_{ad}, os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Há algumas controvérsias com relação a esse mecanismo, relacionadas com a formação de ácido acético em uma etapa ou através do aldeído. Também não há um consenso sobre a natureza das espécies adsorvidas. De acordo com alguns autores, os intermediários do tipo C2 são formados, porém outros afirmam que os intermediários principais contêm apenas um átomo de carbono e são do tipo C1. Grandes quantidades de produtos de oxidação, CH₃CHO e CH₃COOH, pode ser formados em catalisadores de Pt. Essas reações paralelas causam uma considerável redução da capacidade de gerar eletricidade e produzem substâncias indesejáveis [10, 23].

O mecanismo de eletro-oxidação do etanol em catalisadores suportados pode ser afetado pelas características do material de suporte [74]. Esse tipo de suporte pode afetar o mecanismo de reação do etanol de diversas formas. Por isso, é de muito interesse científico determinar o efeito desse tipo de suporte no mecanismo de eletro-oxidação do etanol no eletrodo, correlacionando as propriedades químicas, morfológicas e texturais dos carvões ativados, com o mecanismo e cinética das reações envolvidas.

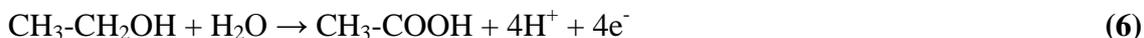
Alguns trabalhos têm sido publicados no que diz respeito ao acoplamento de uma técnica espectroscópica (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier) com técnicas eletroquímicas. Essa técnica denominada de Espectroeletróquímica, ou FTIR *in-situ*, e permite investigar os complexos mecanismos da reação de eletro-oxidação de etanol em catalisadores à base de platina [75, 76, 77].

O FTIR *in-situ* pode ser realizado utilizando diferentes técnicas. Uma dessas técnicas é a espectroscopia de reflexão-absorção (FTIR-RAS), utilizada para o estudo de produtos e adsorventes [78] de reações que tem lugar em uma interface. Entretanto, as limitações desta técnica incluem o transporte de massa e o esgotamento de reativo [79]. Além disso, é necessário o uso de substratos refletivos, tais como o ouro [80]. No caso do estudo da eletro-oxidação do etanol mediante eletrocatalisadores suportados sobre materiais de carbono, a técnica do FTIR-RAS não é apropriada, pois a superfície do conjunto catalisador-suporte é rugosa e não é refletiva. Para realizar medidas com esses materiais é apropriado utilizar a técnica do ATR - Reflectância Total Atenuada. No ATR-FTIR *in-situ*, se utiliza um cristal com alto índice de refração, permitindo que a radiação infravermelha reflecte no interior do cristal (Ge, Si ou ZnSe) uma ou mais vezes, independentemente da reflectância da amostra [81, 82, 83]. Essa reflexão faz gerar dentro do cristal uma onda evanescente que penetra na amostra que está em contato com o cristal e produz um espectro [81, 82]. Esta técnica tem sido utilizada com muito êxito para este tipo de estudo, e tem permitido o estudo da eletro-oxidação do etanol em diferentes catalisadores e suportes [7, 8, 9]. A literatura tem demonstrado, através da técnica espectroeletróquímica, que a reação de eletro-oxidação de etanol em catalisadores à base de platina pode gerar principalmente acetaldeído, ácido acético, monóxido de carbono e dióxido de carbono [84]. Dependendo do intermediário ou produto final formado, pode-se obter mais ou menos elétrons, de acordo com as seguintes reações:

- Oxidação de etanol a acetaldeído:



- Oxidação de etanol a ácido acético:



- Oxidação de etanol a dióxido de carbono:



Quanto maior o número de elétrons gerados na reação, maior a atividade catalítica com relação à eletro-oxidação de etanol. Entretanto, outro importante parâmetro, que pode ser determinado por espectroeletroquímica, é a cinética dessas reações. Silva et al [85] demonstraram que em catalisadores de Pt ligada com Sn ocorre principalmente a formação de ácido acético, enquanto que em Pt não ligada com Sn, o principal produto formado é CO₂ através da quebra da ligação C-C. Isso indica que a adição de Sn como liga não favorece a quebra da ligação C-C do etanol em catalisadores de Pt. Entretanto, isso não é uma característica negativa, ao contrário, pois a cinética da reação de formação de ácido acético é muito maior com relação à de formação de CO₂. Assim, a oxidação de etanol é favorecida em catalisadores de PtSn. Este desempenho das ligas de PtSn é atribuído ao efeito bifuncional e pela interação eletrônica entre Pt e metais, formação de ligas (mecanismo intrínseco). De acordo com o efeito bifuncional, a oxidação de espécies contendo oxigênio fortemente adsorvido é facilitada na presença de óxidos de Sn pelo fornecimento de átomos de oxigênio para a oxidação de espécies que apresentam ligações CO na sua estrutura. O mecanismo intrínseco permite que a presença de Sn, por exemplo, modifique a estrutura eletrônica da Pt e, como consequência, um enfraquecimento da energia de ligação entre o carbono e espécies que contém oxigênio (por exemplo, o CO) e o sítio ativo da Pt, o que reduz o envenenamento do catalisador [2].

Léger et al [86] estudaram e esclareceram informações sobre o mecanismo de oxidação do etanol em eletrocatalisadores de Pt/C e PtSn/C por FTIR *in-situ*. Em Pt/C, a adsorção dissociativa de etanol leva a formação de espécies CO fortemente adsorvidas em baixos potenciais, envenenando a superfície. A formação do produto final CO₂ ocorre principalmente quando a cobertura de CO adsorvido começa a diminuir. Em

PtSn/C a formação de CO_2 é claramente visível após o desaparecimento de CO adsorvido. As bandas correspondentes à formação de acetaldeído e ácido acético são claramente observadas durante a oxidação do etanol em eletrodos de PtSn/C. Existem duas rotas principais no mecanismo de oxidação do etanol, conforme mostrado na Figura 4.

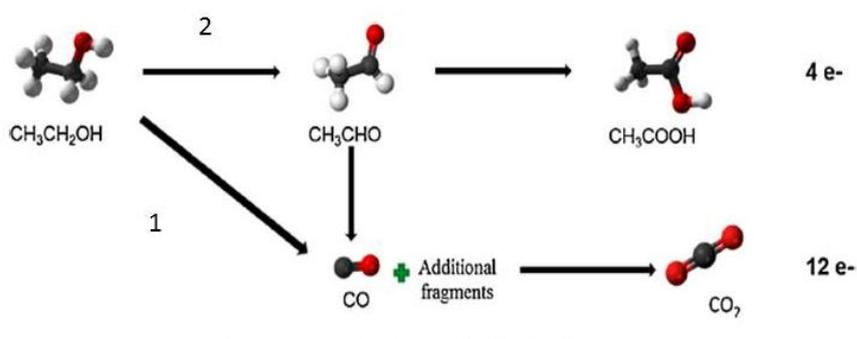


Figura 4. Mecanismo de oxidação de etanol em Pt/C e ligas de PtSn/C [87].

Neste mecanismo, a primeira rota passa pela formação de CO adsorvido, descrevendo o envenenamento do eletrodo (o que ocorre fortemente com a Pt/C). A segunda, envolve a formação de espécies adsorvidas com dois carbonos, isto é $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$ (acetil), o qual pode levar à formação de acetaldeído e ácido acético como produtos finais. As espécies acetil também podem se dissociar, após a reação com OH_{ads} proveniente da água, produzindo dióxido de carbono [86, 87].

3. Objetivos:

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho, quanto à reação de oxidação do etanol, de catalisadores à base de Pt e Sn suportados em biocarvões obtidos a partir da madeira *Eucalyptus Grandis*.

Objetivos específicos:

- Ativar o carvão Vulcan XC72 e o biocarvão (obtidos a partir da madeira *E. Grandis*) empregando os métodos de ativação química com $ZnCl_2$ e ativação física com CO_2 .
- Avaliar o efeito da ativação sobre a textura porosa, a área superficial e a química superficial dos suportes.
- Sintetizar catalisadores de Pt e PtSn empregando os diferentes suportes.
- Avaliar a influência da textura porosa, área superficial e química superficial dos suportes de carvão mineral Vulcan XC72 e do carvão vegetal obtido da madeira *Eucalyptus grandis* na composição, estrutura e atividade catalítica dos catalisadores sintetizados.
- Avaliar o mecanismo de Eletro-oxidação do Etanol empregando biocarvão como suporte de catalisador à base de PtSn.

4. Materiais e Métodos

4.1 Preparação e caracterização dos suportes de carvão

4.1.1 Preparação do carvão mineral e carvão vegetal

O carvão mineral utilizado neste trabalho foi o Carvão Vulcan XC72 e foi fornecido pela empresa Cabot Co. O carvão mineral foi utilizado sem nenhuma ativação e também com ativação.

Para a preparação do carvão vegetal (biocarvão) foi utilizado como material precursor madeira *Eucalyptus grandis*. A madeira utilizada corresponde a um tronco de uma árvore *Eucalyptus grandis* com 11 anos de crescimento, proveniente da Estação Experimental Bañado de Medina da Faculdade de Agronomia da Universidad de la República, no Departamento de Cerro Largo, Uruguay. Antes das ativações, a madeira foi moída, peneirada (entre 18 e 20 mesh) e posteriormente secada em estufa a 105 °C durante 24 horas.

As metodologias das ativações utilizadas já foram reportadas na literatura [40, 41, 43, 88, 89], incluindo a ativação física com CO₂ e ativação química com ZnCl₂.

As ativações foram realizadas no interior de um forno tubular horizontal de laboratório da marca Carbolite, modelo CTF 12/7 (na Figura 5 se mostra a imagem frontal e outra lateral do forno). Em todos os casos, o fluxo dos gases foi controlado mediante um controlador de fluxo de gases da marca AALBORG, modelo PROC4.



Figura 5. Imagem do forno tubular de laboratório utilizado para as diferentes ativações.

Foram utilizados os métodos de ativação, física e química, para o carvão mineral e para o carvão vegetal.

4.1.1.1 Ativação física

- O material de partida foi pesado (aproximadamente 40 gramas) e colocado em uma cápsula de material cerâmico, que foi introduzido no forno em uma atmosfera de nitrogênio 99,98 % (fluxo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
- O forno foi aquecido da temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Ao chegar à temperatura máxima, o gás foi trocado, passando de nitrogênio para CO_2 99,98% (fluxo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e permanecendo nessa temperatura por 2 horas.
- Após desligou-se o forno, trocou-se a atmosfera passando do gás ativante a nitrogênio, e logo deixou-se esfriar até alcançar a temperatura ambiente ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- O carvão obtido foi retirado do forno, pesado e guardado em um recipiente fechado.

4.1.1.2 Ativação química

A ativação química foi realizada mediante a mistura do precursor (Carvão Vulcan XC72 ou *Eucalyptus grandis*) com uma solução aquosa do agente ativante. O agente ativante utilizado foi o ZnCl_2 com uma concentração de 80 %. A relação mássica entre a solução de agente ativante e precursor foi de 1/1. Após, foram realizadas as seguintes etapas de preparação:

- Em um copo de béquer, a temperatura ambiente, misturou-se o precursor e a solução do agente ativante.
- A mistura foi mantida a temperatura ambiente durante 4 horas e seca em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.
- Essa mistura foi colocada no forno em uma atmosfera de nitrogênio 99,98 % com um fluxo de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, aqueceu-se o forno até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma velocidade de $2 \text{ }^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$.

- A mistura foi mantida a temperatura máxima durante 1 hora, quando então o forno foi desligado e deixado esfriar até a temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio.
- O carvão obtido foi lavado com uma solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de HCl e água destilada até obter um pH 6 – 7 do líquido lavado.
- Finalmente, secou-se o carvão em estufa a 105 °C durante 24 horas, pesou-se e logo foi guardado em um recipiente fechado.

A Figura 6 e a Figura 7 mostram os fluxogramas das ativações dos carvões mineral e vegetal.

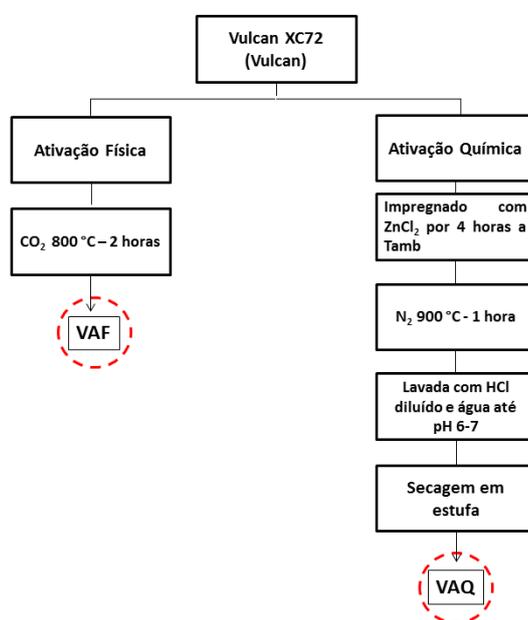


Figura 6. Representação esquemática da ativação do Carvão Vulcan XC72.

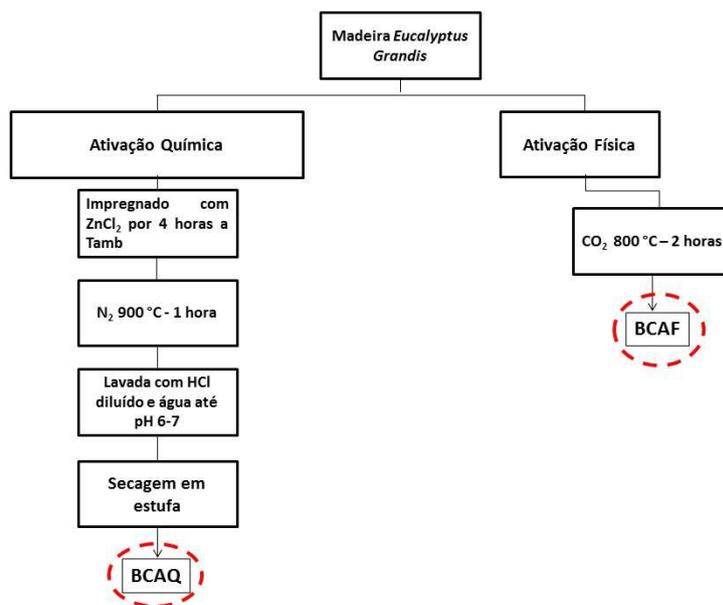


Figura 7. Representação esquemática da ativação do carvão vegetal usando a madeira *Eucalyptus grandis* como precursor.

4.1.2 Caracterização dos suportes

4.1.2.1 Análise textural

Nas análises de adsorção e dessorção, é colocado em contato o sólido a ser caracterizado (adsorvente) e um determinado gás (adsorvato) a uma temperatura constante, com isso produzindo-se a adsorção do gás na superfície (interna e externa) do sólido até alcançar o equilíbrio entre o gás adsorvido e o que se encontra no seio da fase gasosa. O volume de gás adsorvido pelo sólido se mede para diferentes valores de pressão relativa do gás, definida como a relação entre a pressão do gás em equilíbrio (p) e a pressão de saturação do gás (p_0), à temperatura a qual a experiência é realizada. Assim, são obtidos valores de volume adsorvido e/ou dessorvido por unidade de massa do sólido, a diferentes valores de pressão relativa. Ou seja, obtém-se a isoterma de adsorção/dessorção. Mediante o uso de diferentes modelos, se obtém diferentes parâmetros texturais.

A textura porosa dos suportes foi estudada mediante isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizando um equipamento Beckman Coulter SA 3100. Antes de realizar as isotermas, as amostras foram desgaseificadas (para a

retirada de gases e impurezas) a uma temperatura de 200 °C por 20 horas em vácuo (10^{-4} mmHg).

As isotermas obtidas foram analisadas mediante dois modelos físicos de ajustes.

Equação Brunauer-Emmett-Teller (BET)

As isotermas dos materiais mesoporosos foram analisadas utilizando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [90] com a seguinte linearização (equação 8) [91]:

$$\frac{1}{V_{ads}(1-X)} = \frac{1}{V_{ads_m}} + \frac{1}{V_{ads_m} C_{BET}} \left(\frac{1-X}{X} \right) \quad (8)$$

Onde X é a pressão relativa ($Pr = p/p_0$) corresponde-se ao quociente entre a pressão do adsorvato (por exemplo: nitrogênio no caso de uma isoterma de adsorção de nitrogênio) medida pelo aparelho (p) e a pressão de saturação do adsorvato nas condições de temperatura a qual se faz a isoterma (p_0), V_{ads} é a quantidade de gás adsorvido em condições normais de temperatura e pressão (STP) por grama de adsorvente, V_{ads_m} é a quantidade de gás adsorvido STP por grama de adsorvente na monocamada e C é um parâmetro dado pela equação 9:

$$C = B \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (9)$$

Onde B é uma constante adimensional, E_1 é a entalpia média de adsorção da primeira camada, E_L é a entalpia de liquefação do adsorvato, R é a constante geral dos gases ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ K⁻¹ mol⁻¹) e T é temperatura em Kelvin.

A partir da isoterma de adsorção e da equação 8, obtém-se $Pr/((1 - Pr)V_{ads})$ vs Pr como pode-se observar na Figura 8.

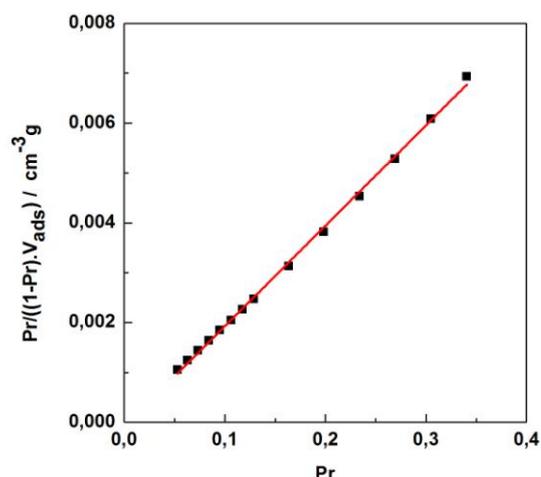


Figura 8. Ajuste dos dados segundo o método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A partir da reta em vermelho se obtém pela equação 10 o volume STP por grama de adsorvente da monocamada (V_{ads_m}):

$$V_{ads_m} = \frac{1}{(a + b)} \quad (10)$$

sendo **a** o declive da reta e **b** a ordenada na origem.

Tendo o valor de V_{ads} da monocamada, a área superficial do BET (S_{BET}) pode ser calculada a partir da equação 11:

$$S_{BET} = V_{ads_m} S_{N_2} f \quad (11)$$

sendo S_{N_2} a superfície ocupada por uma molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$) e f (0,26901) um fator que tem em conta o número de moléculas de nitrogênio em 1 cm^3 em condições normais de temperatura e pressão (1 atm e 273 K, respectivamente) e conversão de unidades Å^2 para m^2 .

O diâmetro médio dos poros (d_p) é calculado como mostra a equação 12:

$$dp \text{ (nm)} = \frac{4000 V_T \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)}{S_{BET} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)} \quad (12)$$

Sendo V_T o volume total dos poros, determinado a partir do valor de volume adsorvido em condições STP por grama de adsorvente, obtido a partir da isoterma para uma pressão relativa de 0,99, e expressado como o valor correspondente a fase líquida do nitrogênio em condições STP. A relação $V_{\text{liq N}_2} \text{ (cm}^3 \text{ STP)} = V_{\text{gas N}_2} \text{ (cm}^3 \text{ STP)} * 1,548148 \times 10^{-3}$

Equação Dubinin-Radushkevich

Para sólidos predominantemente microporosos, a equação de Dubinin-Radushkevich (equação 13) é a que melhor descreve a adsorção de gases ou vapores [50, 92].

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (13)$$

Onde $W \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$ é o volume de microporos preenchidos de líquido adsorvido (adsorvato líquido) a temperatura $T \text{ (K)}$ e pressão relativa p/p_0 , calculável a partir da isoterma; $W_0 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$ é o volume total de microporos, $R \text{ (8,314 x } 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$ é a constante geral dos gases, β é o fator de afinidade do adsorvato-adsorvente (para nitrogênio $\beta = 0,33$), E_0 é a energia característica da adsorção. Representando $\ln W$ em função de $[RT \ln (p/p_0)/\beta]^2$, pode-se obter uma reta (de cor vermelha na Figura 9), a partir da qual se obtém W_0 e E_0 .

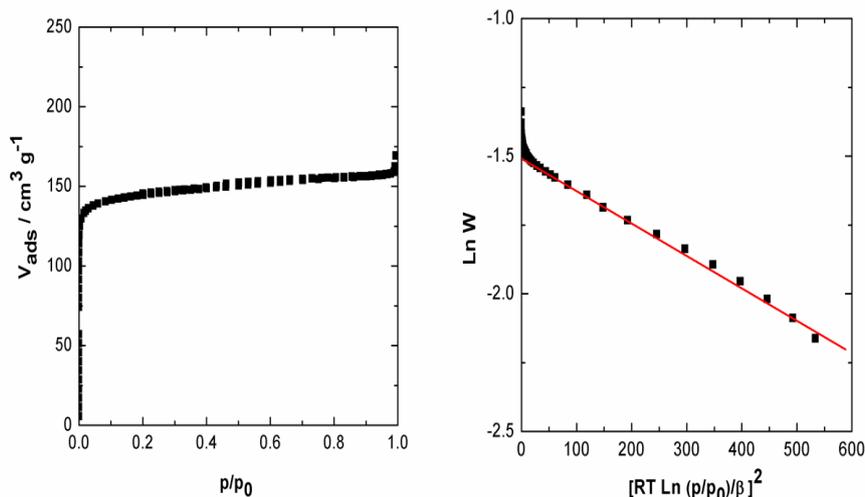


Figura 9. Isotherma de adsorção de nitrogênio a 77 K (esquerda) e ajuste dos dados segundo o método de Dubinin-Radushkevich (direita).

A partir da interceptação do ajuste da reta de Dubinin-Radushkevich se determinou o volume total de microporos (W_0) e a partir do declive, obteve-se o valor da energia característica de adsorção (E_0). Esta energia é relacionada com o tamanho médio de microporos (L_0) mediante a equação 14 [93]:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10,8}{E_0 (\text{kJ mol}^{-1}) - 11,4} \quad (14)$$

Supondo que os microporos estão formados por poros em formas de fendas, a área superficial de microporos (S_{mi}) foi calculada como [93]:

$$S_{mi}(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = 2000 \frac{W_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})}{L_0 (\text{nm})} \quad (15)$$

4.1.2.2 Análise elementar

Foram analisados os materiais precursores e os carvões ativados obtidos. A análise química elementar fornece informações sobre o conteúdo total de carbono (C),

hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) das amostras analisadas. Este tipo de informação pode ser usada para ter uma ideia aproximada do conteúdo dos grupos funcionais oxigenados e/ou nitrogenados de um determinado material de carbono. As análises foram realizadas em um equipamento da marca Thermo Scientific Flash 2000. O equipamento consta de uma câmara de combustão, onde a amostra de carvão é queimada em excesso de oxigênio para garantir a combustão completa, acoplada a um cromatógrafo gasoso. Como resultado da decomposição oxidativa, obtém-se H₂O, CO₂, NO₂ e, se houver, SO₂. Em seguida, a mistura de gases (NO₂, CO₂ e H₂O) flui para a coluna cromatográfica, onde ocorre a separação. Os gases removidos são encaminhados para o detector de condutividade térmica, que gera sinais elétricos e fornece percentagens de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre. Assim, mede-se a quantidade destes compostos e calcula-se o teor de cada elemento pelo balance de espécies atômicas [94].

Determinou-se o teor de cinzas das amostras de acordo com a ASTM D2866/2011 [95]. Utilizou-se um cadinho de porcelana para a realização do experimento. Pesou-se o cadinho e a amostra em uma balança analítica e logo foram submetidos a aquecimento em um forno tipo mufla, na temperatura de 700 °C por 24 horas. Após esse procedimento, a amostra foi retirada e resfriada a temperatura ambiente em dessecador, pesada em balança analítica, para posterior determinação do teor de cinzas a partir da massa residual. Os componentes voláteis correspondem à perda de massa calculada pela equação 16:

$$\% \text{ Total cinzas} = \frac{C - A}{B - A} \times 100 \quad (16)$$

Onde: A é o peso do cadinho (g), B é o peso do cadinho com amostra original (g) e C é o peso do cadinho com a amostra incinerada (g).

A partir dos resultados, obtidos mediante a análise elementar e o conteúdo de cinzas, foi calculado o conteúdo total de oxigênio segundo a equação 17:

$$\% \text{ O} = 100 - \% \text{ C} - \% \text{ H} - \% \text{ N} - \% \text{ S} - \% \text{ cinzas} \quad (17)$$

4.1.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada em um equipamento Shimadzu TG-50 em atmosfera de ar dinâmica. Nessa técnica monitora-se a variação da massa de uma amostra em função da temperatura em atmosfera controlada. É um método que analisa o comportamento térmico de substâncias. Os experimentos foram realizados com temperaturas entre 298 K – 1173 K, em uma velocidade de aquecimento de 5 K.min⁻¹. A quantidade de amostra utilizada foi entre 6 e 10 mg, colocada em uma cápsula de alumina.

4.1.2.4 Espectroscopia de Infravermelho

A Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier é baseada na medição da frequência de vibração específica das substâncias. Para a obtenção de um espectro ocorre a passagem de radiação infravermelho através de uma amostra, e este feixe transmitido é analisado para determinação da fração de radiação incidente que é absorvida em cada comprimento de onda do espectro empregado [96].

Todas as amostras foram analisadas por espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando um equipamento da marca Shimadzu IRPrestige-2, para identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados. Realizou-se a análise sobre pastilhas compostas da amostra de carvão com brometo de potássio.

4.2 Síntese e caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Síntese dos catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores de Pt e PtSn suportados nos diferentes carvões preparados anteriormente, utilizou-se o processo de impregnação/redução [1, 97], utilizando etilenoglicol (Synth) como agente redutor. A carga metálica teórica foi de 40 % em massa em relação ao suporte (carga calculada). Na Figura 10 é mostrado o fluxograma de preparação dos eletrocatalisadores. Foram realizadas as seguintes etapas para a síntese dos catalisadores suportados:

- Os precursores metálicos, sais de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) foram ultrassonificados em uma solução de etilenoglicol e água deionizada na proporção 75/25 v/v até a completa dissolução dos sais.
- Nessa solução foi adicionado o material de suporte permanecendo em banho ultrassônico por 30 minutos.
- O pH da solução foi ajustado na faixa alcalina (em torno de 12) com solução aquosa de NaOH.
- A solução foi colocada para aquecer em um banho de óleo a temperatura de $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, com sistema de refluxo e agitação para promover a redução dos metais.
- Deixou-se esfriar a solução e as amostras passaram por um processo de centrifugação com água deionizada e secagem em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por tempo suficiente para apresentar aspecto seco.
- A amostra foi macerada em almofariz de ágata e guardada em recipiente fechado.

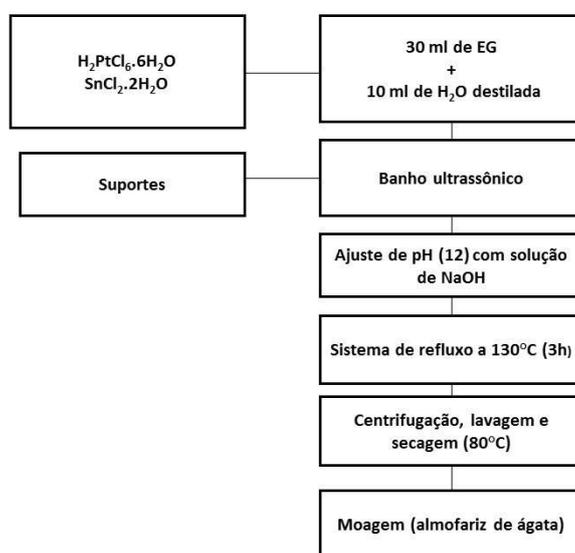


Figura 10. Fluxograma da síntese dos catalisadores nos diferentes suportes.

A Figura 11 mostra a montagem do sistema de refluxo empregada para a obtenção dos eletrocatalisadores.

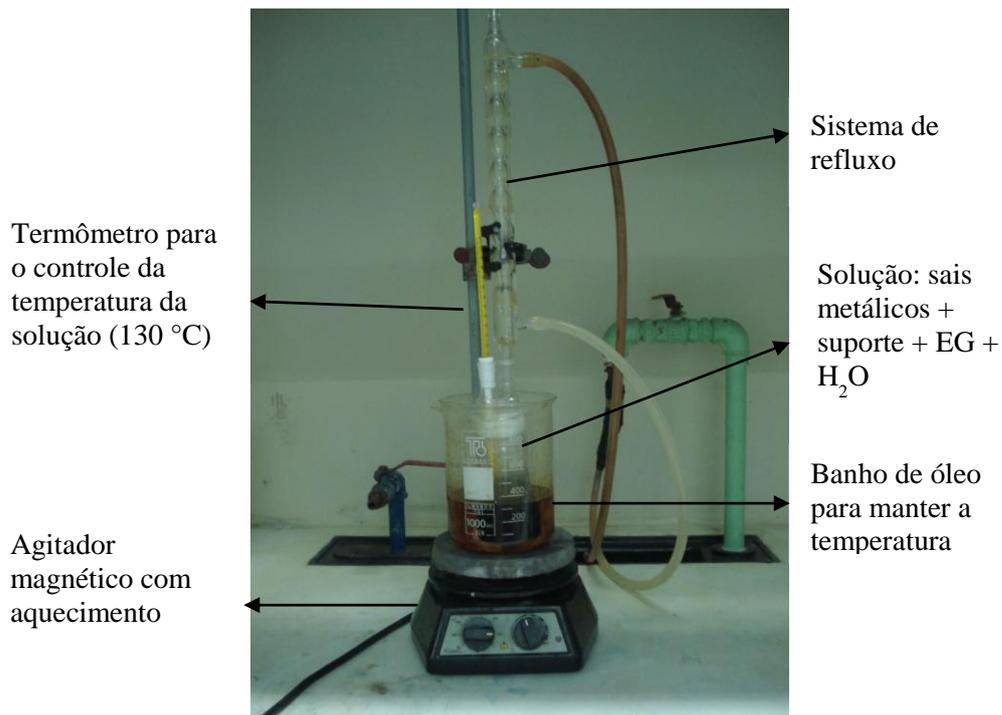


Figura 11. Sistema de refluxo empregado para o processo de síntese dos catalisadores.

Foram obtidos catalisadores de Pt e PtSn em diferentes materiais de suportes. Os suportes e as proporções atômicas utilizadas nas ligas sintetizadas no presente trabalho estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Suportes e proporções atômicas utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores.

Suporte	Precursor do suporte	Método de preparação ativação do suporte	Composição do catalisador	Eletrocatalisador
Vulcan	Vulcan XC72	Sem ativação	Pt 100%	Pt/Vulcan
Vulcan			Pt:Sn 79:21	PtSn/Vulcan
VAF	Vulcan XC72	Ativação física em atmosfera de CO ₂ , a 800 °C durante 2 horas	Pt 100%	Pt/VAF
VAF			Pt:Sn 79:21	PtSn/VAF
BCAF	Madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	1 hora a 900 °C em atmosfera de N ₂ .	Pt 100%	Pt/BCAF
BCAF			Pt:Sn 79:21	PtSn/BCAF
VAQ	Vulcan XC72	Ativação química com ZnCl ₂ durante	Pt 100%	Pt/VAQ
VAQ			Pt:Sn 79:21	PtSn/VAQ
BCAQ	Madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	1 hora a 900 °C em atmosfera de N ₂ .	Pt 100%	Pt/BCAQ
BCAQ			Pt:Sn 79:21	PtSn/BCAQ

4.2.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.2.1 Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica analítica de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) consiste em medir um feixe de íons de alta energia e pequena massa direcionada para a amostra. As partículas que são espalhadas são detectadas pelo detector. A partir dessa análise pode-se determinar a composição química da liga. As análises de RBS foram realizadas usando-se um feixe de He⁺ a 2 MeV produzido em um acelerador TANDEM de 3 MV. Em todos os casos, a direção de incidência do feixe foi perpendicular a superfície da amostra, e o ângulo de detecção foi 165° com relação à direção do feixe.

4.2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os catalisadores suportados foram analisados por difração de raios-X com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito. A técnica consiste em fazer incidir um feixe de raios-X sobre um material sólido. O feixe difratado pela amostra é detectado e, em seguida, analisado pela sua intensidade em função do ângulo de difração, fornecendo informação sobre a estrutura cristalina do material [98].

As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, operando com radiação Cu-K α .

O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, a partir da largura a meia altura do pico (2 2 0) [99], representada na Equação 18:

$$\tau = \frac{(k \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (18)$$

onde τ = tamanho do cristalito, λ = comprimento de onda do raio X, β = largura a meia altura (em radianos), k = constante (0,94 para cristalitos esféricos), θ = ângulo de Bragg do pico (0 0 2).

Uma estimativa do parâmetro de rede foi calculada a partir da lei de Bragg (Equação 19).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (19)$$

Onde n representa a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda (em nanômetros), d_{hkl} é a distância interplanar com dois planos de índices de Miller $h k l$, e θ é o ângulo incidente de raios-X.

A distância entre os planos foi determinada pela Equação 20 para cada plano de difração (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1), considerando $n = 1$ (primeira ordem de reflexão), $\lambda = 1.5418$ (Cu-K α radiação), e θ metade de 2θ dos picos de difração.

A magnitude das distâncias entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos é uma função dos índices de Miller ($h k l$), bem como do parâmetro de rede a . Para um sistema de simetria cúbica, a Equação 20 é válida [100]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (20)$$

4.2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram conduzidas em um microscópio de modelo Tecnai Spirit Biotwin G2, FEI - com tensão de aceleração de 100 kV. As análises foram feitas a partir de uma suspensão do catalisador em n-butanol preparada em ultra-som. Algumas gotas desta suspensão foram colocadas em uma grade de cobre coberta com uma película de carbono.

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível analisar a morfologia, dispersão e o tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores estudados que foram obtidos utilizando o software ImageJ.

4.2.2.4 Análise termogravimétrica (TG)

A fim de quantificar a carga de metal reduzido nos sistemas de catalisadores suportados, a análise termogravimétrica foi realizada utilizando um equipamento Shimadzu TG-50 em atmosfera de ar, na faixa de temperaturas de 298 a 1173 K, utilizando taxa de 5 K min⁻¹ de aquecimento. A quantidade de amostra utilizada foi entre 8,0 e 10,0 mg em cadinho de alumina. A massa constante no final da curva termogravimétrica foi relacionada com a quantidade de metal presente na amostra.

4.2.3 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

4.2.3.1 Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Assim, nessa técnica, as informações são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

A voltametria cíclica foi realizada com o objetivo de determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução aquosa de etanol

1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (utilizando aproximadamente 200 mL). As medidas foram realizadas a 25 °C em meio desarejado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 minutos antes de cada medida, para retirar o O₂ presente no meio. As medidas foram realizadas, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, na faixa de potencial de -0,14 a 0,96 V *versus* Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) [1], e as curvas apresentadas neste trabalho representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos (Figura 12), platina foi utilizada como contra-eletrodo e o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como eletrodo de referência.

Como eletrodo de trabalho, foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm², o qual foi recoberto por uma mistura do pó catalisador em Nafion®. O disco de grafite foi colocado em suporte de teflon para a realização das análises eletroquímicas (Figura 13). O procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar aproximadamente 5 mg de partículas de catalisador (suportadas em carvão) em 2 mL de etanol (Merck) e 25 µL de Nafion® (5% em peso, Aldrich). Essa solução foi colocada em banho ultrassônico para a homogeneização do material e alíquotas dessa mistura foram adicionadas no disco de grafite.

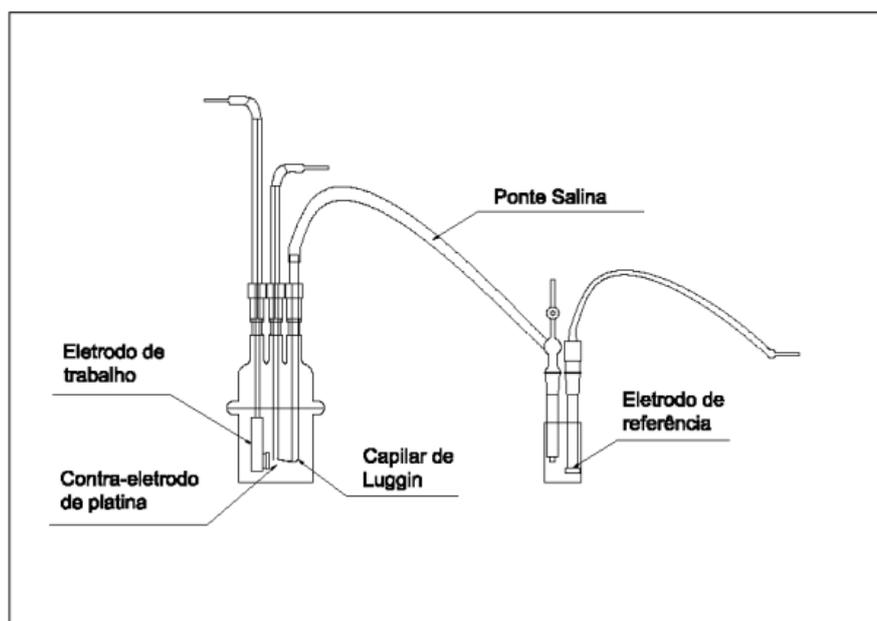


Figura 12. Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos.



Figura 13. Imagem do suporte com o eletrodo de trabalho utilizado nas caracterizações eletroquímicas.

Antes da obtenção dos voltamogramas cíclicos em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$, a área eletroquimicamente ativa (EASA) do catalisador foi determinada, por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na faixa de potencial de $-0,2$ até $0,8 \text{ V}$ versus eletrodo de calomelano saturado (ECS) [101]. Portanto, para o cálculo da EASA é utilizada a carga dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a Pt, como pode ser visto na Figura 14.

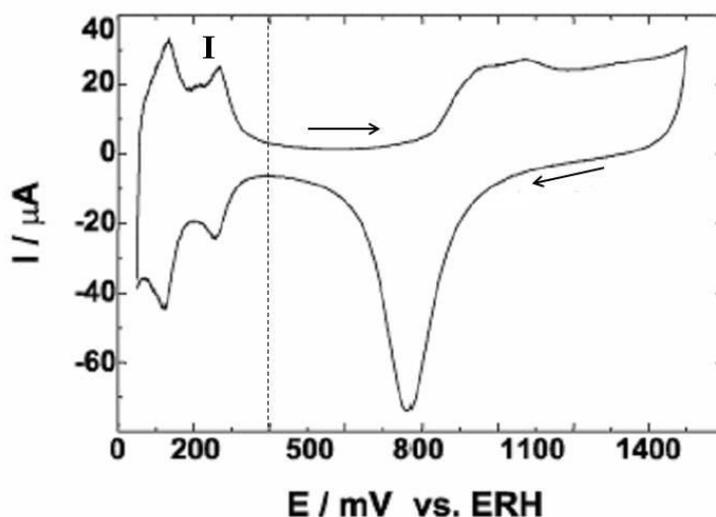
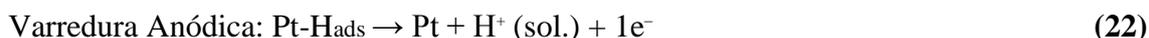


Figura 14. Voltamograma cíclico para um eletrodo de Pt policristalina em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [102].

A região I é denominada de região do hidrogênio e é onde se observam os picos de adsorção/dessorção do hidrogênio. A adsorção do hidrogênio atômico (H_{ads}) é formada pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura da catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica).



Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e dessorção do hidrogênio nas varreduras catódica e anódica respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura [103].

Os picos da região I correspondem à adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina que ocorre em proporção atômica 1:1 (um átomo de hidrogênio adsorvido para cada átomo de platina), logo, a área ativa do eletrodo pode ser estimada a partir das cargas destes picos [104].

O cálculo da carga de adsorção de hidrogênio (Q) foi determinada pela equação 23:

$$Q = \frac{A (mA \cdot V)}{v \left(\frac{V}{s}\right)} = mA \cdot s = mC, \quad (23)$$

sendo que A é a área do pico e v , a velocidade de varredura da voltametria cíclica. Após obter a carga Q , calcula-se a área superficial (SA , em cm^2),

$$SA = \frac{Q (\mu C)}{Q_0 \left(\frac{\mu C}{cm^2}\right)} \quad (24)$$

onde a carga para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a Pt é $Q_0 = 210 \mu C \cdot cm^{-2}$ [105]. Então calcula-se a área eletroquimicamente ativa ($EASA$, em $cm^2 mg^{-1}$) através da equação 25:

$$EASA = \frac{SA}{mgPt} \quad (25)$$

sendo que $mgPt$ é a massa de platina presente no eletrodo de trabalho.

As correntes eletroquímicas foram normalizadas por $mgPt$ correspondente do eletrodo em questão.

4.2.3.2 Caracterização espectroeletrouímica (ATR-FTIR *in-situ*) dos eletrocatalisadores

Para o estudo dos mecanismos da reação de eletro-oxidação do etanol foi utilizada a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier no modo Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR *in-situ*). No ATR-FTIR *in-situ*, se utiliza um cristal com um alto índice de refração, permitindo deste modo que a radiação infravermelha se reflete no interior do cristal (Ge, Si, Zn, Se, etc.) uma ou mais vezes, independentemente da reflectância da amostra [81, 82, 83]. Essa reflexão faz gerar dentro do cristal uma onda evanescente que penetra na amostra que está em contato com o cristal e produz um espectro [81, 82]. Essa técnica tem sido utilizada com muito êxito para o estudo da eletro-oxidação do etanol em diferentes catalisadores e suportes [7, 8, 9]. Os principais componentes neste tipo de medida estão esquematizados nas Figura 15 e Figura 16.

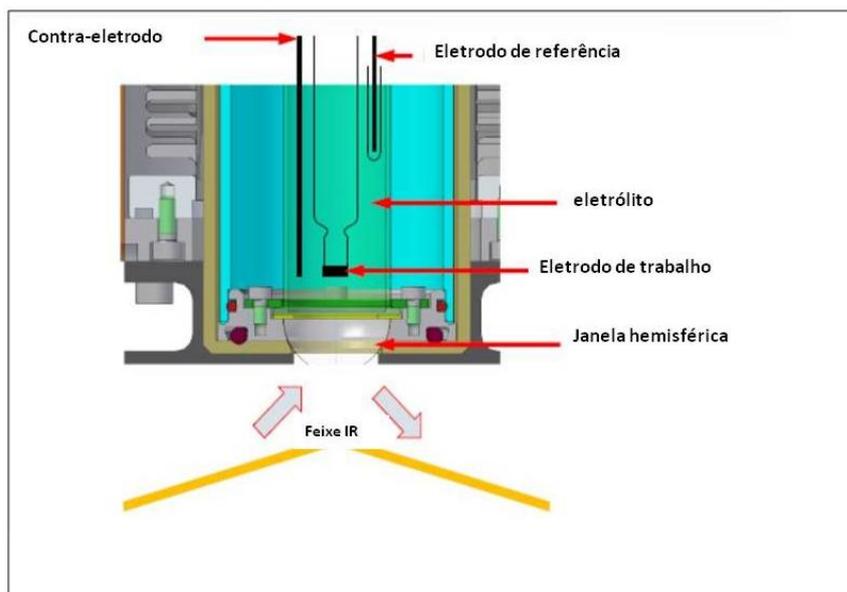


Figura 15. Esquema geral da configuração utilizada pelas medidas de ATR-FTIR *in-situ* [106].

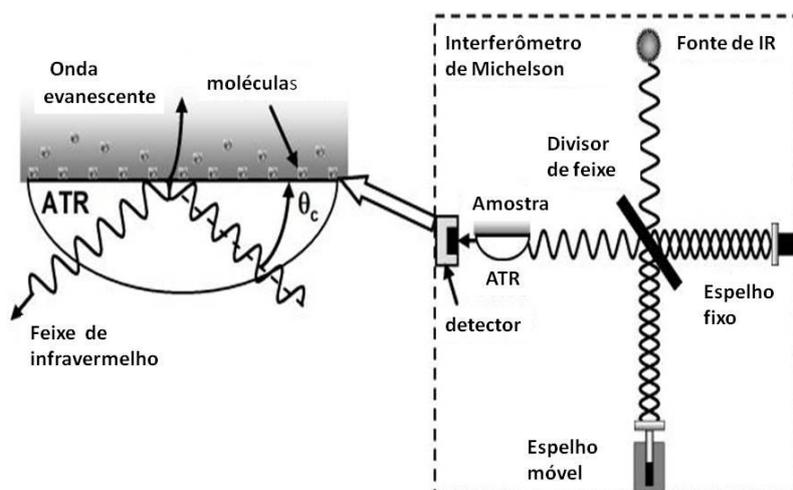


Figura 16. Esquemas dos diferentes componentes ópticos das medidas mediante ATR-FTIR [106].

O estudo de sistemas eletroquímicos que utilizam ATR-FTIR *in-situ* também envolve o acoplamento do equipamento de ATR-FTIR com um potenciostato-galvanostato. Nestes estudos, a célula eletroquímica contendo o eletrodo e eletrólitos a serem estudados, são introduzidos no módulo de ATR-FTIR e através do potenciostato-galvanostato um determinado experimento eletroquímico é executado. Para o estudo da

eletro-oxidação do etanol em eletrocatalisadores, são aplicados diferentes potenciais elétricos ao mesmo tempo que se obtém espectros de infravermelho da interface eletrodo-eletrólito onde ocorre a reação.

As caracterizações espectroeletróquímicas ATR-FTIR *in-situ* foram realizadas com um Espectrômetro infravermelho com Transformada de Fourier, marca Bruker modelo Vertex 70V, equipado com unidade ATR com janela de Ge e com detector MCT resfriado com nitrogênio líquido. A Figura 17 mostra um esquema do equipamento Vertex 70V indicando o compartimento onde é colocada a célula eletroquímica.

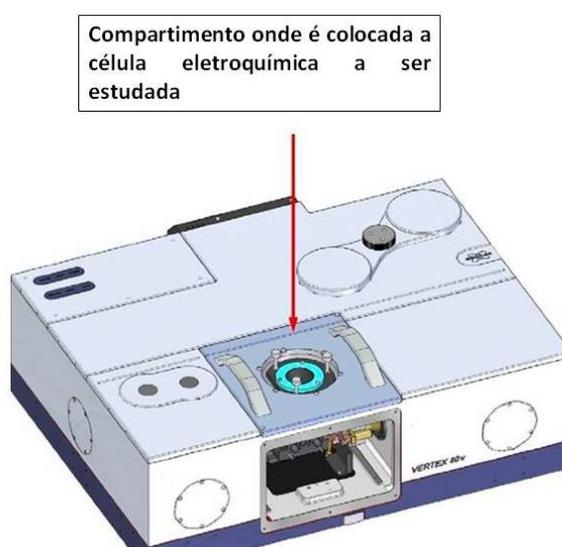


Figura 17. Vista geral do equipamento Bruker Vertex 70V onde foram realizadas as medidas de ATR-FTIR *in-situ* [106].

Após colocar a célula eletroquímica no compartimento do equipamento, a célula foi conectada ao potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Os espectros infravermelhos foram recolhidos como a razão $R: R_0$, em que R representa um espectro a um determinado potencial, e R_0 é o espectro recolhido na $-0,15$ V vs. eletrodo Ag/AgCl saturado. Nos espectros, as bandas direcionais positivas e negativas representam ganhos e perdas de espécies, respectivamente. Os espectros foram determinados a partir de 32 interferogramas medidos entre 4000 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , com a resolução espectral ajustado para 4 cm^{-1} . Inicialmente, um espectro de referência (R_0) foi medido a $-0,15$ V vs. o eletrodo de Ag/AgCl sat., e, em seguida, os espectros da

amostra foram recolhidas após a aplicação de sucessivas potenciais entre 0,0 a 1,0 V vs. eletrodo de Ag/AgCl sat.

As medidas foram realizadas a 25 °C em solução aquosa de etanol 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (aproximadamente 30 mL de solução) borbulhando nitrogênio na solução por 10 minutos. A célula electroquímica de três eletrodos utilizada (Figura 18) e constituída por um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência (Ag/AgCl sat) e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho utilizado é o mesmo descrito anteriormente para as medidas de voltametria cíclica e ficou posicionado a uma distância de 3 mm da janela de Ge. Para essas medidas foi utilizado o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado, ao invés do eletrodo de calomelano saturado usado para as outras medidas electroquímicas, pois nas dimensões necessárias (corpo de vidro de 5 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento) apenas esse eletrodo estava disponível. A Figura 18 mostra a célula electroquímica de três eletrodos com utilizada nas medidas de ATR-FTIR *in-situ*.

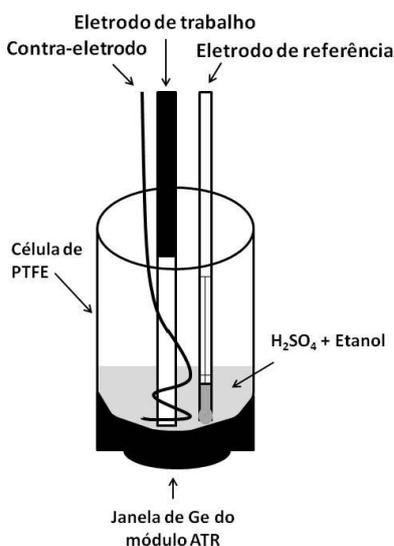


Figura 18. Representação esquemática da célula de três eletrodos com a janela de Ge do módulo ATR utilizada nas medidas de ATR-FTIR *in-situ*.

Antes da realização das medidas de ATR-FTIR *in-situ*, foram feitas voltametrias lineares dos electrocatalisadores. As medidas foram realizadas com a mesma célula e nas mesmas condições descritas anteriormente para as medidas espectroelectroquímicas ATR-FTIR *in-situ*. Os experimentos foram realizados com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, na faixa de potencial de -0,2 até 1 V versus eletrodo de Ag/AgCl sat.

5. Resultados e Discussão

Este capítulo será dividido em três partes com o objetivo de avaliar o desempenho, quanto à reação de oxidação do etanol, de catalisadores à base de Pt e PtSn suportados nos diferentes carvões ativados. Na primeira parte, será avaliado o efeito da ativação sobre a textura porosa, área superficial e a química superficial dos suportes. Na segunda parte, será discutida a influência das ativações, nos diferentes suportes, na composição, estrutura e atividade catalítica dos eletrocatalisadores de Pt. Na terceira parte, também será discutida a influência das ativações nos diferentes suportes na composição, estrutura e atividade catalítica nos eletrocatalisadores de PtSn. No caso dos eletrocatalisadores de PtSn também será avaliado o mecanismo de eletro-oxidação do etanol mediante medidas espectroeletróquímicas.

5.1 Caracterização dos suportes

5.1.1 Análise textural e química

A ativação promove principalmente mudanças sobre a textura porosa, área superficial e química superficial. Estas características podem ser avaliadas por análise textural através de medidas de isotermas de adsorção de N₂, revelando o volume total dos poros, área superficial e o diâmetro médio dos poros; por análise elementar, que aponta a composição dos suportes; por análise termogravimétrica, que avalia a decomposição dos suportes. Para identificar a formação de grupos funcionais superficiais, os suportes foram analisados por espectroscopia de infravermelho.

Através das isotermas de adsorção de N₂, foram obtidos os resultados para o volume total de poros (V_T), área de superfície específica (S_{BET}), tamanho médio de poro (d_p), área superficial microporosa (S_{mic}) e tamanho médio de microporos (L_0) que estão sendo mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Análise textural dos suportes.

Amostra	V_T (cm³ g⁻¹)	S_{BET} (m² g⁻¹)	S_{mic} (m² g⁻¹)	dp ou L_0 (nm)
Vulcan	0,44	216	-	8,20
VAF	0,39	230	-	6,88
VAQ	0,47	221	-	8,59
BCAQ	0,58	-	752	1,77
BCAF	0,47	787	-	2,41

Observa-se uma diferença significativa da área superficial e do tamanho de poros entre os suportes de biocarvão e carvão mineral. O biocarvão apresenta uma área superficial maior do que aquela determinada para o carvão Vulcan.

A área superficial S_{BET} medida para o carvão Vulcan é de aproximadamente 216 m² g⁻¹ e é consistente com os dados reportados na literatura [107]. O carvão Vulcan submetido aos dois tratamentos, apresentou um acréscimo leve da área superficial comparado ao carvão se tratamento. Para o VAF, o volume e o tamanho médio de poro diminuíram levemente, enquanto que para o VAQ não teve uma diferença significativa do precursor. Pode-se dizer que o carvão Vulcan não sofreu mudanças significativas quanto à sua textura porosa após tratamento.

O biocarvão BCAQ desenvolveu uma textura microporosa (dp < 2 nm), enquanto os carvões Vulcan e o carvão BCAF tiveram uma textura mesoporosa (2 nm < dp < 50 nm). A elevada área superficial do biocarvão pode contribuir para deposição de partículas mais dispersa de platina, e conseqüentemente a obtenção de partícula de menor tamanho. Contudo, a diminuição do tamanho de poros pode prejudicar o acesso das espécies em determinadas áreas da superfície do suporte dificultando a redução do catalisador em algumas regiões. Os suportes de origem mineral não apresentam uma diferença significativa no tamanho de poro, e cujas texturas foram predominantemente mesoporosas.

A Tabela 3 mostra os resultados das análises elementar e de cinzas da madeira *E. grandis* e dos diferentes suportes.

Tabela 3. Análise elementar dos suportes mineral e vegetal.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cinzas (%)	O *(%)
Vulcan	96,42	0,61	0,00	0,61	2,16	0,20
VAF	96,39	0,50	0,00	0,44	2,38	0,29
VAQ	93,17	0,91	0,00	0,58	3,10	2,15
Madeira de <i>E. grandis</i>	49,50	6,50	0,00	0,00	0,40	43,6
BCAQ	89,76	0,88	0,00	0,00	0,61	8,61
BCAF	82,16	1,75	0,00	0,00	6,10	9,86

*Determinado por diferença.

Em termos gerais, as amostras de carvão mineral (sem e com tratamento) têm os maiores teores de carbono, altos teores de cinzas, e os menores teores de oxigênio, comparados às amostras de biocarvão. Observa-se que o teor de enxofre não é desprezível para o suporte mineral, sendo maior que o teor de oxigênio. Estes fenômenos eram esperados devido à natureza deste material. O carvão Vulcan tratado apresentou composições similares as do carvão Vulcan. Isto era esperado, pois a ativação com CO₂ envolve a eliminação seletiva dos átomos de carbono mais reativos para gerar a porosidade, o qual confirma a baixa reatividade do Vulcan com o CO₂ [52, 108]. O VAQ apresenta uma leve redução no teor de carbono, porém, com um aumento igualmente leve do teor de oxigênio em comparação com o precursor.

Os biocarvões apresentam um maior teor de carbono em comparação com a madeira de *Eucalyptus grandis*. O maior conteúdo de carbono e menor conteúdo de oxigênio e hidrogênio do BCAQ, em relação ao BCAF, é um fato esperado devido a maior temperatura máxima de ativação do BCAQ (900 °C) em relação ao BCAF (800 °C), o qual determina uma maior desvolatilização de compostos oxigenados do material precursor (madeira *E. grandis*) [45]. O BCAF tem o maior teor de matéria volátil dentre

os biocarvões, fato esperado pelo processo de ativação utilizado na preparação desta amostra [52].

Foram analisados por análise termogravimétrica os carvões ativados e o carvão Vulcan XC72 sem ativação para avaliar as perdas de massa características e a oxidação total dos suportes. A Figura 19 apresenta as curvas no intervalo de 25 °C a 900 °C em atmosfera de ar. Os biocarvões exibem uma leve perda de massa inicial no intervalo de aproximadamente 25 °C a 100 °C, possivelmente produzida pela perda de água (evaporação) [109]. O intervalo de temperatura de autoignição reportado para a degradação do suporte de carvão é entre 300 °C - 600 °C [110]. Na Figura 19, observa-se que os suportes Vulcan, VAF e VAQ se mantêm estáveis até aproximadamente 600 °C, enquanto que nos biocarvões a degradação ocorre em uma temperatura menor (~425 °C e 525 °C para o BCAF e BCAQ, respectivamente).

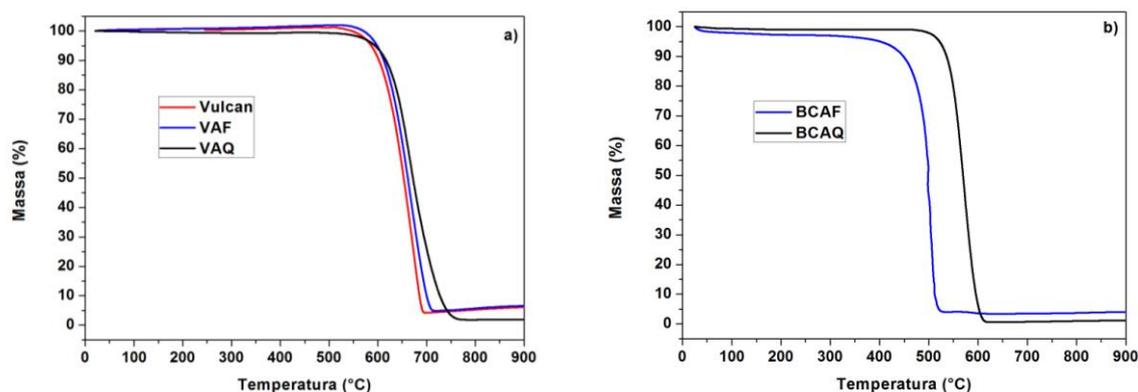


Figura 19. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos suportes: a) Vulcan, VAF e VAQ e b) BCAF e BCAQ.

Para avaliar a estrutura interna e a formação de grupos funcionais superficiais, todos os suportes utilizados nesse trabalho foram analisados por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Observa-se na Figura 20 que todas as amostras apresentaram picos entre 1750 cm^{-1} – 1250 cm^{-1} que, segundo os dados bibliográficos mostrados na Tabela 4, corresponde a estiramentos C=O tanto de grupos carboxílicos (1700 cm^{-1}) como lactônicos ($1730 - 1705\text{ cm}^{-1}$). Além do estiramento C-O anidro (1300 cm^{-1}), também incluem inclinação dentro do plano do grupo -OH (1430 cm^{-1}). A presença desses grupos funcionais oxigenados é consistente com o conteúdo de oxigênio determinado pela análise elementar (Tabela 3).

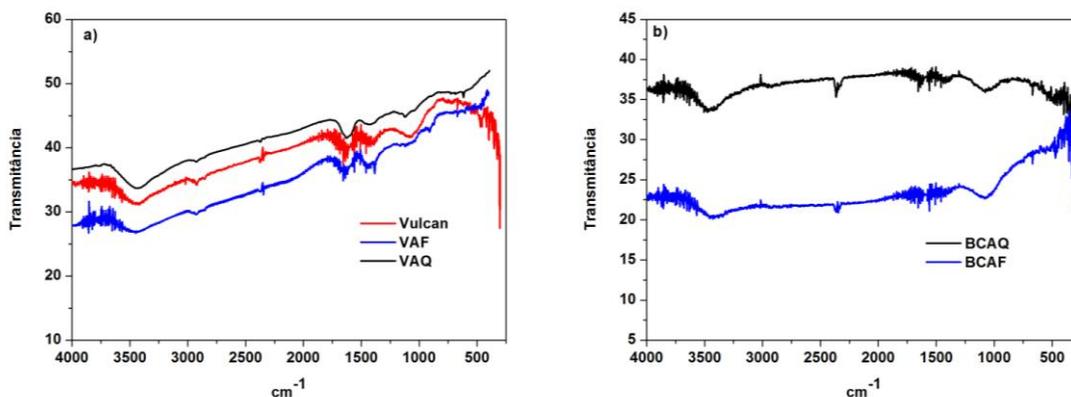


Figura 20. Espectros de infravermelho dos suportes analisados: a) Vulcan, VAF, VAQ e b) BCAQ e BCAF.

Após a ativação física e química do carvão Vulcan, nota-se que a maioria dos grupos superficiais se mantém, pois as bandas anteriores não mudam. Além disso, as amostras de carvão Vulcan apresentaram estruturas com ligações C=C (2260 cm^{-1}) e apresentam uma banda próxima ao 2900 cm^{-1} , que corresponde a um estiramento do -OH carboxílico. Há também um estiramento fenólico nos 3500 cm^{-1} , que é bem mais forte no Vulcan sem tratamento. Os estiramentos entre $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ correspondem a bandas de -OH (grupos hidroxílicos). O carvão Vulcan apresenta um valor de oxigênio menor do que o VAF e apresenta um maior teor de hidrogênio segundo a análise elemental, isso se explica pela existência das bandas do grupo hidroxílico ($1275\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ e $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), os quais desaparecem para os VAF. Após o processo de ativação, os oxigênios ficaram condensados dentro das moléculas do VAF ao invés de ser um grupo funcional lateral [48, 96, 111].

O biocarvão BCAQ apresentou uma banda de estiramento C=C alifática bem mais pronunciada do que no BCAF. O BCAQ possui dois vales entre $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, que correspondem a vibrações do esqueleto das estruturas benzênicas, representadas por um estiramento C=C. O biocarvão BCAQ é fenólico devido a uma forte vibração das bandas entre $3550\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ do que o BCAF que apresenta a banda, mas em menor intensidade. O BCAQ é carboxílico, porque apresentam um estiramento CO em 1700 cm^{-1} e no CO-H carboxílico em 3300 cm^{-1} . Devido ao BCAF não apresentar intensas bandas carboxílicas supõe-se que o BCAF apresenta maior condensação de anéis aromáticos em sua estrutura. O BCAF apresenta fortes inclinações para dentro e para fora dos planos ($1275\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ e 700 cm^{-1}) típicas das ligações C-H das estruturas

benzênicas. Entre 1700-1500 cm^{-1} também indicam a presença dos grupos lactônicos que é mais intensa no BCAQ do que no BCAF. O BCAQ apresentou maior intensidade em alguns picos do que o BCAF. Isto se deve ao fato de que o BCAQ é produto de uma ativação química enquanto o BCAF é de uma ativação física. A ativação física não muda a estrutura química do carvão, mas modifica as suas propriedades de textura porosa, enquanto a ativação química modifica a estrutura interna, introduzindo heteroátomos, e promovendo a formação de grupos funcionais superficiais [52, 108]. Podendo indicar que a concentração destes grupos funcionais superficiais seria maior no BCAQ que no BCAF.

Tabela 4. Funções químicas e as bandas correspondentes aos espectros de FTIR para os suportes estudados.

Número de onda	Função química
3500 cm^{-1}	Estiramento fenólico
2900 cm^{-1}	Estiramento –OH carboxílico
2260 cm^{-1}	Estiramento C=C
1700 cm^{-1}	Estiramento C=O carboxílico
1730 – 1705 cm^{-1}	Estiramento C=O lactônico
1430 cm^{-1}	Inclinação dentro do plano –OH
1300 cm^{-1}	Estiramento C-O anidro
1275 – 1000 cm^{-1}	Inclinação dentro do plano C-H
700 cm^{-1}	Inclinação para dentro e para fora do plano C-H
700-400 cm^{-1}	Estiramento –OH hidroxílico

5.1.2 Conclusões parciais

Os biocarvões apresentaram áreas superficiais maiores e tamanhos de poros menores do que o carvão Vulcan, independente do tratamento. A elevada área superficial pode contribuir para a deposição de partículas de Pt mais dispersas.

Após as ativações, o carvão Vulcan XC72 não sofreu mudanças significativas quanto à textura, porosidade e composição.

Nos espectros de infravermelho, observou-se que para o carvão Vulcan manteve os grupos superficiais após ativação química e física. O BCAQ apresentou uma maior

intedidade em alguns picos do que o BCAF, isto ocorre, pois a ativação química modifica a estrutura interna, introduzindo heteroátomos, e promovendo a formação de grupos funcionais superficiais.

5.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

5.2.1 Efeito do suporte e da ativação no desempenho do eletrocatalisador de Pt

5.2.1.1 Análise estrutural e morfológica

Para identificar a carga metálica de Pt suportada nos diferentes carvões realizou-se a análise de TGA em atmosfera de ar, para que o suporte fosse totalmente oxidado, restando a massa de Pt no porta-amostras. A Figura 21 apresenta as curvas de TGA dos eletrocatalisadores de Pt no intervalo de 25 °C a 900 °C.

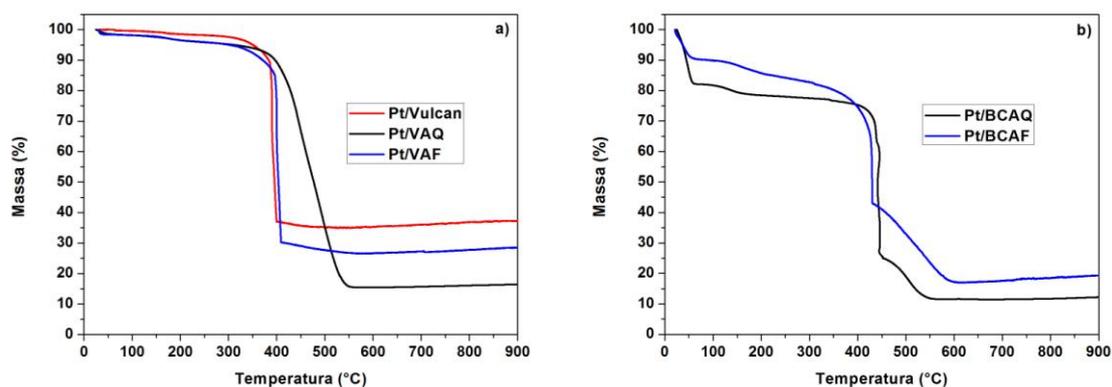


Figura 21. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos eletrocatalisadores de Pt: a) suportada em Vulcan, VAQ, VAF e b) suportada em BCAQ e BCAF.

Observa-se que a primeira perda de massa ocorre entre 25 °C e 100 °C, correspondente a evaporação da água, para os catalisadores suportados nos biocarvões essa perda foi mais significativa comparado ao carvão Vulcan, independente do tratamento. A temperatura de autoignição é menor nos eletrocatalisadores (Figura 21) do que nos suportes, como foi visto nos TGA da Figura 19. Nos eletrocatalisadores com suportes baseados no carvão Vulcan é de 350 e 400 °C, enquanto que só para os suportes de carvão Vulcan é de 600 °C. Esta mudança na temperatura de autoignição estaria indicando que a platina catalisa a reação de combustão do carvão. A diminuição na temperatura de combustão é devido a uma menor energia de ativação na presença de Pt.

Nos eletrocatalisadores de Pt suportada nos biocarvões (Figura 21 b), duas zonas de queda de massa são claramente observadas. Sellin et al [112] atribuíram a primeira queda de massa (entre ~400 °C) a produções simultâneas de H₂O e CO₂ com o consumo de O₂, podendo ser relacionado com a combustão do suporte de carvão parcialmente hidrogenado. Em seguida, é razoável considerar que a segunda queda (entre ~400 – 600 °C) seja da mesma reação, pois não existem espécies diferentes ao carbono no substrato. Espera-se também a produção de CO₂. As duas reações podem estar relacionadas com a equação 26:



Portanto, a presença de duas zonas de perda de massa só pode ser explicada pela existência de duas fases diferentes de carbono (com diferentes reatividades) ou duas vias de reação diferentes (com diferentes cinéticas). A primeira zona de massa também pode estar relacionada com a reação homogênea da combustão dos voláteis e a segunda zona à reação heterogênea do próprio sólido [113].

A partir dos TGA, os teores de carga metálica foram estimados, como as massas remanescentes a 900 °C, listados na Tabela 5. O eletrocatalisador Pt/Vulcan apresentou uma maior carga metálica em comparação com os outros eletrocatalisadores.

Os eletrocatalisadores foram analisados por difração de raios-X e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 22.

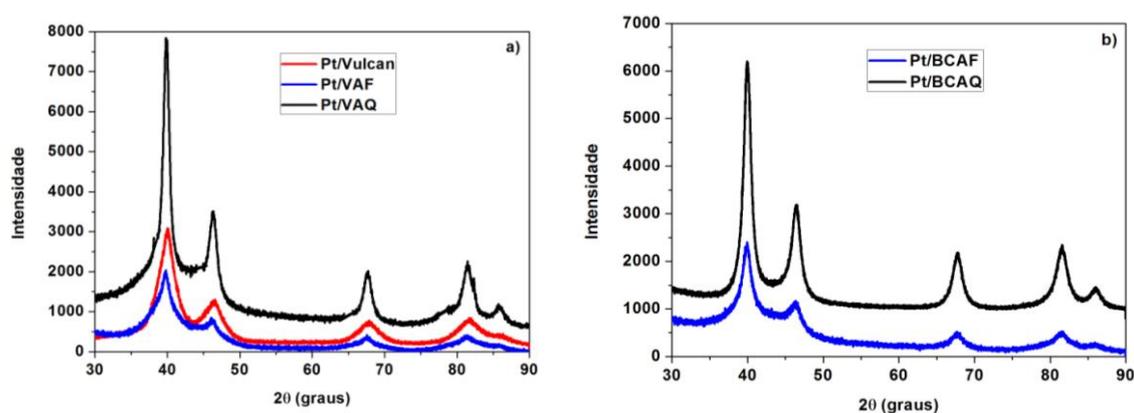


Figura 22. Difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes estudados: a) Vulcan, VAF e VAQ e b)BCAF e BCAQ.

A partir da análise de difração de raios-x foram determinados os ângulos 2θ dos picos máximos de difração. Zhou et al [114] atribuíram os picos de difração em 39°,

46°, 68° e 81° aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representa uma estrutura típica da platina cristalina cúbica de face centrada (CFC). O pequeno pico de difração observado em 87° corresponde ao plano (2 2 2), que também é da platina cristalina cúbica de face centrada [101, 115]. Os picos encontrados para os catalisadores apresentam ângulos similares aos relatados, revelando a estrutura da platina cúbica de face centrada.

O parâmetro de rede foi estimado a partir da equação 19. Considerando $n = 1$ (reflexão de primeira ordem), $\lambda = 1.5418$ (radiação Cu-K α) e θ a metade de 2θ dos quatro picos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1). Para cada plano, foi determinado um valor de parâmetro de rede e o valor médio é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Teor de carga metálica obtida por TGA, tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por DRX.

Eletrocatalisador	Carga metálica TGA (%)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm) DRX
Pt/Vulcan	37	3,92	4,72
Pt/VAF	28	3,92	3,00
Pt/VAQ	16	3,91	6,71
Pt/BCAF	20	3,91	4,81
Pt/BCAQ	12	3,91	5,68

A partir da equação 18 e da largura a meia altura do pico (2 2 0) foi calculado o tamanho de cristalito. Os dados revelaram que os eletrocatalisadores de Pt apresentaram tamanhos de cristalito entre 3-7 nm. Com isso, o método de impregnação/redução utilizando, o etilenoglicol como agente redutor, produz nanopartículas na gama de tamanho desejável para aplicação em células a combustível [101].

Com o intuito de verificar a morfologia e os tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias das amostras de Pt suportadas nos carvões minerais

Vulcan estão mostradas na Figura 23. As partículas apresentaram tamanhos médios de 5,20 nm para Pt/Vulcan, 4,00 nm para Pt/VAF e 5,10 nm para Pt/VAQ.

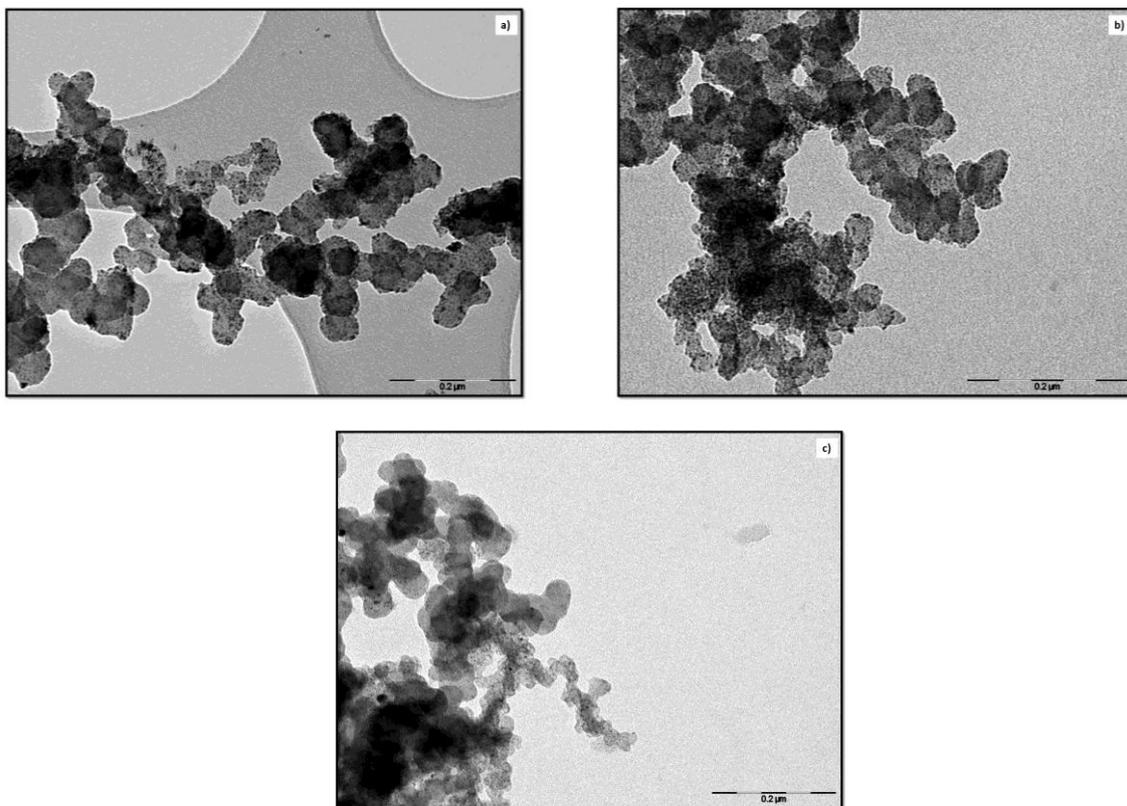


Figura 23. Micrografias eletrônicas de transmissão na escala de 0,2 μm dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes: a) Pt/Vulcan, b) Pt/VAF e c) Pt/VAQ.

A Figura 24 apresenta as micrografias MET representativas dos eletrocatalisadores de Pt/BCAF e Pt/BCAQ.

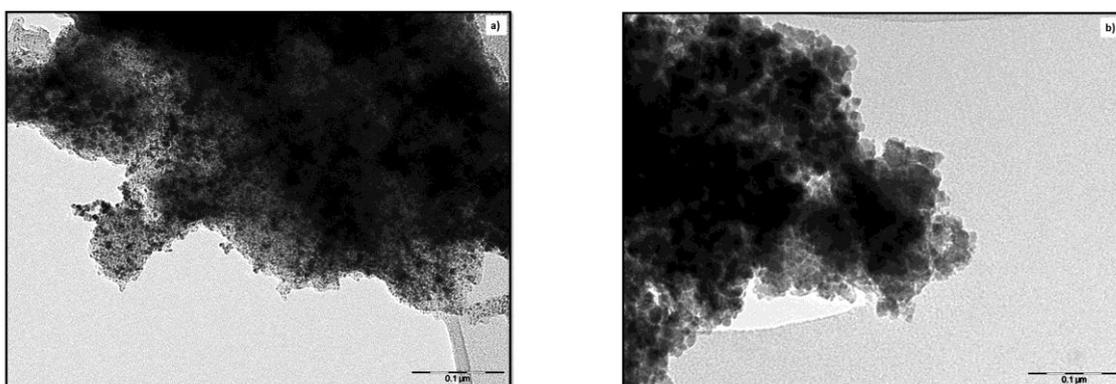


Figura 24. Micrografias eletrônicas de transmissão em escala de 0,1 μm dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes: a) Pt/BCAF e b) Pt/BCAQ.

Os eletrocatalisadores de Pt suportados nos biocarvões apresentaram partículas com tamanhos médios de 4,40 nm para Pt/BCAF e 4,20 nm para Pt/BCAQ. Os

resultados de tamanho de partícula estão de acordo com os relatados para Pt suportados em diferentes tipos de materiais de carbono [116, 117].

Nas imagens de MET (Figura 23 e Figura 24) pode-se observar uma grande aglomeração de partículas de catalisador na superfície do suporte. Os biocarvões apresentaram uma maior aglomeração em comparação ao carvão Vulcan, independente do tratamento. Nos biocarvões, as partículas de Pt estão depositadas ao longo de todo o suporte, quando comparadas com as partículas suportadas no carvão Vulcan, onde a deposição de Pt ficou concentrada em algumas regiões do suporte. Este fato poder ser explicado pela diferença de área superficial, de tamanho de poro, microestrutura e da química da superfície dos suportes.

Os biocarvões apresentam poros estreitos, possuem uma área microporosa, enquanto a área de superfície dos carvões Vulcan é mesoporosa. Portanto, no caso do biocarvão, uma grande parte da sua área de superfície não é acessível para os reagentes durante a síntese dos catalisadores, especialmente para moléculas grandes, como PtCl_6^{2-} (ânion do precursor de Pt) [118]. Isso pode determinar uma superfície disponível inferior para a criação de locais de nucleação, promovendo uma grande aglomeração de partículas sobre a superfície dos biocarvões, fato que não ocorreu nos carvões Vulcan que apresentam as partículas localizadas em algumas regiões na superfície do suporte. A textura predominantemente mesoporosa dos carvões Vulcan, com maiores valores de tamanho de poros em comparação com os biocarvões, funcionou como caminho para o sal precursor do eletrocatalisador para alcançar os locais específicos para a redução do metal.

Além disso, o biocarvão apresenta um teor de oxigênio mais elevado, visto por análise elementar (Tabela 3), podendo ter um efeito negativo sobre o grau de dispersão do catalisador no suporte [119,120]. Román-Martínez et al [121] relataram a redução do precursor PtCl_6^{2-} a Pt nos planos basais de carbono. Neste sentido, há um impedimento confirmado pelo grande número de complexos oxigenados na superfície, ocorrendo um impedimento para que as moléculas precursoras da platina consigam atingir os planos basais de carbono, devido à repulsão entre as moléculas de precursor de catalisador e os átomos de oxigênio na superfície do biocarvão [121, 57].

Heterogeneidade na microestrutura do carbono também é um fator crucial em relação a dispersão e aglomeração do catalisador. De acordo com Stoeckli [58],

carbonos microporosos obtidos a partir de fontes vegetais tendem a ser mais heterogêneos do que os negros de fumo. Os biocarvões estudados neste trabalho são mais propensos a textura microporosa, com isso é esperado heterogeneidade na sua estrutura. Da mesma forma, considerando que os átomos de carbono baseados em Vulcan vêm da queima de hidrocarbonetos [118] e seu teor de carbono é mais elevado em comparação com os biocarvões (Tabela 3), podendo ser considerados com negros de fumo, que possuem um padrão de distribuição ordenada dos planos da camada de carbono [119]. Estes autores também apontam que esses átomos de carbono são formados por pequenos núcleos que determinam cada orientação do plano [119]. Com os tratamentos térmicos, aplicados nas ativações dos carvões Vulcan, a ordenação alcançada é superior [57,121]. Uma vez que a deposição e aglomeração de Pt nos carvões a base de Vulcan foi mais localizada, como sugerido pelas imagens de MET (Figura 23 e Figura 24), é possível afirmar que a nucleação das nanopartículas de catalisador, em um local de preferência na superfície do suporte, é influenciada pela estrutura dos planos de carbono oferecidos pelo suporte. Para os biocarvões, como foi mencionado anteriormente, o precursor do catalisador metálico é depositado em toda a superfície do suporte, com maior aglomeração em toda a superfície do suporte, influenciado pela estrutura desordenada do suporte.

5.2.1.2 Análise Eletroquímica dos eletrocatalisadores.

A área eletroquimicamente ativa (EASA) dos electrocatalisadores foi determinada, por voltametria cíclica em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na faixa de potencial de $-0,2$ até $0,8 \text{ V}$ versus ECS. As voltametrias obtidas na ausência de etanol para os eletrocatalisadores de Pt nos suportes de Vulcan estão apresentadas na Figura 25.

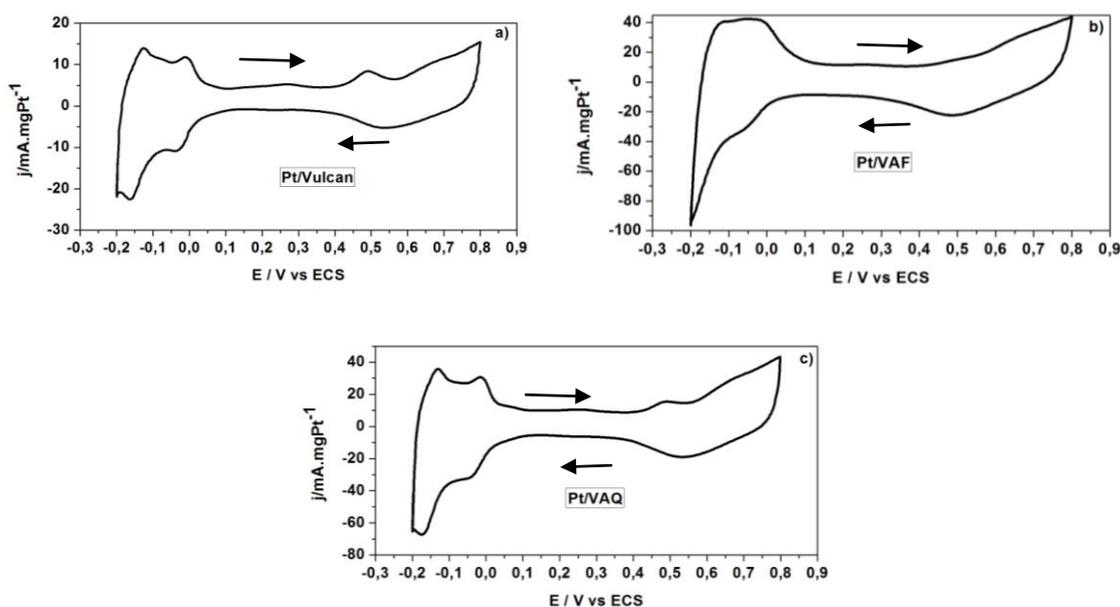


Figura 25. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de Pt nos suportes minerais: a) Pt/Vulcan, b) Pt/VAF e c) Pt/VAQ.

Como pode ser visto na Figura 25, os eletrocatalisadores de Pt suportados nos carvões Vulcan apresentaram o pico bem definido entre $-0,2 \text{ V}$ e $0,1 \text{ V}$ vs ECS, exibindo o perfil característico da adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a Pt. Essa região é denominada de região do hidrogênio, pois é originada por processos que antecedem o desprendimento de H_2 [104].

Na região entre $0,1$ e $0,4 \text{ V}$ vs ECS (varredura anódica), o eletrodo de trabalho comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrocatalisador e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial [102].

Estes voltamogramas apresentam uma região compreendida entre os potenciais de $0,4$ e $0,8 \text{ V}$ vs ECS, correspondente ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico desta região, que inicia em torno de $0,4 \text{ V}$, corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH^- formado pela oxidação da água. Em potenciais superiores, ocorre a formação de uma monocamada de

óxidos de Pt hidratados. Na varredura catódica, o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados na varredura anódica [103].

Os eletrocatalisadores de Pt suportados nos biocarvões não apresentaram o perfil bem definido (entre -0,2 e 0,1 V vs ECS) para a curva de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a Pt como pode ser visto para os eletrocatalisadores de Pt no carvão mineral. Com isso, foram realizadas voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores Pt/BCAF e Pt/BCAQ, e também para os seus respectivos suportes (BCAF e BCAQ). Estes voltamogramas podem ser vistos na Figura 26.

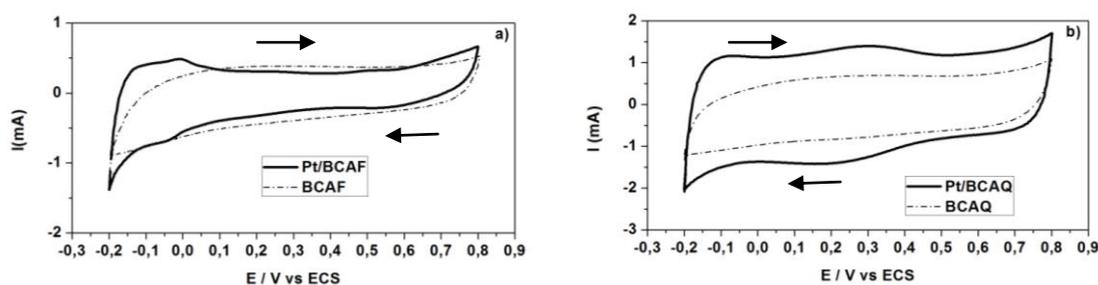


Figura 26. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de Pt nos biocarvões e dos seus respectivos suportes: a) Pt/BCAF e BCAF e b) Pt/BCAQ e BCAQ.

As curvas obtidas para os catalisadores suportados nos biocarvões (Figura 26) apresentaram uma maior contribuição capacitiva. Este comportamento deve-se a maior área superficial específica dos biocarvões (752 e $787 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação com os carvões Vulcan (216 , 230 e $221 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Quanto maior a superfície específica do material de carbono maior será a contribuição capacitiva devido a formação da dupla camada eletroquímica [122].

Para melhor identificar o pico entre $-0,2 \text{ V}$ e $0,1 \text{ V}$ vs ECS na curva do eletrocatalisador as curvas do suporte foram subtraídas. As curvas resultantes estão mostradas na Figura 27.

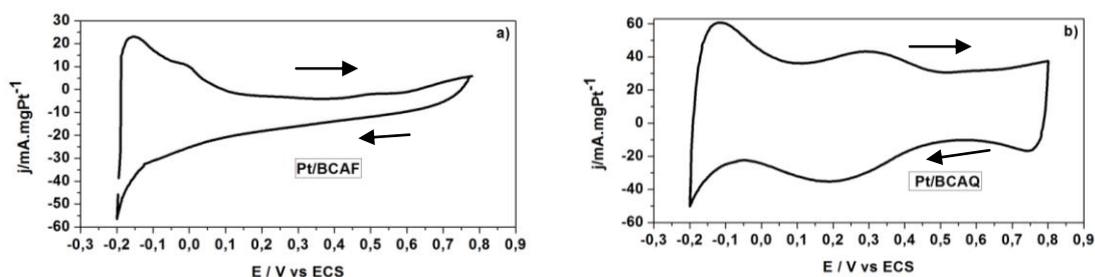


Figura 27. Voltamogramas cíclicos resultante da subtração em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ à 25 °C e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ dos eletrocatalisadores de Pt nos biocarvões: a) Pt/BCAF e b) Pt/BCAQ.

Através dos voltamogramas (Figura 25 e Figura 27) foi possível calcular a área eletroquímica ativa (EASA). Para o cálculo da área eletroquimicamente ativa, foi utilizada a área do pico anódico entre -0,2 V e 0,1 V através da integral desse pico, que é atribuído a adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a Pt. Os valores correspondentes estão expressos por unidade de massa de Pt e podem ser vistos na Tabela 6. Estes valores serão discutidos mais adiante juntamente com os valores de densidade de corrente para a eletro-oxidação do etanol nos eletrocatalisadores estudados.

As Figura 28 e Figura 29 apresentam as curvas obtidas em eletrólito contendo solução aquosa de etanol 1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

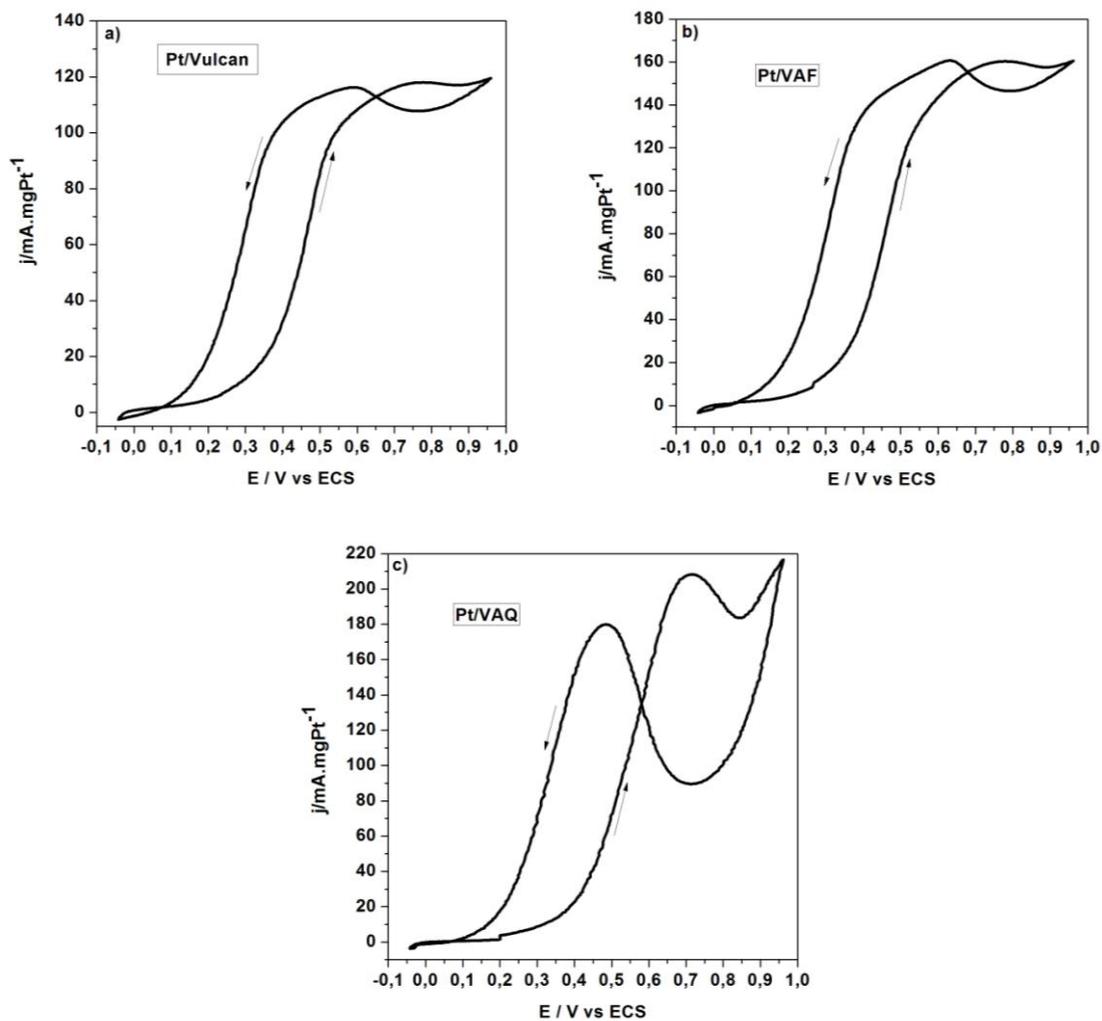


Figura 28. Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para os electrocatalisadores de Pt nos diferentes suportes: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.

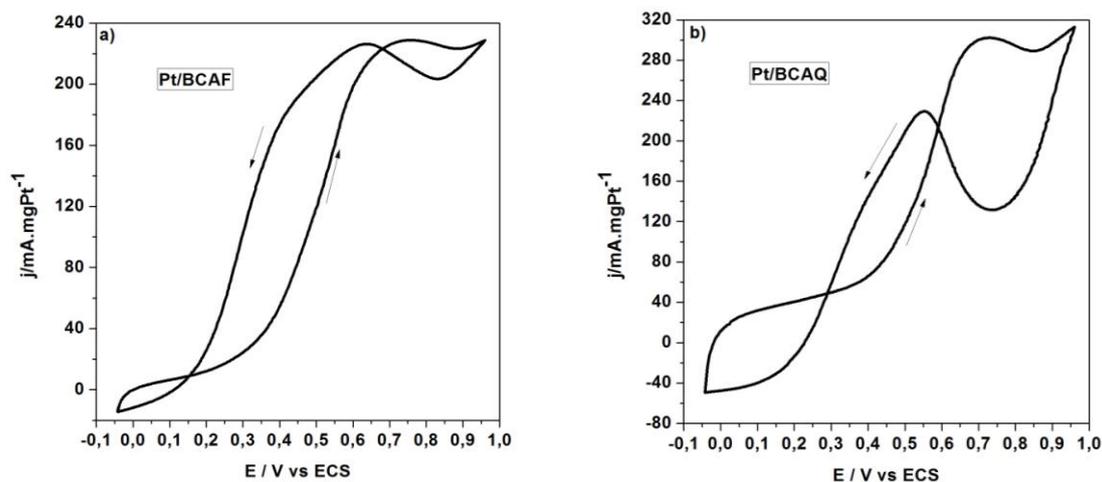


Figura 29. Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para os electrocatalisadores de Pt nos diferentes suportes: a) BCAF e b) BCAQ.

A partir dos ensaios de voltametria cíclica (Figura 28 e Figura 29) é possível observar dois picos de oxidação: um na varredura anódica (pico da ida) e outro na varredura catódica (pico da volta). Jiang et al [60] detectaram dois picos de oxidação na varredura anódica e um de oxidação na varredura catódica para PtSn/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Segundo os autores [123], o primeiro pico na varredura anódica está relacionado com a oxidação do etanol. Após o pico máximo, a corrente começa a decair, e esse efeito foi associado pelos autores, à formação de óxido de platina na superfície, diminuindo os sítios ativos para a oxidação do etanol. Com o aumento do potencial, observou-se novamente o aumento da corrente, gerando outro pico de oxidação anódica, decorrente, de acordo com esses mesmos autores, da oxidação do etanol sobre óxidos de platina em mais altos potenciais. Kim et al [99] encontraram dois picos de oxidação para catalisadores de PtSn/C em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, o pico da ida deve-se à oxidação do etanol e o pico da volta foi associado, por esses autores, à oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol. No presente trabalho, acredita-se que os picos observados sejam devido aos fenômenos descritos por Kim et al [99].

A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 28, é possível determinar os picos de densidade de corrente máxima desenvolvidos pelos electrocatalisadores ($i_{\text{máx}}$), bem como, o potencial associado aos mesmos ($E_{\text{máx}}$). Esses dados permitem a obtenção de informações sobre a atividade catalítica de catalisadores sintetizados. Outro parâmetro importante nesta avaliação é o potencial de início (E_{onset}), o potencial onde os

valores de densidade de corrente começam a aumentar. Todos esses dados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados obtidos nas caracterizações eletroquímicas.

Amostra	EASA ($\text{m}^2 \text{gPt}^{-1}$)	E_{onset} (V)	$i_{\text{máx}}$ (mA mgPt^{-1})	$E_{\text{máx}}$ (V)
Pt/Vulcan	57,61±10	0,25±0,01	118,62±0,56	0,78±0,01
Pt/VAF	240,40±15	0,24±0,07	158,90±2,00	0,77±0,003
Pt/VAQ	187,41±11	0,26±0,01	204,40±9,00	0,706±0,009
Pt/BCAF	155,03±12	0,22±0,02	230,74±2,69	0,754±0,007
Pt/BCAQ	420,52±19	0,25±0,006	300,44±1,78	0,741±0,018

Analisando os catalisadores suportados nos carvão Vulcan, a ativação promoveu um aumento na EASA dos eletrocatalisadores, embora a carga metálica tenha diminuído. Esta relação inversa entre a EASA e a carga metálica já foi reportada por Watt-Smith et al [124]. Este comportamento pode ser devido ao fato que, nos suportes de carvão Vulcan ativados, as partículas estão depositadas de forma que a área exposta é maior. A maior EASA explica o fato de que os suportados nos carvões Vulcan ativados tiveram maior $i_{\text{máx}}$ em relação ao suporte de carvão Vulcan sem ativação (Tabela 6) para a eletro-oxidação do etanol. Contudo, o comportamento, de maior EASA dando uma maior $i_{\text{máx}}$, não ocorre para o VAF e VAQ quando comparados aos biocarvões. Neste caso deve-se ter em conta que não existe uma relação linear entre EASA (determinada com a adsorção de H^+) com a $i_{\text{máx}}$ (relacionada com a eletro-oxidação do etanol), já que como foi demonstrado por Watt-Smith et al [124], o tipo de adsorvato influencia também no valor da EASA que se determina. Dito de outra forma, nem toda área ativa para a adsorção de H^+ será também para a adsorção e reação do etanol. Ainda mais em alguns casos, quando se tem uma área superficial específica do suporte alta (como é o caso dos biocarvões), a EASA determinada pode ter um componente importante vinculado a adsorção do H^+ na superfície do suporte. Isto determinaria uma maior valor de EASA que não estaria somente vinculada aos sítios ativos da Pt.

Para os catalisadores suportados nos biocarvões, os resultados também mostram que Pt/BCAQ, que apresenta a menor carga de Pt (Tabela 5), é o que apresenta a maior EASA em comparação à Pt/BCAF, que tem maior carga metálica e menor área

eletroquimicamente ativa [124]. Verifica-se que o eletrocatalisador Pt/BCAQ que apresentou a maior EASA também apresentou a maior densidade de corrente para a oxidação do etanol.

Comparando os dois tipos de suportes ativados, verifica-se que em ambos os casos a ativação química resultou em maior $i_{máx}$, podendo estar relacionado com a maior condutividade elétrica do suporte ativado quimicamente (temperatura máxima de ativação 900 °C). Como tem sido reportado, a maior temperatura máxima de preparação ou ativação de um material de carbono determina uma maior condutividade elétrica desse material [45]. Então, no caso dos suportes ativados quimicamente, devido a sua maior condutividade elétrica, o contato elétrico catalisador-suporte estaria sendo melhorada.

5.2.1.3 Conclusões parciais

Os resultados de carga metálica obtidos por TGA mostraram que o eletrocatalisador de Pt/Vulcan apresentou uma maior carga metálica em comparação com os outros eletrocatalisadores.

Nos resultados das análises de DRX, os eletrocatalisadores apresentaram os picos característicos da Pt cúbica de face centrada e valores de tamanhos de cristalito entre 3-7 nm. Com isso, o método de impregnação/redução, utilizando o etilenoglicol como agente redutor produz nanopartículas na faixa de tamanho desejável para aplicação em células a combustível.

A análise morfológica mostrou que os eletrocatalisadores obtidos são de tamanho nanométrico. Contudo, nos biocarvões as partículas de Pt são mais aglomeradas e depositadas em toda a superfície do suporte, quando comparadas com as partículas suportadas nos carvões Vulcan, onde a deposição de catalisador ficou concentrada em algumas regiões do suporte, devido ao maior tamanho de poro, alta ordenação microestrutural, alto teor de carbono e menor teor de grupos funcionais oxigenados nos carvões Vulcan.

Eletrocatalisadores suportados nos biocarvões apresentaram densidades de corrente maiores em relação aos eletrocatalisadores suportados nos carvões Vulcan. Com os resultados obtidos para eletrocatalisadores de Pt, pode-se dizer que os

biocarvões são adequados para aplicações como suportes de catalisadores para a eletro-oxidação do etanol, podendo substituir o uso do carvão Vulcan comercial.

5.2.2 Efeito do suporte e da ativação no desempenho dos eletrocatalisadores de PtSn

5.2.2.1 Análise estrutural e morfológica

Os eletrocatalisadores de PtSn suportados nos diferentes suportes foram analisados por espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) para avaliar as composições atômicas obtidas após a síntese. Os resultados estão apresentados na Tabela 7. Verifica-se que a composição determinada pela análise de RBS nos eletrocatalisadores foi similar à composição nominal.

Tabela 7. Razão atômica e teor de carga metálica dos eletrocatalisadores.

Amostra	Razão atômica nominal	Razão atômica por RBS	Carga metálica TGA (%)	Conteúdo de Pt no eletrocatalisador (%)
PtSn/Vulcan	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 80:20	44	38
PtSn/VAF	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 80:20	40	35
PtSn/VAQ	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 72:28	40	32
PtSn/BCAF	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 76:24	40	34
PtSn/BCAQ	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 81:19	44	38

A Figura 30 apresenta as curvas de TGA dos eletrocatalisadores de PtSn suportados nos diferentes materiais de carbono.

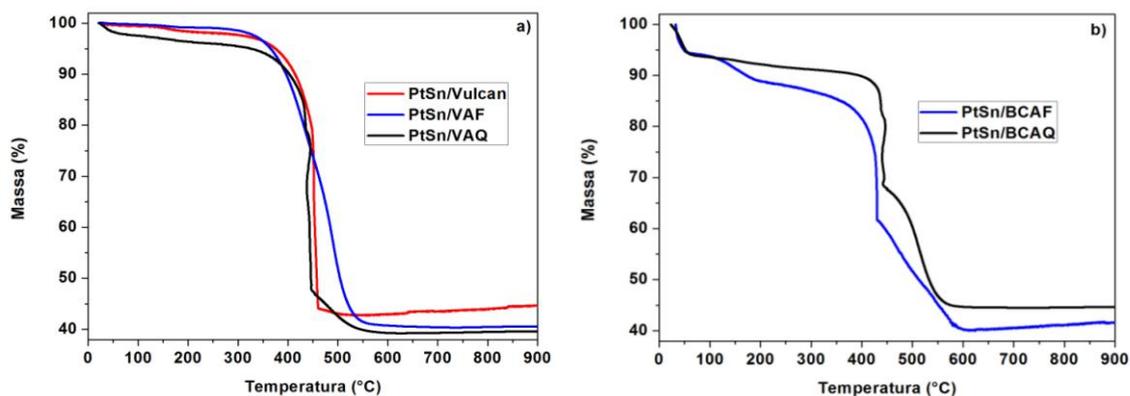


Figura 30. Análise termogravimétrica em atmosfera de ar dos eletrocatalisadores de PtSn: a) suportados em Vulcan, VAF e VAQ e b) suportados em BCAF e BCAQ.

Observa-se que para a PtSn suportada nos biocarvões a primeira perda de massa ocorre entre 25 °C e 100 °C, correspondente à evaporação da água. Nos catalisadores de PtSn, independente do suporte, é possível observar que a temperatura de autoignição do carvão começa antes do que para o suporte correspondente (Figura 19), em torno de 300 - 400 °C, enquanto que para os carvões Vulcan se mantêm estáveis até aproximadamente 600 °C e nos biocarvões a degradação ocorre entre ~425 °C para o BCAF e ~525 °C para o BCAQ.

Os eletrocatalisadores suportados nos biocarvões (Figura 30 b) e suportado no VAQ (Figura 30 a) apresentaram duas zonas de perdas de massa, essas perdas de massa também foram observadas para os eletrocatalisadores de Pt suportados nos biocarvões (Figura 21) e como já foi descrito anteriormente, a primeira zona de perda de massa pode estar relacionada com a reação homogênea da combustão dos voláteis e a segunda zona de perda de massa com a reação heterogênea do próprio sólido [113].

O teor de cargas metálicas foi estimado a 900 °C e usando a razão atômica obtida por RBS, estimou-se o conteúdo de platina presente nos eletrocatalisadores, listados na Tabela 7. Nas ligas PtSn a quantidade de metais suportados nos diferentes carvões ativados está de acordo com a carga metálica (40 wt%) utilizada na síntese dos mesmos. O maior teor de carga metálica das ligas PtSn em relação a Pt (Tabela 5) pode ser atribuído aos diferentes estados que o Sn foi incorporado à rede. Os resultados sugerem que o método de impregnação/redução, usando etilenoglicol como agente redutor, é um método adequado para obter partículas de PtSn. A formação de liga e as

fases existentes podem ser melhor avaliadas através dos resultados de difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X obtidos são apresentados na Figura 31.

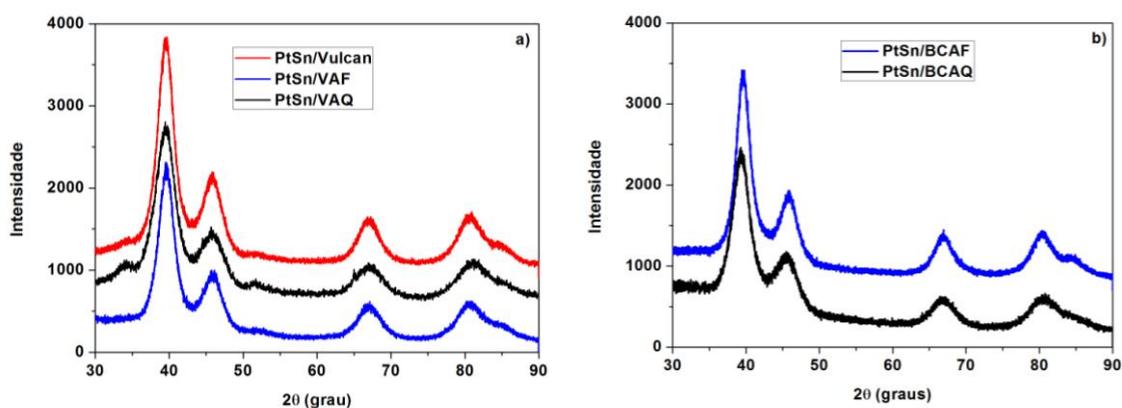


Figura 31. Difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores de PtSn nos suportes estudados: a) Vulcan, VAF e VAQ e b) BCAF e BCAQ.

A partir da análise de difração de raios-X (Figura 31), como já mencionado nos resultados de raios-X dos eletrocatalisadores de Pt, foram determinados os valores de ângulos 2θ dos picos máximos de difração. Os picos encontrados nos eletrocatalisadores binários são muito próximos aos picos da platina cristalina cúbica de face centrada (39° , 46° , 68° e 81°) [114, 125]. O pico em 87° , que também é observado nos eletrocatalisadores binários de PtSn corresponde aos picos da platina cúbica de face centrada [101,115].

Spinacé et al [126] reportaram, para catalisadores de PtSn/Vulcan e PtSnNi/Vulcan picos em torno de $2\theta = 34^\circ$ e 52° , que são consistentes com a fase cassiterita, SnO_2 e verificaram que não há picos de estanho ou níquel puros, indicando um bom grau de ligação entre Pt, Sn e Ni. Os eletrocatalisadores binários PtSn suportados nos carvões Vulcan apresentaram pequenos picos em torno de $2\theta 34^\circ$ e 52° , que são consistentes com a fase cassiterita, SnO_2 . Para as ligas suportadas nos biocarvões, esses picos não foram observados, mas a presença de óxidos amorfos de Sn não pode ser descartada.

Para uma melhor comparação das posições dos picos apresentados pelos eletrocatalisadores de PtSn, em relação ao eletrocatalisador de Pt nos suportes estudados, a Figura 32 apresenta um aumento da região do plano (2 2 0) dos eletrocatalisadores suportados nos carvões minerais.

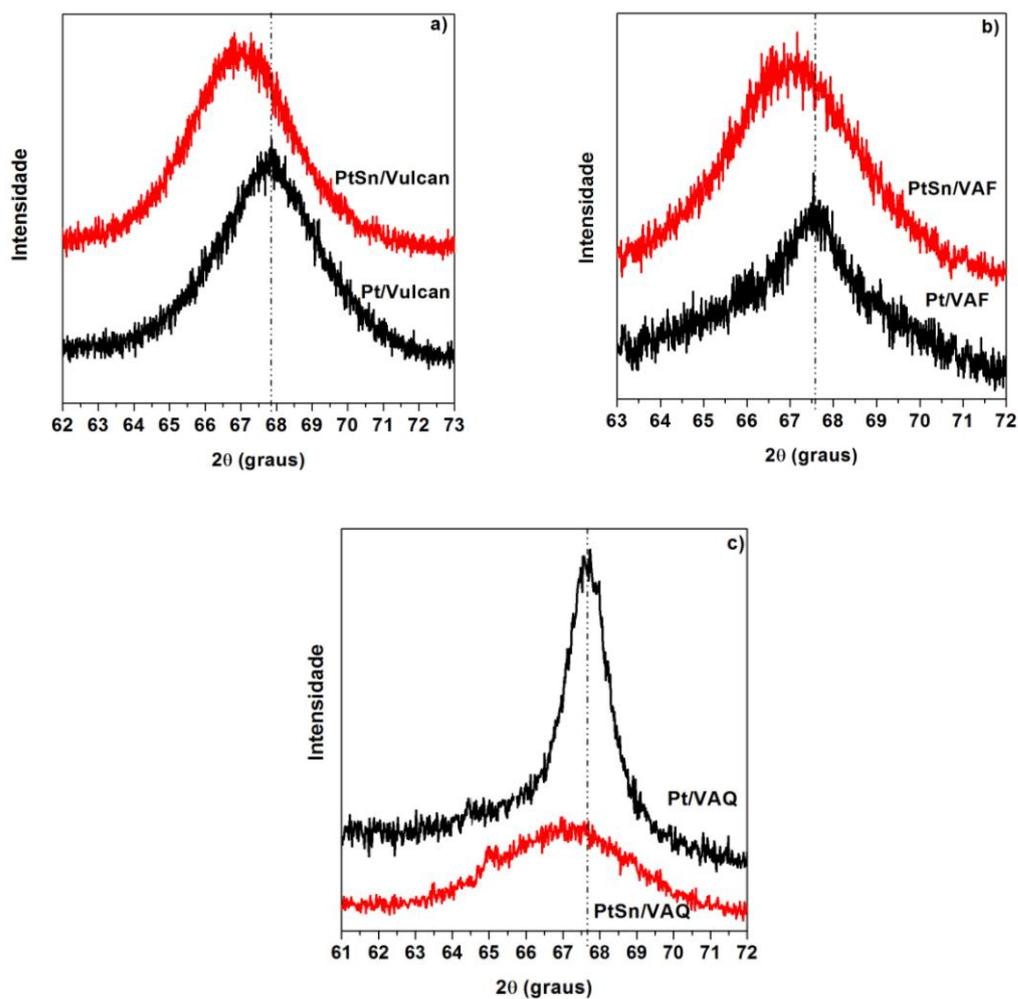


Figura 32. Ampliação da região do pico referente ao plano (2 2 0) dos eletrocatalisadores Pt e PtSn, separados por suporte, sendo a) eletrocatalisadores suportados em Vulcan, b) eletrocatalisadores suportados em VAF e c) eletrocatalisadores suportados em VAQ.

A ampliação da região do pico (2 2 0) dos eletrocatalisadores suportados nos carvões vegetais é apresentada na Figura 33.

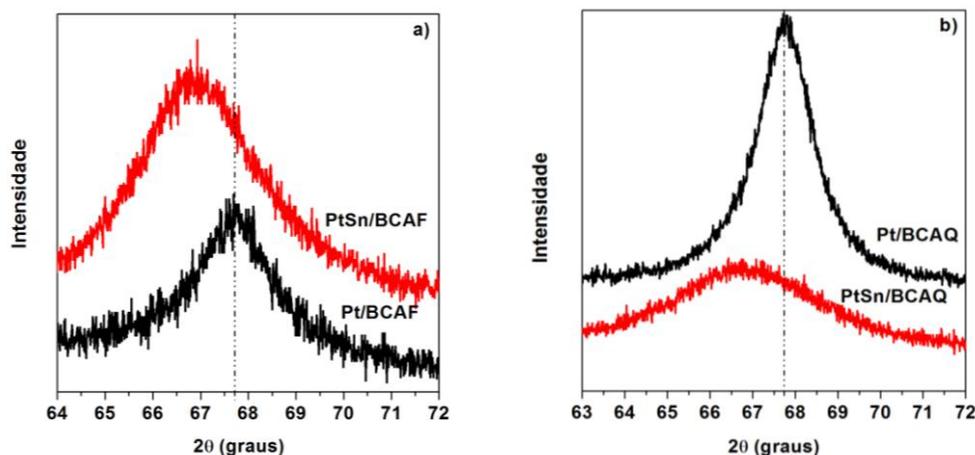


Figura 33. Ampliação da região do pico referente ao plano (1 1 1), separados por suporte, sendo a) eletrocatalisadores suportados em BCAF e b) eletrocatalisadores suportados em BCAQ.

É possível observar que todos os eletrocatalisadores de PtSn apresentaram um deslocamento em relação a Pt. Observa-se que a adição de Sn provoca o deslocamento dos picos para valores menores dos ângulos 2θ , comparativamente à platina pura. Resultados semelhantes já foram reportados pela literatura [99, 127] e o deslocamento dos picos de PtSn para ângulos menores, foi atribuído à formação de ligação entre a platina e o estanho. Isso indica que para os eletrocatalisadores de PtSn, indicados anteriormente, ocorreu a formação de uma liga PtSn e não somente a deposição desses elementos separadamente.

A partir das análises de DRX, também foram determinados os tamanhos de cristalitos dos eletrocatalisadores binários sintetizados. Uma estimativa do tamanho de cristalito no eixo c foi calculada pela equação de Scherrer, a partir da largura a meia altura do pico (2 2 0) [99], pela equação 18. Os valores calculados para o tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores são apresentados na Tabela 8.

Os valores de parâmetros de rede foram estimados a partir da equação 19. Para cada plano, foi determinado um valor de parâmetro de rede e o valor médio é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8. Valores obtidos por DRX.

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm) DRX
PtSn/Vulcan	3,96	3,03
PtSn/VAF	3,94	3,00
PtSn/VAQ	3,94	2,33
PtSn/BCAF	3,95	3,15
PtSn/BCAQ	3,93	4,16

Pela equação 19, vê-se que o parâmetro de rede é diretamente proporcional ao espaçamento interplanar. A equação 20 mostra que o espaçamento interplanar e o ângulo de difração são inversamente proporcionais para planos com mesmos índices de Miller $h k l$. Dessa forma, um deslocamento dos ângulos de Bragg, para valores menores, observado nos difratogramas, pode estar associado ao aumento dos valores de d_{hkl} e, conseqüentemente, do parâmetro de rede (a). Pode-se observar então, pela correlação das equações 19 e 20, que um deslocamento dos ângulos de Bragg para valores menores provoca então uma dilatação do retículo cristalino, enquanto que um deslocamento dos ângulos para valores maiores provoca uma contração do retículo cristalino. Comparando os eletrocatalisadores sintetizados, é possível observar que as ligas de PtSn apresentaram valores de parâmetro de rede médio, maiores em relação à platina pura, nos diferentes suportes, correspondendo à dilatação do retículo cristalino (Tabela 5).

Kim et al [99] relatam que uma dilatação do retículo cristalino pode facilitar a quebra da ligação C-C e contribuir para a oxidação do etanol, melhorando a atividade catalítica com relação à platina pura. Além disso, o estanho, por ser um elemento menos eletronegativo que a platina, quando ligado à mesma, pode transferir sua carga eletrônica, promovendo um enfraquecimento da ligação da platina com átomos de carbono. Isso poderia diminuir o envenenamento causado por espécies intermediárias adsorvidas na superfície do catalisador.

As ligas binárias obtidas apresentaram tamanhos de cristalito similares entre si e não foi observada uma diferença significativa dessa propriedade. De modo geral, quando o cocatalisador de Sn é adicionado a Pt ocorre uma diminuição do tamanho de cristalito independente do suporte utilizado.

As micrografias das amostras de PtSn suportadas nos diferentes carvões estão mostradas na Figura 34. Os eletrocatalisadores de PtSn apresentaram partículas com tamanhos médios de 3,2 nm para o Vulcan, 3,4 nm para VAF e VAQ.

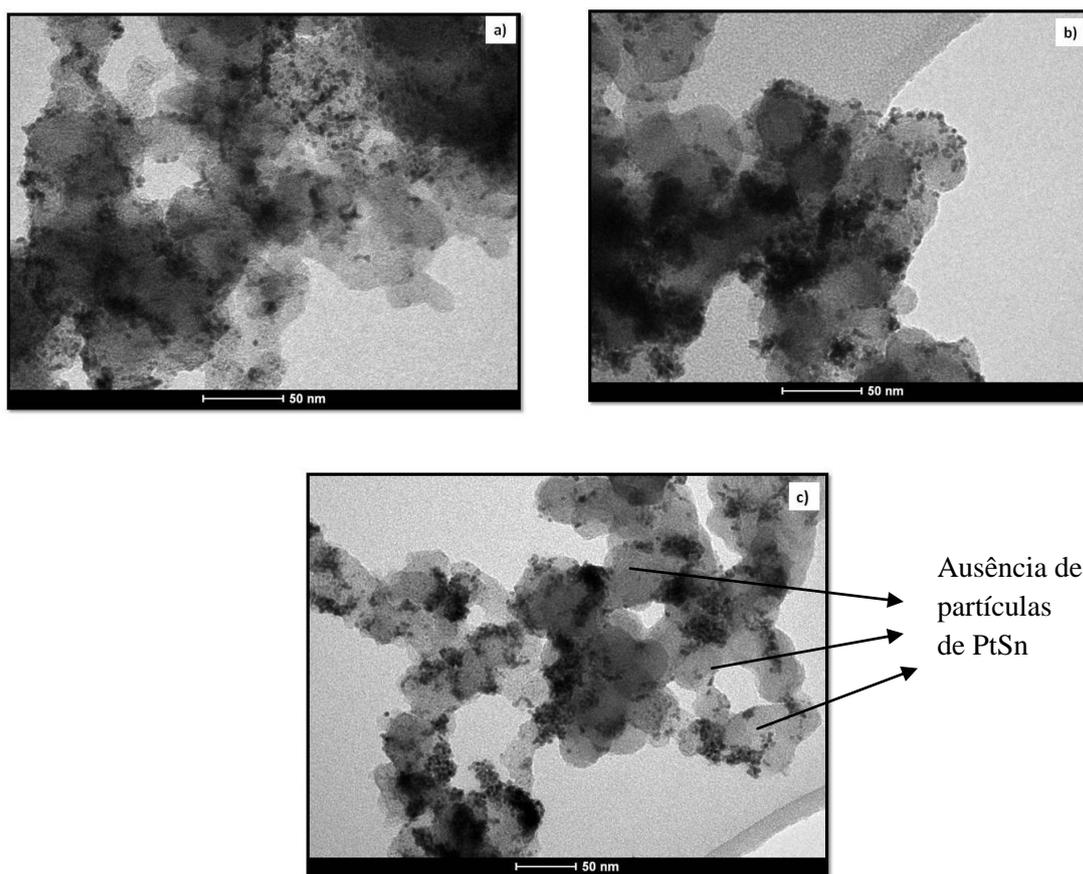


Figura 34. Micrografias eletrônicas de transmissão em escala de 50 nm dos eletrocatalisadores de PtSn nos suportes: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.

A Figura 35 apresenta as micrografias de MET representativas dos eletrocatalisadores de PtSn/BCAF e PtSn/BCAQ.

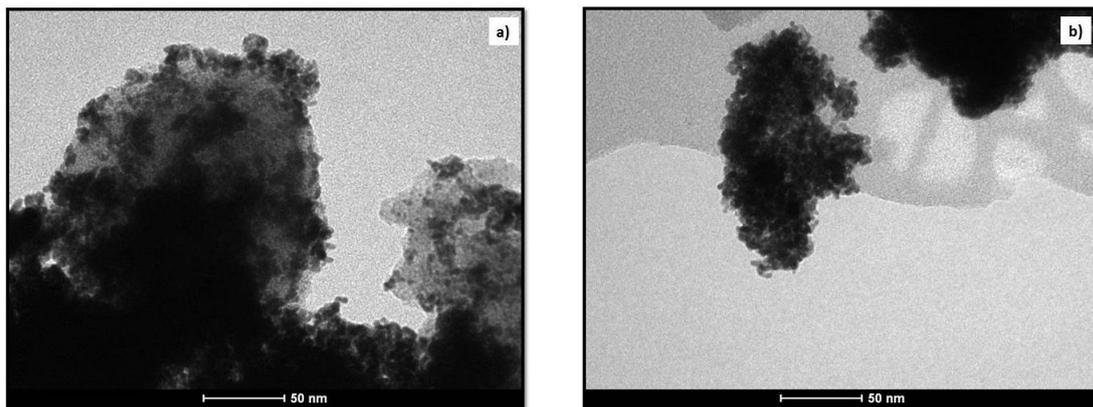


Figura 35. Micrografias eletrônicas de transmissão em escala de 50 nm dos electrocatalisadores de PtSn nos suportes: a) BCAF e b) BCAQ.

Os electrocatalisadores de PtSn suportados nos biocarvões apresentaram partículas com tamanhos médios de 2,5 nm para BCAF e 3,5 nm para BCAQ. Os tamanhos de partícula estão de acordo com os relatados para PtSn suportados em diferentes tipos de materiais de carbono [116, 117]. Observa-se nas imagens de MET (Figura 34 e Figura 35) que nos suportes de origem mineral (carvão Vulcan) é possível verificar em algumas regiões a ausência de partículas de PtSn depositada sobre a superfície de carbono (Figura 34 c), enquanto que nos biocarvões as partículas estão mais aglomeradas e depositadas em toda a superfície do suporte. Como já explicado anteriormente, para os electrocatalisadores de Pt, este fato pode estar relacionado pela diferença de área superficial, de tamanho de poro, microestrutura e química da superfície dos suportes.

Os biocarvões apresentam uma área microporosa, com isso, uma grande parte da sua área de superfície não é acessível aos reagentes durante a síntese dos catalisadores, principalmente para moléculas grandes como PtCl_6^{2-} (ânion do precursor de Pt e PtSn) [118]. Isso pode determinar uma superfície disponível inferior para a criação de locais de nucleação, promovendo uma grande deposição de partículas e aglomeração sobre a superfície dos biocarvões, fato que não ocorreu nos carvões Vulcan que apresentam as partículas localizadas em algumas regiões na superfície do suporte. Isso poderia aplicar-se também para os catalisadores de PtSn, sendo que a Pt é o principal componente da liga. Os biocarvões são mais propensos a textura microporosa e tendem a ser mais heterogêneos do que os negros de fumo (carvão Vulcan) [58]. Com os tratamentos térmicos, aplicados nas ativações dos carvões Vulcan, a ordenação alcançada é superior [57, 121] é possível afirmar que a nucleação das nanopartículas de catalisador, em um

local de preferência na superfície do suporte, é influenciada pela estrutura dos planos de carbono oferecidos pelo suporte. Para os biocarvões, o precursor do catalisador metálico é reduzido em toda a superfície do suporte com maior aglomeração, influenciado pela estrutura desordenada do suporte.

5.2.3.2 Análise eletroquímica dos eletrocatalisadores.

A EASA das ligas PtSn suportada nos diferentes carvões foi determinada, por voltametria cíclica em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na faixa de potencial de $-0,2$ até $0,8 \text{ V}$ versus ECS. As voltametrias da PtSn suportadas nos carvões Vulcan são apresentadas na Figura 36.

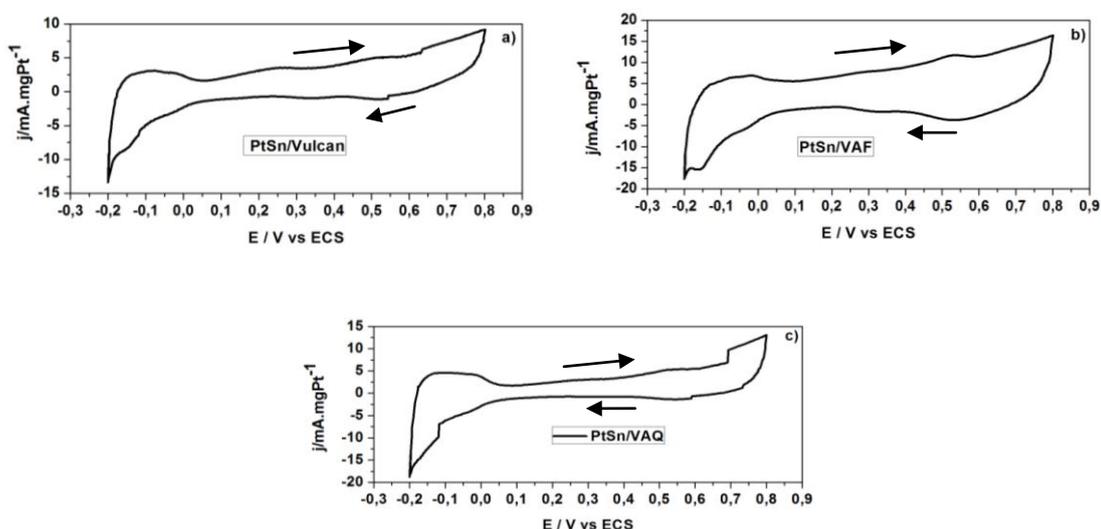


Figura 36. Curvas de voltametria cíclica obtidas em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 para os eletrocatalisadores de PtSn nos diferentes suportes: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.

Observa-se nos voltamogramas dos eletrocatalisadores de PtSn, nos diferentes suportes, o perfil característico da adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a Pt. Todos os catalisadores apresentaram o pico entre $-0,2 \text{ V}$ e $0,1 \text{ V vs ECS}$. O pico anódico entre $-0,2$ e $0,1 \text{ V}$ está menos definido do que para os eletrocatalisadores de Pt estudados anteriormente [101, 128].

Para as amostras de PtSn suportada nos biocarvões, também foram realizadas voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores e para os seus respectivos suportes. Estes voltamogramas são apresentados na Figura 37.

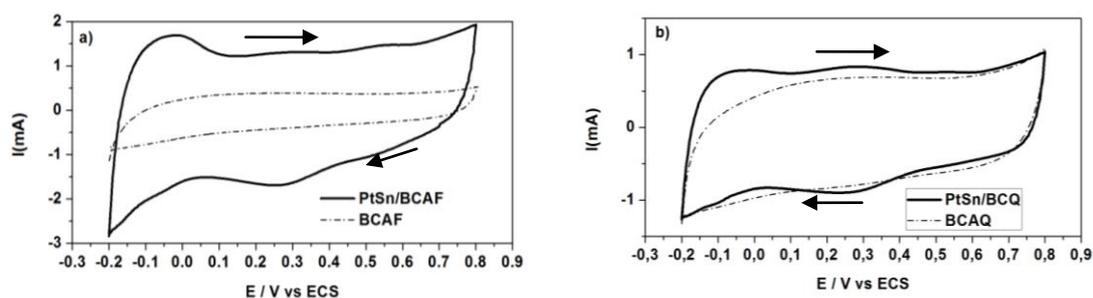


Figura 37. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de PtSn nos biocarvões e dos seus respectivos suportes: a) PtSn/BCAF e BCAF e b) PtSn/BCAQ e BCAQ.

Observa-se na Figura 37 que as curvas dos catalisadores de PtSn nos biocarvões também apresentam uma contribuição capacitiva do material de suporte. Por isso, no cálculo da EASA para estes catalisadores foi subtraída a contribuição capacitiva. As curvas dos eletrocatalisadores após subtração das curvas dos seus respectivos suportes estão mostradas na Figura 38.

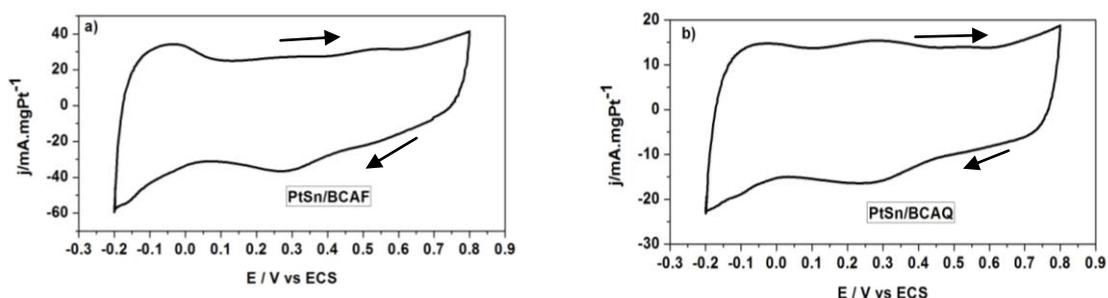


Figura 38. Voltamogramas cíclicos resultante da subtração em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores de PtSn nos biocarvões: a) PtSn/BCAF e b) PtSn/BCAQ.

A partir dos picos nos voltammogramas cíclicos dos eletrocatalisadores, entre $-0,2 \text{ V}$ e $0,1 \text{ V}$ vs ECS, foi possível calcular a área eletroquímica ativa (EASA). Os valores correspondentes estão expressos por unidade de massa de Pt e podem ser vistos na Tabela 9.

Os voltamogramas cíclicos, em solução aquosa de etanol e H_2SO_4 , das ligas PtSn nos diferentes suportes estão apresentados na Figura 39 e Figura 40.

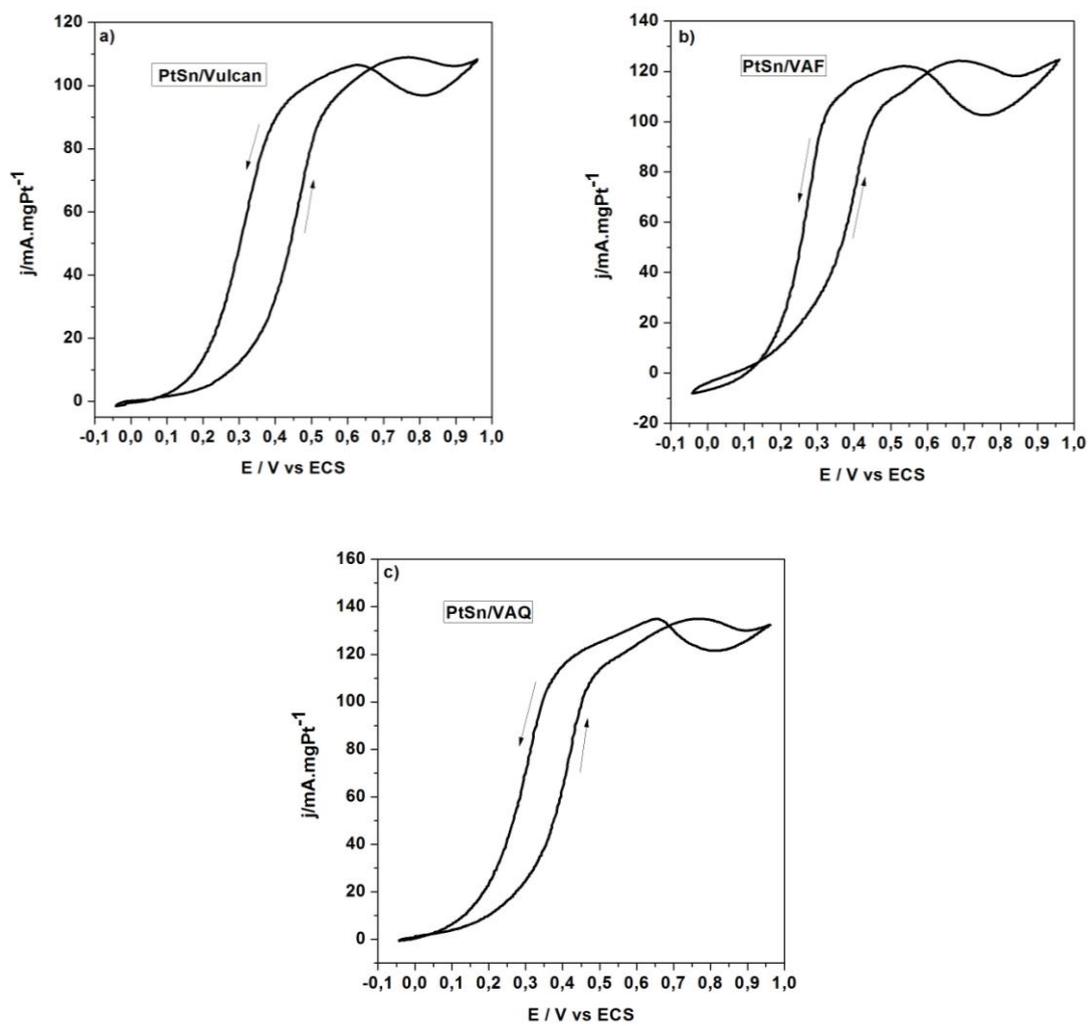


Figura 39. Voltamogramas cíclicos em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol para os eletrocatalisadores binários PtSn suportados nos diferentes carvões: a) Vulcan, b) VAF e c) VAQ.

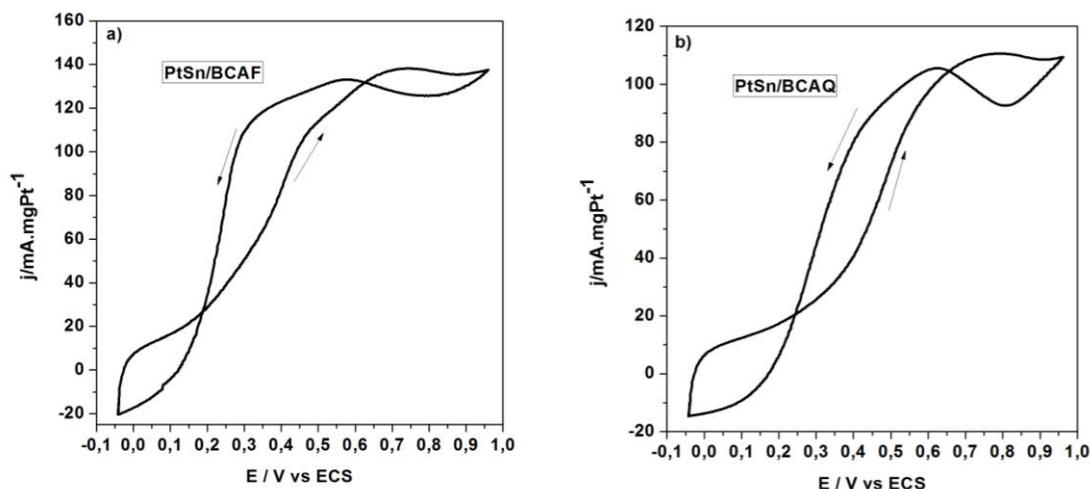


Figura 40. Voltamogramas cíclicos em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol dos electrocatalisadores binários PtSn suportados nos diferentes carvões: a) BCAF e b) BCAQ.

Os ensaios de voltametria cíclica (Figura 39 e Figura 40) mostraram dois picos de oxidação, um na varredura anódica (pico da ida) e outro na catódica (pico da volta). Como já foi mencionado anteriormente, acredita-se que os picos observados sejam devido aos fenômenos descritos por Kim et al [99]. Ou seja, o pico da ida foi atribuído à oxidação do etanol e o pico da volta foi associado à oxidação de produtos carbonáceos intermediários resultantes da oxidação incompleta do etanol.

Na Tabela 9 são apresentados os dados obtidos nas caracterizações eletroquímicas.

Tabela 9. Dados obtidos nas caracterizações eletroquímicas.

Amostra	EASA ($\text{m}^2 \text{ gPt}^{-1}$)	E_{onset} (V)	$i_{\text{máx}}$ (mA mgPt^{-1})	$E_{\text{máx}}$ (V)
PtSn/Vulcan	$35,60 \pm 3,30$	$0,26 \pm 0,02$	$109,21 \pm 2,17$	$0,74 \pm 0,01$
PtSn/VAF	$30,25 \pm 3,41$	$0,21 \pm 0,01$	$121,79 \pm 2,05$	$0,70 \pm 0,01$
PtSn/VAQ	$23,53 \pm 2,12$	$0,21 \pm 0,01$	$130,40 \pm 1,12$	$0,71 \pm 0,01$
PtSn/BCAF	$200,40 \pm 4,1$	$0,15 \pm 0,01$	$136,38 \pm 1,58$	$0,81 \pm 0,08$
PtSn/BCAQ	$100,23 \pm 3,62$	$0,20 \pm 0,01$	$110,21 \pm 0,48$	$0,78 \pm 0,01$

Observa-se na Tabela 9 que para os catalisadores suportados nos carvões Vulcan a EASA é muito parecida. A diferença para a Pt, onde a ativação do Vulcan promoveu um aumento da EASA, neste caso a ativação do carvão Vulcan não determinou um

aumento significativo da EASA. Este fato é consistente também com a $i_{m\acute{a}x}$ determinada para a oxidação do etanol, onde se observa pouca diferença entre os valores da $i_{m\acute{a}x}$ dos carvões Vulcan ativados e não ativado.

A EASA dos catalisadores suportados nos biocarvões é maior do que a EASA dos catalisadores suportados nos carvões Vulcan, porém os valores da $i_{m\acute{a}x}$ determinada estão na mesma faixa dos valores de $i_{m\acute{a}x}$ dos catalisadores suportados nos carvões Vulcan. Para explicar este fato deve-se considerar o já discutido para as amostras a base de Pt, onde se comentou a não linearidade entre a relação EASA (adsorção de H^+) e a $i_{m\acute{a}x}$ (eletro-oxidação do etanol). No caso dos biocarvões, a área superficial específica é alta e a EASA determinada pode ter um componente importante vinculado a adsorção do H^+ na superfície do suporte, determinando um maior valor de EASA que não estaria somente vinculada ao depósito de PtSn.

Comparando os resultados obtidos para os eletrocatalisadores de Pt e PtSn, observa-se que os eletrocatalisadores de Pt apresentaram melhores resultados eletroquímicos se considerarmos somente a densidade de corrente no pico da oxidação do etanol em relação aos eletrocatalisadores de PtSn. Sabe-se que a platina é o melhor catalisador para a reação de eletro-oxidação do etanol. Entretanto, esta é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies intermediárias, principalmente monóxido de carbono, provenientes da oxidação incompleta do etanol [2]. A intenção na adição de um co-catalisador (por exemplo, o Sn) à platina não é o aumento de sua atividade catalítica, e sim, a prevenção do seu envenenamento e a garantia de funcionamento da célula a combustível. Nesse trabalho, como foram feitas apenas 10 ciclos de cada amostra, não foi possível observar a formação suficiente de CO que é capaz de comprometer a atividade catalítica dos eletrocatalisadores de Pt nos diferentes suportes estudados. Portanto, os resultados eletroquímicos para os eletrocatalisadores a base de Pt servem como referência dos eletrocatalisadores a base de PtSn.

5.2.3.3 Caracterização espectroeletróquímica (ATR-FTIR in-situ) dos eletrocatalisadores

Sabendo-se que a intenção na adição do Sn à Pt não é o aumento de sua atividade catalítica, e sim, a prevenção do seu envenenamento e a garantia de

funcionamento da célula a combustível, foram estudados os mecanismos da reação de eletro-oxidação do etanol só para as ligas de PtSn suportadas no carvão Vulcan ativado (VAF e VAQ) e nos biocarvões (BCAF e BCAQ) por ATR-FTIR *in-situ*. Antes das medidas de FTIR *in-situ*, foram realizadas voltametrias lineares a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na faixa de potencial entre -0,2 a 1,0 V vs Ag/AgCl. A Figura 41 mostra os espectros de FTIR em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol coletados durante a reação de eletro-oxidação do etanol para os electrocatalisadores em função do potencial.

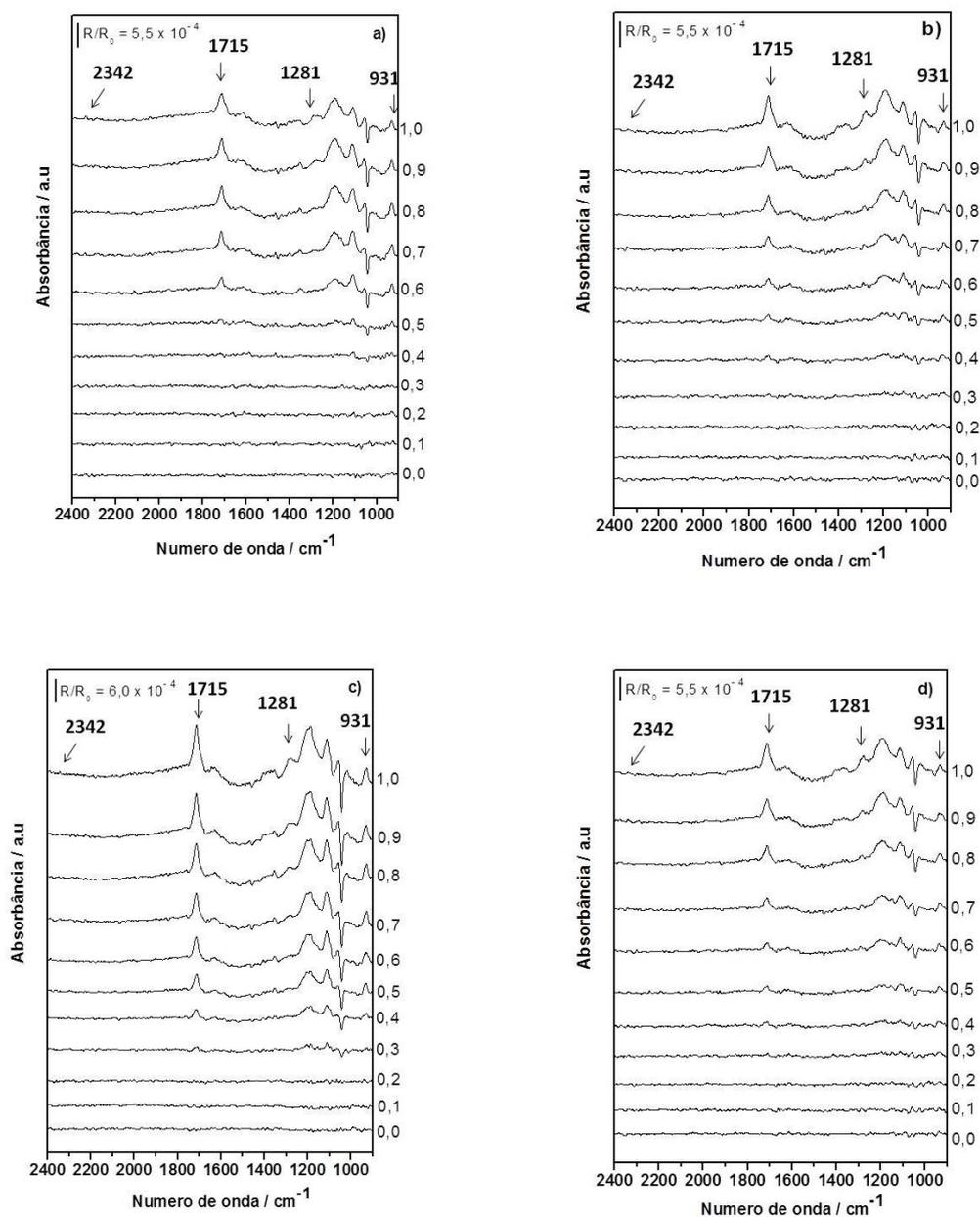


Figura 41. Espectros ATR-FTIR *in-situ* para diferentes potenciais (indicados no eixo y da direita) em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ etanol}$ para: a) VAF, b) VAQ, c) BCAF e d) BCAQ. O background foi obtido a um potencial de $0,15 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Observa-se na Figura 41 as bandas correspondentes ao estiramento C-OH do ácido acético (1281 cm^{-1}) [129], estiramento O-C-O da forma hidratada do acetaldeído (931 cm^{-1}) [130, 131] e estiramento assimétrico O-C-O do CO_2 (2342 cm^{-1}) [132]. Outros picos espectrais podem ser observados em $1715, 1200$ e $1041 \sim \text{cm}^{-1}$. Estes picos podem ser atribuídos ao estiramento C=O do grupo carbonilo do ácido acético e acetaldeído, ao bisulfato do ácido sulfúrico [133] e a vibração de estiramento do C-O do

etanol [134], respectivamente. Levando-se em consideração o que representa esses picos, pode-se analisar os possíveis mecanismos da eletro-oxidação do etanol para os diferentes eletrocatalisadores, com base no aparecimento ou desaparecimento de picos nos espectros de FTIR.

Em termos gerais, considerando que para todas as amostras se observa um pico positivo em 1283 cm^{-1} , associado com a formação do ácido acético, pode-se afirmar que em maior ou menor grau, a eletro-oxidação do etanol em todos os eletrocatalisadores de PtSn estudados ocorre através da rota que conduz a formação de ácido acético como um produto final, com quatro elétrons produzidos por molécula de etanol oxidado [9, 135]. Esta rota tem sido proposta e confirmada para ligas de PtSn suportadas em diferentes materiais como pode ser vista na Figura 4 rota 2 [8, 99, 85, 87, 133]. Além do pico relacionado com a formação de ácido acético, observa-se para todas as amostras um pico positivo em 931 cm^{-1} correspondendo a formação de acetaldeído. Portanto, além de ácido acético, a eletro-oxidação do etanol nos eletrocatalisadores estudados ocorre através da formação de acetaldeído como um produto intermediário e/ ou final da reação, produzido com dois elétrons por molécula de etanol oxidada [132, 133].

O potencial em que se começa a visualizar a presença de acetaldeído e ácido acético varia de acordo com o electrocatalisador utilizado. Nos eletrocatalisadores suportados nos biocarvões, a presença de acetaldeído começa a ser observado no potencial entre $0,2\text{ V vs Ag/AgCl}$ para PtSn/BCAF e $0,4\text{ V vs Ag/AgCl}$ para PtSn/BCAQ, enquanto que para os catalisadores de PtSn suportados em carvões Vulcan o aparecimento acontece em $0,5\text{ V vs Ag/AgCl}$. Estando de acordo com o E_{onset} observado na Figura 42. Para todas as amostras, a banda do ácido acético começa a aparecer em potenciais de $0,6\text{ V vs Ag/AgCl}$.

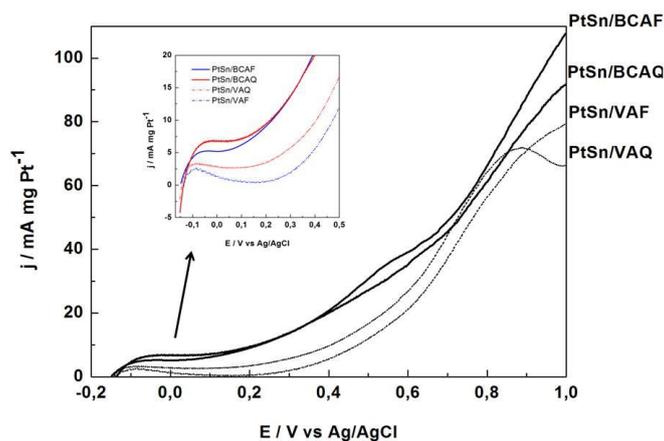


Figura 42. Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSn nos diferentes suportes ativados.

Por outro lado, o pico por volta de 2342 cm^{-1} (associado com a presença de CO_2) se visualiza apenas em potenciais altos 1,0 V. Isto está de acordo com a inibição da produção de CO_2 causada pelo Sn [99]. Pode-se concluir que para todos os eletrocatalisadores estudados por FTIR *in-situ*, a rota preferencial na eletro-oxidação do etanol é a que conduz a formação de acetaldeído e ácido acético. Portanto, para os suportes estudados, o tipo de carvão ou ativação realizada não influencia sobre o mecanismo de eletro-oxidação do etanol.

5.2.3.4 Conclusões parciais

Os eletrocatalisadores de PtSn nos diferentes suportes apresentaram carga metálica similares e a quantidade de metais suportados nos diferentes carvões ativados está de acordo com a carga metálica (40 wt%) utilizada na síntese dos mesmos. A composição das ligas obtidas por RBS é praticamente a mesma da composição nominal calculada para cada amostra.

A partir das análises de difração de raios-X, pode-se concluir que ocorreu formação de liga. Os eletrocatalisadores de PtSn apresentaram valores de parâmetro de rede médio maiores (dilatação do retículo cristalino) em relação à platina pura nos diferentes suportes. Os resultados sugerem que o método de impregnação/redução, usando etilenoglicol como agente redutor, é um método adequado para obter partículas de PtSn.

A análise morfológica mostrou que os eletrocatalisadores obtidos são de tamanho nanométrico. Nos biocarvões, as partículas estão mais aglomeradas e depositadas em toda a superfície do suporte quando comparadas com as partículas suportadas nos carvões Vulcan, e isso pode afetar diretamente alguns parâmetros da atividade catalítica vinculada à oxidação do etanol, mas não no seu mecanismo de reação.

Considerando todos os resultados eletroquímicos analisados pode-se concluir que:

- os catalisadores de PtSn suportados sobre os biocarvões tem uma performance electrocatalítica ($i_{máx}$ para a eletro-oxidação do etanol) comparável ou até maior ao catalisador de Pt suportado sobre o carvão Vulcan comercial.

- com base nos resultados obtidos para eletro-oxidação do etanol, os catalisadores suportados nos suportes com ativação química apresentaram os melhores resultados, com exceção do catalisador PtSn suportado no biocarvão ativado fisicamente. Nos casos dos eletrocatalisadores de PtSn, o melhor resultado foi para o catalisadores PtSn suportado no biocarvão ativado fisicamente, pois apresentou a maior densidade de corrente.

Através dos estudos de ATR-FTIR *in-situ* determinou-se que a eletro-oxidação do etanol, nos eletrocatalisadores à base de PtSn suportados nos carvões ativados (Vulcan e biocarvão), ocorre principalmente através da produção de ácido acético e acetaldeído, independente do suporte utilizado.

6. CONCLUSÕES

Os biocarvões apresentaram áreas superficiais maiores e tamanhos de poros menores do que o carvão Vulcan, independente do tratamento. Após as ativações, o carvão Vulcan XC72 não sofreu mudanças significativas quanto à textura, porosidade e composição.

Os resultados de RBS mostraram que ocorreu uma pequena diferença entre os valores da composição nominal (composição calculada para a síntese) e os valores da composição determinada por RBS dos eletrocatalisadores binários. Os resultados de carga metálica obtidos por TGA mostrou que os eletrocatalisadores de PtSn nos diferentes suportes apresentaram carga metálica similares e a quantidade de metais suportados nos diferentes carvões ativados está de acordo com a carga metálica (40 wt%) utilizada na síntese dos mesmos. Nos resultados das análises de DRX, os eletrocatalisadores apresentaram os picos característicos da Pt cúbica de face centrada. Os valores de parâmetros de rede indicaram que para os eletrocatalisadores binários houve a formação de ligas e não somente a deposição desses elementos separadamente, pois as ligas apresentaram ângulos diferentes.

A análise morfológica mostrou que os eletrocatalisadores obtidos são de tamanho nanométrico. Contudo, nos biocarvões as partículas estão mais aglomeradas e depositadas em toda a superfície do suporte quando comparadas com as partículas suportadas nos carvões Vulcan, e isso pode afetar diretamente alguns parâmetros da atividade catalítica vinculada à oxidação do etanol,

Para eletro-oxidação do etanol os catalisadores suportados nos suportes com ativação química apresentaram os melhores resultados, com exceção do catalisador PtSn suportado no biocarvão ativado fisicamente. Nos casos dos eletrocatalisadores de PtSn, o melhor resultado foi para o catalisadores PtSn suportado no biocarvão ativado fisicamente, pois apresentou a maior densidade de corrente. Pode-se dizer que os biocarvões são adequados para aplicações como suportes de catalisadores para a eletrooxidação do etanol, podendo substituir o uso de suportes minerais.

Através dos estudos de ATR-FTIR *in situ* determinou-se que a eletro-oxidação do etanol nos eletrocatalisadores a base de PtSn suportados nos carvões ativados (Vulcan e biocarvão), ocorre principalmente através da produção de acetaldeído e ácido

acético. Portanto, para os suportes estudados, o tipo de carvão ou ativação realizada não influencia sobre o mecanismo de eletro-oxidação do etanol.

7. Sugestões para trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Síntese de catalisadores isentos de Pt suportados em carvões ativados para a oxidação do etanol em meio básico.
- Estudo dos mecanismos da reação de eletro-oxidação do etanol em meio básico dos eletrocatalisadores isentos de Pt.

8. Trabalhos Publicados

Artigo completo publicado em periódico

SILVA, E. L.; ORTEGA VEGA, M. R.; CORREA, P. S.; CUÑA, A.; TANCREDI, N.; MALFATTI, C. F. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 14760-14767, 2014.

Artigo completo aceito para publicação em periódico

A. Cuña, E. L. da Silva, M. R. Ortega, C. Radtke, N. Tancredi, S. C. Amico and C. Malfatti. Biocarbons for energy conversion and storage: DEFC_s and Supercapacitors applications. **The Renewable Energy & Power Quality Journal (RE&PQJ)**, 2016.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

SILVA, E. L.; CORREA, P. S.; CUÑA, A.; TANCREDI, N.; AMICO, S. C.; MALFATTI, C. F. Desempenho de catalisadores de Pt e PtSn suportados em biocarvão. In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado. 17 CBCat VII MercoCat, 2013.

ORTEGA VEGA, M. R.; SILVA, E. L.; CUÑA, A.; BUSSI, J.; TANCREDI, N.; MALFATTI, C. F. Catalizadores a Base de Pt Soportados en Biocarbones para Electrooxidación de Etanol. In: Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía 2014, 2014, Punta del Este. Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía, 2014.

Artigo completo submetido para publicação em periódico

SILVA, E. L.; CUÑA, A.; ORTEGA VEGA, M. R.; RADTKE, C.; MACHADO, G.; TANCREDI, N.; MALFATTI, C. F. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: ethanol electro-oxidation performance and FTIR *in situ* studies. **Applied Catalysis B: Environmental**. – Artigo submetido no dia 01/12/21015 e está sendo corrigido segundo os comentários dos revisores.

9. REFERÊNCIAS

- [1] JIANG, L. et al. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 665-670, 2004.
- [2] ANTOLINI, Ermete. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p.1-12, 2007.
- [3] VAN DER LEE, M. K. et al. Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 13573–13582, 2005.
- [4] LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 95–110, 2006.
- [5] CARMO, M.; LINARDI, M.; POCO, J. G. R. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 132-138, 2009.
- [6] SILVA, E. L. et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 14760-14767, 2014.
- [7] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance e Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 392-396, 2014.
- [8] DE SOUZA, R. F. B. et al. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 5356-5366, 2012.
- [9] FIGUEIREDO, M. C. et al. Tailoring properties of platinum supported catalysts by irreversible adsorbed adatoms toward ethanol oxidation for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140– 141, p. 378– 385, 2013.
- [10] HAILE, Sossina M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981–6000, 2003.

-
- [11] BOUDGHENE STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 295–304, 2002.
- [12] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2430-2440, 2009.
- [13] EG&G Technical Services. Parsons Inc. **Fuel Cell Handbook**. Seventh Edition. Morgantown, WV: U.S: Department of Energy; 2004.
- [14] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2nd ed, Wiley & Sons, Inglaterra, 2003.
- [15] ASLAM, N. M. et al. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 33-39, 2012.
- [16] HUA, H. et al. Pt nanoparticles supported on submicrometer-sized TiO₂ spheres for effective methanol and ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 130-136, 2013.
- [17] SEWERYN, J.; LEWERA, A. High selectivity of ethanol electrooxidation to carbon dioxide on platinum nanoparticles in low temperature polymer electrolyte membrane direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 129-134, 2014.
- [18] SCIBIOH, M.A. et al. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 773–82, 2008.
- [19] 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.
- [20] GUPTA, S. S.; DATTA, J. An investigation into the electro-oxidation of ethanol and 2-propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFCs). **Journal of Chemical Sciences**, v. 117, p. 337–44, 2005.

-
- [21] CHU, Y. H.; SHUL, Y. G. Combinatorial investigation of Pt–Ru–Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11261-11270, 2010.
- [22] HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915–4935, 2008.
- [23] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C, HAHN, F.; BELGSIR, E. M., LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81-89, 2004.
- [24] Cadernos de Energia EPE:Perspectivas para o Etanol no Brasil, 2008. Disponível em:<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Estudos28/Cadernos%20de%20Energia%20-%20Perspectiva%20para%20o%20etanol%20no%20Brasil.pdf>. Acessado em agosto 2015.
- [25] Tudo sobre: Safra 2014/2015 (etanol e cana-de-açúcar). Disponível em <http://www.novacana.com/tag/185-safra-2014-2015/>. Acessado em 2015.
- [26] ANDREADIS, G.; TSIKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 7497-7508, 2006.
- [27] SONG, S.; TSIKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 187-193, 2006.
- [28] LIU, H. et al. Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 93, p. 25-31, 2013.
- [29] MERYEMOGLU, B. Influence of particle size of support on reforming activity and selectivity of activated carbon supported platinum catalyst in APR. **Fuel**, v. 134, p. 354-357, 2014.

-
- [30] SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. **Journal of Power Sources**, v. 208, p. 96-119, 2012.
- [31] AN, N. et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 1-6, 2013.
- [32] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Solid State Ion**, v. 180, p. 746-763, 2009.
- [33] ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4889-4899, 2009.
- [34] CHEN, S. et al. Reduction–adsorption behavior of platinum ions on activated carbon fibers. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9572-9581, 2007.
- [35] MATATOV-MEYTAL, Y.; SHEINTUCH, M. Catalytic fibers and cloths. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, p. 1-16, 2002.
- [36] OMBAKA, L. M.; NDUNGU, P.; NYAMORI, V. O. Usage of carbon nanotubes as platinum and nickel catalyst support in dehydrogenation reactions. **Catalysis Today**, v. 217, p. 65-75, 2013.
- [37] SOIN, N. et al. Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 1051-1057, 2011.
- [38] GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. **Nano Letters**, v. 7, p. 3499-3503, 2007.
- [39] CHEN, W. et al. The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 180, p. 199-204, 2008.
- [40] AMAYA, A. et al. Activated carbon briquettes from biomass materials. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1635-1641, 2007.
- [41] AMAYA, A. et al. Activated carbon pellets from eucalyptus char and tar TG studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 987-991, 2007.

-
- [42] SAVOVA, D. et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. **Biomass Bioenergy**, v. 21, p. 133-142, 2001.
- [43] TANCREDI, N. et al. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. **Fuel**, v. 75, p. 1701-1706, 1996.
- [44] CUÑA, A. et al. Influence of wood anisotropy on the Electrical and Electrochemical Performance of Biocarbon Monoliths as Supercapacitor Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, p. A1806-A1811, 2014.
- [45] CUÑA, A. et al. *E. grandis* as a biocarbons precursor for supercapacitor electrode application. **Waste and Biomass Valorization**, v: 5, p. 305-313, 2014.
- [46] BORTOLIN, T. A. et al. Estimativa da geração de resíduos florestais no Brasil. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012.
- [47] DUBEY, S. P.; GOPAL, K. Removal of chromium (VI) from contaminated drinking water by ecofriendly adsorbent: equilibrium, isotherm and kinetic study. **Water Science & Technology**, v. 9, p. 671-679, 2009.
- [48] LINARES-SOLANO, A. et al. Carbon activation by alkaline hydroxides – Preparation and reactions, porosity and performance. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 30, p. 1-62, 2010.
- [49] ANTOLINI, Ermete. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 1-24, 2009.
- [50] BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F. Active carbons. New York: M. Dekker; 1988.
- [51] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Chapter 2 - Activated Carbon (Origins). In: Marsh H, Rodríguez-Reinoso F, editors. Act. Carbon, Oxford: Elsevier Science Ltd; 2006, p. 13–86.
- [52] LOZANO-CASTELLÓ, D. et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. **Carbon**, v. 39, p. 741-749, 2001.

-
- [53] TAKASU, Y. et al. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt/Ru particles as catalysts for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3861-3868, 2003.
- [54] CORDERO, T. et al. Influence of Surface Composition and Pore Structure on Cr(III) Adsorption onto Activated Carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 6042-6048, 2002.
- [55] AUER, E. et al. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, p. 259-271, 1998.
- [56] PARK, K-W. et al. Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 939-944, 2004.
- [57] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, p. 159-175, 1998.
- [58] STOECKLI, H. F. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. **Carbon**, v. 28, 1-6, 1990.
- [59] BOCK, C.; HALVORSEN, H.; McDOUGALL, B.; Catalyst Synthesis Techniques Capítulo 9; pg 447 – 485. In: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications; Ed.: JiuJun Zhang; Springer, 2008.
- [60] JIANG, L. et al. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, p. 15-19, 2006.
- [61] ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalysts on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, p.1511 – 1518, 2009.
- [62] JIANG, L. et al. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 377–389, 2007.
- [63] RIBEIRO, J. et al. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6997–7006, 2007.

-
- [64] STAMENKOVIC, V. R. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. **Nature Materials**, v. 6, p. 241-247, 2007.
- [65] HOGARTH, M. P.; HARDS, G. A. Direct Methanol Fuel Cells. **Platinum Metals Review**, v. 40, p. 150-159, 1996.
- [66] SINÉ, G.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Boron-doped diamond (BDD)-supported Pt/Sn nanoparticles synthesized in microemulsion systems as electrocatalysts of ethanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 595, p. 115-124, 2006.
- [67] GOEL, J.; BASU, S. Effect of support materials on the performance of direct ethanol fuel cell anode catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 15956-15966, 2014.
- [68] MEENAKSHI, S. et al. Spillover effect induced Pt-TiO₂/C as ethanol tolerant oxygen reduction reaction catalyst for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 135, p. 52-59.
- [69] YUAN, L. et al. Facile synthesis of silver nanoparticles supported on three dimensional graphene oxide/carbon black composite and its application for oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 135, p. 168-174, 2014.
- [70] NAKAGAWA, N. et al. Improved reaction kinetics and selectivity by the TiO₂-embedded carbon nanofiber support for electro-oxidation of ethanol on PtRu nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 330-336, 2014.
- [71] WU, H.; WEXLER, D.; LIU, H. Pt-Ni/C catalysts using different carbon supports for the cathode of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 845-849, 2012.
- [72] CUI, Q. et al. Based on a new support for synthesis of highly efficient palladium/hydroxyapatite catalyst for ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 31-36, 2014.
- [73] CAI, J. Enhanced activity of Pt nanoparticle catalysts supported on manganese oxide-carbon nanotubes for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 798-807, 2014.

[74] DE SOUZA, R. F. B. et al. New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR, **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 5356-5366, 2012.

[75] IWASITA, T. et al. A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, p. 1073-1079, 1989.

[76] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum; **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.

[77] PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 527–529, 2011.

[78] DE SOUZA, R.F.B. et al. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “*in-situ*” studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p.11519, 2011.

[79] CHEN, Y.X. et al. Application of in-situ Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Understanding of Complex Reaction Mechanism and Kinetics: Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode at Elevated Temperatures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 9534, 2006.

[80] SATO, T. et al. Adsorption/oxidation of CO on highly dispersed Pt catalyst studied by combined electrochemical and ATR-FTIRAS methods: Part 1. ATR-FTIRAS spectra of CO adsorbed on highly dispersed Pt catalyst on carbon black and carbon unsupported Pt black. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1265, 2007.

[81] HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; MCKINNON, A. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR — the tool of choice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 91, 2001.

[82]FRINGELI, U.P., in: L. John (Ed.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, Oxford, p. 94, 1999.

-
- [83] ASSUMPCÃO, M.H.M.T. et al. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v. 49, p. 2842, 2011.
- [84] HITMI, H. et al. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 407-415, 1994.
- [85] SILVA, J. C. M. et al. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways; **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 141– 147, 2011.
- [86] LÉGER, J.-M. et al. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5118-5125, 2005.
- [87] FIGUEIREDO, M. C. et al. Tailoring properties of platinum supported catalysts by irreversible adsorbed adatoms toward ethanol oxidation for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 378-385, 2013.
- [88] RUFFORD, T. E. et al. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 912-918, 2010.
- [89] SHEN, W.; LI, Z.; LIU, Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, p. 27-40, 2008.
- [90] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.
- [91] PARRA, J. B. et al. Characterization of activated carbons by BET equation, -an alternative approach. **Adsorption Science Technology**, v. 12, p. 51, 1995.
- [92] STOECKLI, F. Porosity in Carbons: Characterization and Applications (Ed. J.W Patrick), Edward Arnold, Londres, 1995.
- [93] STOECKLI, F.; CENTENO, T. A. Optimization of the characterization of porous carbons for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 1, p. 6865, 2013.

[94] Flash 2000 Elemental Analyzer. Fourth Edition. Cambridge: Thermo Fisher Scientific, 2010, 217 p.

[95] D28 Committee. Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. ASTM International; 2011.

[96] Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.; 2004.

[97] ZHOU, Z. H. et al. Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. **Chemical Communications**, v. 3, p. 394-395, 2003.

[98] Goldstein J., Newbury D., Echlin P., Joy D., Lyman C., Lifshin E., Sawyer L., Michael J.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (3 ed), Springer, Amsterdam, 2003.

[99] KIM, J. H. et al. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 89-102, 2008.

[100] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. LTC; 2002.

[101] CARMO, M. et al. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 860-866, 2007.

[102] DOS SANTOS, V. P; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-desadsorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e pt(110). **Química Nova**, v. 24, p. 856-863, 2001.

[103] ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, B. A.; The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 43, p. 9, 1973.

-
- [104] CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L.; Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 135, p.159-166, 1982.
- [105] WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHART, P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v, 261, p. 375, 1989.
- [106] Gembus A. Electrochemistry. Bruker Optics Sales Meeting 2012, Pforzheim, Germany.
- [107] RAGHUVVEER, V.; MANTHIRAM, A. Mesoporous Carbon with Larger Pore Diameter as an Electrocatalyst Support for Methanol Oxidation. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, p. A336, 2004.
- [108] LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267-275, 2003.
- [109] BINIAK, S. et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, p. 1799–1810, 1997.
- [110] MANI, B. Dehydration of Chemically and Electrochemically Impregnated (CI and EI) Nickel Hydroxide Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, p. 800, 1988.
- [111] JIANG, L. et al. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 665-670, 2004.
- [112] SELLIN, R.; CLACENS, J-M.; COUTANCEAU, C. A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system. **Carbon**, v. 48, p. 2244-2254, 2010.
- [113] CUÑA, A. et al. Thermal analysis of the combustion of charcoals from *Eucalyptus dunnii* obtained at different pyrolysis temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, p. 1051-1054, 2010.

-
- [114] ZHOU, W. et al. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273-285, 2003.
- [115] CHATTERJEE, M. et al. Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 7299-7304, 2009.
- [116] SILVA, J. C. M. et al. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 141-147, 2011.
- [117] LÉGER, J.-M. et al. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5118-5125, 2005.
- [118] Philippe Serp, Bruno Machado. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. Royal Social of Chemistry, Londres, 2015.
- [119] MARSH, P. A. et al. Quantitative micrography of carbon black microstructure. **Carbon**, v. 9, p. 797-805, 1971.
- [120] CALVILLO, L. et al. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 19-27, 2013.
- [121] ROMAN-MARTINEZ, M. C. et al. Metal Support Interaction in Pt/C Catalysts. Influence of the support surface chemistry. **Carbon**, v. 33, p. 3-12, 1995.
- [122] INAGAKI, M.; KONNO, H.; TANAIKE O. Review Carbon materials for electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 7880-7903, 2010.
- [123] JIANG, L. et al. Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5384-5389, 2005.
- [124] WATT-SMITH, M. J. et al. Determination of the electrochemically active surface area of Pt/C PEMfuel cell electrodes using different adsorbates. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, p. 174004, 2008.

-
- [125] PINTO, L. M. C.; Ângelo, A. C. D. Caracterização Cristalográfica das Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, p. 89-93, 2007.
- [126] SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365–369, 2005.
- [127] 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.
- [128] OLIVEIRA NETO, A. et al. 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. 30, p. 87-91, 2007.
- [129] SOCRATES G.; Infrared Characteristic Group Frequencies. Wiley, New York, 1996.
- [130] CHANG, S.C.; LEUNG, L.W.H.; WEAVER, M.J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: Electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6013–6021, 1990.
- [131] LEUNG, L-W.; CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as an Electrochemical mechanistic probe: Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.266, p. 317-336, 1989.
- [132] MORRIS, J. C, Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules XIX. Acetaldehyde and Acetaldehyde-*d* 4. **Journal of Chemical Physics**, v. 11, p. 230, 1943.
- [133] FAGUY, P. W. et al. A study of bisulfate adsorption on Pt(111) single crystal electrodes using in situ Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.289, p. 345, 1990.

[134] PLYLER, E. K. Infrared Spectra of Methanol, Ethanol, and n-Propanol. **Journal Research of the National Bureau of Standards**, v. 48, p. 281-286, 1952.

[135] COLMATI, F. et al. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes, **Faraday Discussions**, v. 140, p. 379-397, 2009.