

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo Eletroquímico de Catalisadores de Pt-Mo e Pt-Cd para a  
Oxidação Eletroquímica de Etileno Glicol para a possível  
Aplicação em Células a Combustível Diretas a Álcool**

JOSÉ WILLIAM DINIZ COUTINHO

SÃO LUÍS  
2017

**JOSÉ WILLIAM DINIZ COUTINHO**

**Estudo Eletroquímico de Catalisadores de Pt-Mo e Pt-Cd para a  
Oxidação Eletroquímica de Etileno Glicol para a possível  
Aplicação em Células a Combustível Diretas a Álcool**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do título de Mestre em Química, com concentração na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

**São Luís  
2017**

Coutinho, Jose William Diniz.

Estudo eletroquímico de catalisadores de Pt-Mo e Pt-Cd para a oxidação eletroquímica de etileno glicol para a possível aplicação em células a combustível diretas a álcool / Jose William Diniz Coutinho. - 2017.

78 p.

Orientador(a): Roberto Batista de Lima.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2017.

1. Catalisador. 2. Etileno Glicol. 3. Oxidação. I. Lima, Roberto Batista de. II. Título.

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, Rei dos Reis, senhor da minha vida e minha grande inspiração, por ter me proporcionado muita energia e coragem para não desistir em momento algum.

Aos meus avós que me criaram. Moises Coutinho, que mesmo não estando entre nós, sempre deu o máximo para educar e sustentar a família e Terezinha de Jesus santos, tão humilde, lutadora, guerreira, abençoada e protetora, por ter me proporcionado uma educação com tão mínimos recursos, mas sempre fez o que pôde e, além de tudo, sempre confiou em mim, no meu potencial, apesar das dificuldades. Eu sou grato por tudo que vocês fizeram.

Aos meus tios, pais e irmãos, Suzana Coutinho, Marilana Coutinho, Sebastiana Coutinho, José de Arimatéia Coutinho, Raimundo Coutinho, Márcia Diniz, Marcelo Coutinho e Thiago Coutinho. Aos meus primos, Luis Gustavo Coutinho, Rafael Coutinho, Gracielli Coutinho, Wallacy Coutinho, Walter Coutinho e Sófia Coutinho. Pelos que não se fazem mais presentes em nosso meio, Walter Coutinho e Antônio Coutinho, eternas saudades.

Aos meus amigos, Adriano Rogério, Carla Albuquerque, Leônidas Esteves, Ingrid Amorim, Sharlene Garcia, Maya Penha, Jailson Oliveira, Rita de Cássia, Paulina Carvalho, Allan Aguiar e minha namorada Matilde da Luz, pessoas que me deram força e apoio nesses dois anos de cursos.

E principalmente pela minha amada filha, Williany Vitória Coutinho, que me deu mais motivação e alegria para chegar ao fim. Pois ela é a minha inspiração e motivo de luta para ir bem mais longe.

Ao o grupo LELQ (Grupo de Eletroquímica) e meu orientador Prof. Dr. Roberto Batista de Lima, pela orientação, amizade, carinho, bronca e confiança em mim. A um grande amigo Prof. Dr. Iranaldo Silva que contribuiu muito para o desenvolvimento do trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, que por ventura não foram nomeados nestas linhas, mas, certamente

ficarão carinhosamente guardados na lembrança de toda a minha caminhada de mestrado.

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabalho principalmente a minha avó que contribuiu com a minha existência, meus tios, tias, irmãos e família.

Dedico a minha filha que é a minha inspiração de vida, que hoje me faz pensar em buscar algo melhor nessa vida.

Dedico a todos os meus amigos que contribuíram muito por mais uma conquista, Ingrid, Sharlene, Maya, Jaílson, Rita, Paulina, Allan e principalmente Fernando que não esta mais fisicamente com nós, mas vive eternamente na minha vida.

A todos do laboratório LELQ que contribuíram com o desenvolvimento do trabalho, a meu grande amigo Iranaldo Silva, que disponibilizou um pouco de sua sabedoria e inteligência para contribuir com essa conquista.

Em fim dedico á meu Deus criado de tudo e todas as coisas

## RESUMO

A eletrooxidação de etileno glicol e de seus produtos parciais de oxidação foi estudado em eletrocatalisadores contendo platina, suportados em carbono de alta área superficial Vulcan XC-72, em molibdênio e cádmio (90:10, 80:20, 70:30) em meio ácido. Todos os catalisadores preparados foram sintetizados pelo método de redução por álcool com 20% de carga metálica sobre o substrato de carbono. As análises por meio da técnica de Difração de Raios-X (DRX) demonstraram que os catalisadores bi metálicos de PtMo/C e PtCd/C apresentaram estruturas cúbicas de face centrada e não se verificou nenhum deslocamento angular, impossibilitando a identificação do molibdênio e cádmio nos catalisadores e revelando a ausência de caráter de liga nesses eletro catalisadores. Os resultados de Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) revelaram que as nano partículas bi metálicas possuem tamanhos entre 2,0 nm e 4,0 nm. Os resultados de voltametria cíclica, a temperatura ambiente, mostraram que a presença de Mo e Cd favorecem o início da oxidação para potenciais mais baixos do que os observados para a platina. No entanto, os dados de cronoamperometria, a um potencial constante de 0,50 V e a temperatura ambiente, não mostraram variações significativas na corrente catalítica. Por outro lado, com o aumento da temperatura de 25 °C para 55 °C foram observados diferenças na corrente sendo o eletrodo de Pt<sub>90</sub>Mo<sub>10</sub> com os melhores resultados. Dados obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) mostraram que o Glicolaldeído é o principal subproduto formado pela oxidação do etileno glicol após eletrólise a 0,50 V.

**PALAVRAS CHAVES:** – catalisadores de PtCd/C e PtMo/C, Etileno Glicol, Oxidação.

## ABSTRACT

The electrooxidation of ethylene glycol and its partial oxidation products was studied in platinum-containing electrocatalysts supported on high surface carbon Vulcan XC-72, molybdenum and cadmium (90:10, 80:20, 70:30) in medium acid. All catalysts prepared were synthesized by the alcohol reduction method with 20% metallic charge on the carbon substrate. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the bi-metallic catalysts of PtMo / C and PtCd / C presented cubic face-centered structures and no angular displacement was observed, making it impossible to identify the molybdenum in the catalyst. And revealing the absence of alloying characteristics in these catalysts. Results of Transmission Electron Microscopy (TEM) revealed that bi-metallic nanoparticles have sizes between 2.0 nm and 4.0 nm. The results of cyclic voltammetry, at room temperature, showed that the presence of Mo and Cd favor the initiation of oxidation at lower potentials than those observed for platinum. However, chronoamperometry data, at a constant potential of 0.50 V and ambient temperature, did not show significant variations in the catalytic current. On the other hand, with the increase in temperature from 25 ° C to 55 ° C, differences in current were observed, with the Pt90Mo10 electrode having the best results. Data obtained by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) showed that Glycolide is the main by-product formed by the oxidation of ethylene glycol after electrolysis at 0.50 V.

KEYWORDS: - PtCd / C and PtMo / C catalysts, Ethylene Glycol, Oxidation.

## LISTA DE FIGURA

**Figura 1:** Esquema ilustrativo da possível rota reacional da oxidação do EG.....**Erro! Indicador não definido.**

**Figura 2:** Imagem, a) do refluxo do tratamento do carbono e da síntese dos catalisadores, b) Filtração do tratamento do carbono Vulcan.....**Erro! Indicador não definido.**

**Figura 3:** Diagrama da célula Eletroquímica para as análises química.....11

**Figura 4:** Eletrodo de carbono vítreo e sua haste de aço.....12

**Figura 5:** Depósito da suspensão na superfície do eletrodo de carbono vítreo.....13

**Figura 6:** a) Potenciostado PAR 263A acoplado a um computador; b) Capela de Gás para utilização da adsorção de CO.....14

**Figura 7:** Voltamograma do eletrodo Vulcan XC-72C: sem tratamento (—), com tratamento (—).....201

**Figura 8:** Imagens da Microscopia de varredura para os catalisadores: A) Pt-C, B) Pt-Cd, C) Pt-Mo. Resolução 3000X. ....**Erro! Indicador não definido.**

**Figura 9:** Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C e as séries PtCd/C; PtMo/C sintetizados pelo método de redução por álcool.....**Erro! Indicador não definido.**

**Figura 10:** Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas das nanopartículas intermetálicas de PtC, PtCdC, PtMoC.....**Erro! Indicador não definido.**5

**Figura 11:** Normalização da área dos eletrocatalisadores. (a) área de hidrogênio Pt/C, (b) área de CO para PtCd/C, (c) área de CO para PtMo/C.....27

**Figura 12:** Voltamograma cíclico da Pt. (a) ausência do álcool, (b) presença de álcool 0,1M. Saturado com N<sub>2</sub> com velocidade de 25 mV/s, T= 25°.....29

**Figura 13:** Voltamograma cíclico do eletro catalisador Pt/C em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M, V= 0,015 Vs-1, em diferentes temperaturas.....31

**Figura 14:** Varredura Linear do eletrodo Pt/C em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,1M) + EG (0,1mol L<sup>-1</sup>) a 0,025 V s<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas. Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,1 mol L<sup>-1</sup>) + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,1M) em diferentes temperaturas.....32

**Figura 15:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de a) Pt/C, Pt<sub>90</sub>Mo<sub>10</sub>/C Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C e Pt<sub>70</sub>Mo<sub>30</sub>/C, b) Pt/C, Pt<sub>90</sub>Cd<sub>10</sub>/C Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C e Pt<sub>70</sub>Cd<sub>30</sub>/C em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 25°C em de 15 mV s<sup>-1</sup>.....34

- Figura 16:** Varredura Linear do eletrodo bi metálica em  $\text{H}_2\text{PO}_4$  (0,1M) + EG (0,1mol L<sup>-1</sup>) a 0,025 V s<sup>-1</sup> a 25°C. (a) série de PtMo/C; (b) série PtCd/C.....36
- Figura 17:** Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtMo/C e PtCd/C comparado com Pt/C em  $\text{HClO}_4$  0,1 M + EG 0,1 M. E = 0,50V. Saturado com  $\text{N}_2$ .....38
- Figura 18:** Varreduras lineares anódicas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol (0,1M) na série de PtMo/C em meio ácido ( $\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), e  $v = 25\text{mV s}^{-1}$ . Saturada com  $\text{N}_2$ .....39
- Figura 19:** Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtMo/C com variação temperatura em  $\text{HClO}_4$  0,1 M + EG 0,1 M, E = 0,50V, Saturado  $\text{N}_2$ , t =30 minuto.....**Erro! Indicador não definido.1**
- Figura 20:** Varreduras lineares anódicas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol (0,1M) na série de PtCd/C em meio ácido ( $\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), e  $v = 25\text{mV s}^{-1}$ . Saturado com  $\text{N}_2$ .....**Erro! Indicador não definido.3**
- Figura 21:** Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtCd/C com variação temperatura em  $\text{HClO}_4$  0,1 M + EG 0,1 M, E = 0,50V, Saturado  $\text{N}_2$ , t =15 minuto.....**Erro! Indicador não definido.5**
- Figura 22:** Cromatogramas obtidos para glicolaldeído e AC. glicólico, no tempo de 30 minutos.....46
- Figura 23:** Construção da curva de calibração através das soluções padrões de ácido glicólico e glicolaldeído.....47
- Figura 24:** Curvas corrente versus tempo em função da temperatura para a oxidação de etileno glicol (0,1M) em meio ácido ( $\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), para os eletros catalisadores de Pt/C, Pt80Mo20/C e Pt80Cd20/C a 25 °C e 55 °C, a 1800s.....48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Dados termodinâmicos dos álcoois (Metanol, Etanol e Etileno Glicol).....	4
<b>Tabela 2:</b> Composição química dos catalisadores a base (Pt, Cd e Mo), suportado em carbono Vulcan.....	10
<b>Tabela 3:</b> Resultados obtidos por EDX para catalisadores de diferentes PtC, PtCd e PtMo preparados pelo método de redução por álcool.....	21
<b>Tabela 4:</b> Parâmetro de rede e tamanho das partículas dos eletros catalisadores Pt/C e os bi metálicos (PtCd/C e PtMo/C), preparados pelo método de redução a álcool.....	23
<b>Tabela 5:</b> Tamanho de partícula por MET para os catalisadores Pt/C e a série de PtCd/C e PtMo/C.....	26
<b>Tabela 6:</b> Normalização da área dos eletros catalisadores, Pt/C, PtCd/C e PtMo/C, preparado pelo método de redução a álcool.....	27
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C com influência da temperatura.....	32
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C e séries de PtMo/C e PtCd/C.....	36
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies dos eletrodos PtMo/C.....	39
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos por Cronoamperimetria para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C e séries de PtMo/C, com variação de temperatura 25°C e 55°C e a Energia de ativação.....	41
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies dos eletrodos PtCd/C.....	44
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos por Cronoamperimetria para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C e séries de PtCd/C, com variação de temperatura 25°C e 55°C e a Energia de ativação.....	45
<b>Tabela 13:</b> Quantificação dos produtos detectados por CLAE, na eletrolise de 30 min do C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> a 0,50 V sobre os eletrodos de Pt/C, Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C, Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C.....	49

## LISTA DE ABREVIATURA

CV – Carbono vítreo

CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada

DRX - Difração de Raios X

$E^\circ$  - Potencial Padrão da reação

EDX - Energia Dispersiva de Raios X

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

EG - Etileno Glicol

HQ-Q - Hidroquinona-Quinona

HPLC - Cromatografia Líquida de alto desempenho

$\Delta H^\circ_c$  – Variação de Entalpia de Combustão

$\Delta G^\circ_c$  – Variação de Energia de Gibbs de Combustão Padrão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

VC – Voltametria cíclica

Mo – Molibdênio

Cd – Cadmio

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Estudo da catalise do Etileno glicol.....	3
1.2.	Revisão Bibliográfica .....	5
2.	OBJETIVO .....	7
2.1.	Objetivo geral .....	7
2.2.	Objetivo especifica .....	7
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	8
3.1.	Limpeza da Vidaria.....	8
3.2.	Sais Percursosos .....	8
3.3.	Soluções .....	8
3.4.	Pré – Tratamento do Carbono Vulcan XC 72R .....	8
3.5.	Sínteses dos Catalisadores .....	9
3.6.	Suspensão do Catalisador .....	10
3.7.	Células Eletroquímicas .....	10
3.8.	Eletrodo.....	11
3.9.	Temperatura .....	12
3.10.	Preparações do Eletrodo de trabalho.....	12
3.11.	Caracterização Eletroquímica .....	13
3.11.1.	Voltametria cíclica.....	14
3.11.2.	Cronoamperometria .....	15
3.11.3.	Calculo da Área Ativa por Stripping de CO .....	15
3.12.	Caracterização Físico - Químico dos Eletrodos .....	16
3.12.1.	Difração de Raios X (DRX).....	16
3.12.2.	Energia dispersiva de raios-X.....	17
3.12.3.	Microscopia eletrônica de transmissão .....	17
3.12.4.	Microscopia eletrônica de Varredura.....	17
3.13.	Determinação dos produtos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	18
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	19
4.1.	TRATAMENTO DO CARBONO VULCAN XC – 72R.....	19
4.1.1.	Caracterização Eletroquímica do Vulcan XC – 72R.....	19
4.2.	Caracterização Físico – química.....	20

4.2.1.	MEV e EDX .....	20
4.2.2.	DRX e MET .....	21
4.3.	Caracterização Eletroquímica .....	26
4.3.1.	Determinação da área ativa e fator de rugosidade.....	26
4.3.2.	Voltametria e Cronometria .....	28
4.4.	Identificação dos produtos parciais da oxidação por Cromatografia Líquida de alto desempenho (HPLC). .....	46
5.	CONCLUSÃO.....	51
6.	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
7.	REFERÊNCIA .....	53

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes temas discutidos mundialmente está relacionado ao aquecimento global. Pesquisadores responsáveis pelo clima atestaram que esse fenômeno está ocorrendo em função do aumento da emissão de gases poluentes, derivados da queima dos combustíveis fósseis na atmosfera. Em busca de um novo sistema de energia renovável, eficaz, limpo e que não agride o meio ambiente, tornou-se necessário à busca de novos sistemas conversores de energia competitivos e que venha substituir os convencionais utilizados.

Na área da eletro-catálise várias pesquisas têm sido dedicadas ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais com potencial emprego em tecnologias voltadas à expansão da geração alternativa de energia, como por exemplo: as células a combustível diretas a álcool (DAFC), (MATSUOKA et al., 2002; LIMA et al., 2003; PINTO et al., 2008; SASAKI et al., 2009; HAAN et al., 2010; KIM et al., 2011).

Dentre as diferentes alternativas para a substituição da queima desses combustíveis fósseis, as células combustíveis surgem como uma grande alternativa como fonte de energia limpa e renovável. São importantes sistemas conversores de energia química em elétrica. Utilizando o hidrogênio como combustível e moléculas orgânicas pequenas, esses sistemas produzem energia elétrica com boa eficiência (IDRISS, et al., 2004). As principais vantagens destes dispositivos são a versatilidade das suas possíveis aplicações e sua eficiência energética elevada em comparação com as fontes de energia habituais (ANDÚJAR e SEGURA, 2009).

No entanto, alguns estudos mostram (BAYER et al., 2010; KWON e KOPER, 2010; FERNÁNDEZ et al., 2012; SASAKI, SHAO e ADZIC, 2009) que a eletro-oxidação dessas pequenas moléculas em platina pura como seu principal catalisador, tem apresentado desvantagem, tais como: perda de eficiência e decaimento de desempenho durante o funcionamento. Isso ocorre devido da presença de intermediário como CO, adsorvido fortemente na superfície do eletrodo, inibindo o procedimento da reação. Para que ocorra a remoção desses adsorbatos é necessária à participação de espécies oxigenadas

que funcionam como doadores de oxigênio para o intermediário, como a formação de CO em CO<sub>2</sub>. Em vista dessa grande desvantagem existente na eletrooxidação dessas moléculas alcoólicas tem-se estudado a introdução de um segundo elemento metálico (Rh, Ru, Mo, Sn, etc.) juntamente com a platina a fim de facilitar a oxidação dos resíduos de dissociação sobre a superfície do catalisador.

Os metais adicionados á platina na formação de ligas melhora o efeito catalíticos do eletrodo na oxidação do álcool, tem a capacidade de dissociar moléculas de água em sua superfície formando espécies oxigenadas que oxidam o CO e outros resíduos orgânicos adsorvidos em CO<sub>2</sub>, (LÉGER, et al. 2005; FANG, et. al., 2008; JUSYS, et. al., 2002).

A eficiência da atividade catalítica da adição do metal á platina pode ser explicado pelo mecanismo funcional e do efeito do ligante. O mecanismo funcional possibilita que o metal tenha capacidade de adsorver espécies oxigenadas presente na ativação de moléculas de água com maior facilidade que a platina e o efeito do ligante explicam que a presença do metal próximo a Platina influência na densidade eletrônica, levando a um enfraquecimento da ligação com espécies intermediaria da reação, facilitando a oxidação, (MARKOVIC, et al. 1995; BABU, et. al. 2003).

Vários são os métodos utilizados para a preparação das nano partículas suportados em carbono de alta área superficial, alguns trabalhos vêm descrevendo a metodologia dessas sínteses, entre eles: método do ácido fórmico e ácido cítrico (OLIVEIRA et al. 2009 e 2010); método da redução via borohidreto (BRANDALISE, et al. 2009; RAMOS et al. 2012); método de redução por álcool (CARMAGO, et. al. 2010; AYOUB et al. 2011; BING-JIAN SU et al.; STEVANOVIĆ et al. 2012) e muitos outros, cada um com seu grau de controle da distribuição, composição e do tamanho das nano partículas produzidas (SALGADO e GONZALEZ, 2003).

Um método bastante estudado e utilizado na síntese de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível é o método de redução por álcool ou método de Poliol, pois é de simples execução e

relativamente reprodutível, além de não requerer temperaturas elevadas, e da sua eficácia comprovada na produção de nano partículas de tamanho em torno de  $\pm 2,5$  nm (AYOUB et al. 2011; BRANDALISE et al. 2010).

### 1.1. Estudo da catalise do Etileno glicol.

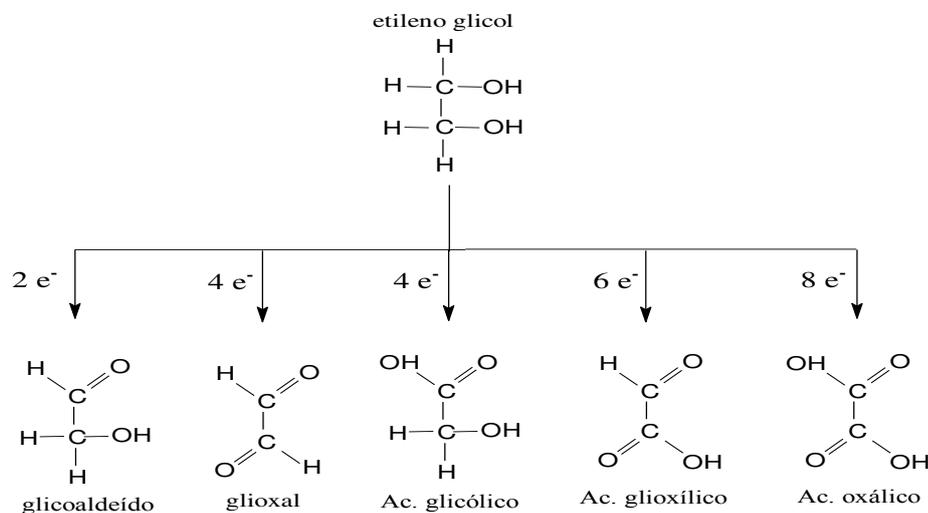
O interesse do uso de etileno glicol como combustíveis em sistemas eletroquímicos, particularmente em células a combustíveis, segundo (Livshits, Philosoph, e Peled, 2008; Serov e Kwak, 2010; Simões, Baranton e Coutanceau, 2010) advêm de uma tentativa de se obter maior densidade de potência e eliminar os custos das etapas da reforma do hidrogênio, pois estes combustíveis a base EG exibem alta densidade energética além de uma série de vantagens como facilidades na manipulação, estocagem e transporte, por ser líquido de baixa toxicidade e volatilidade com alta temperatura de ebulição. Outra dificuldade encontrada no processo de catalise do álcool com pesos moleculares pequenos como etanol e etileno glicol, esta relacionado com a quebra de ligação C-C da molécula. Esse processo é fundamental para oxidação total dessa molécula para  $\text{CO}_2$ , que o corresponde o rendimento energético máximo (LIMA, et. al. 2006).

A reação de oxidação de etileno glicol libera  $10 e^-$  por molécula:



No entanto, assim como acontece com os outros álcoois, a oxidação do etileno glicol pode ocorrer por vias paralelas de reação, conduzindo a outros produtos, conforme como pode ser visto na Figura 1.

**Figura 1:** Esquema ilustrativo da possível rota reacional da oxidação do EG.



**Fonte:** LIMA, 2006

Segundo (LIMA, et. al. 2006), a formação destes produtos de oxidação incompleta favorece a formação de adsorbatos, diminuindo a densidade energética do álcool.

Apresentam-se na Tabela 1 alguns dados termodinâmicos como a entalpia combustão ( $\Delta H^\circ_c$ ) e energia gibs ( $\Delta G^\circ_c$ ), para a reação combustão, e o valor de potencial padrão para alguns álcoois utilizados na própria literatura.

**Tabela 1:** Dados termodinâmicos dos álcoois (Metanol, Etanol e Etileno Glicol).

Álcool	$\Delta H^\circ_c$ (Kj/mol)	$\Delta G^\circ_c$ (Kj/mol)	$E^\circ$ (mV)
Metanol	-725,65	-701,69	18
Etanol	-1364,65	-1324,09	90
Etileno Glicol	-1188,5	-1175,90	10

**Fonte:** LIMA (2006).

Analisando a Tabela 1, percebe-se que a comparação do etileno glicol com o metanol os valores de  $\Delta H^\circ_c$  e  $\Delta G^\circ_c$  são cerca de 65% maior; enquanto que os valores do potencial padrão e densidade de energia, são comparáveis

com o do metanol. Contudo, o etileno glicol possui capacidade teórica, cerca de 20%, maior em relação ao metanol em termos de capacidade teórica (4,8 e 4 Ah mL<sup>-1</sup>, respectivamente) e Comparando com etanol os valores de  $\Delta H^\circ_c$  e  $\Delta G^\circ_c$  são da mesma ordem de grandeza e tanto seu potencial padrão quanto densidade de energia, em kWh kg<sup>-1</sup> (PELED, et. al., 2002).

## 1.2. Revisão Bibliográfica

Grande parte dos estudos relacionados à oxidação do etileno glicol e glicerol, publicados recentemente na literatura, investigam estas reações sobre a superfície de platina (BAYER et al., 2010; KWON e KOPER, 2010; FERNÁNDEZ et al., 2012; MARTINS, GIZ e CAMARA, 2011).

DOS ANJOS et al. (2006), estudaram a eletrooxidação do etanol sobre diferentes composições (50:50 e 80:20) de catalisadores de platina-molibdênio e constataram que a oxidação do etanol é maior sobre os eletrodos binários, quando se compara com a platina sozinha. Além disso, verificaram que este efeito aumenta quando o teor de molibdênio diminui na composição do catalisador de 50:50 para 80:20 (platina-molibdênio).

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2000) estudaram a eletrooxidação do metanol sobre ligas Pt:Mo dispersas em carbono, preparadas por um método próprio e suas análises foram por EDX, as quais segundo os autores confirmaram que a redução simultânea dos sais precursores de Pt e Mo levam à presença destes metais nas composições nominais inicialmente calculadas. Ainda segundo os autores, a adição do Mo sobre a platina causa um aumento na corrente de oxidação, mas não produz efeito catalítico para oxidação do metanol. Concluíram que o primeiro estágio da análise de espectroscopia de massa diferencial aplicada para este tipo de catalisador mostrou a formação de CO<sub>2</sub>, ácido fórmico e metil formados em potenciais que coincidem com o aumento da corrente de oxidação eletroquímica.

ORDONEZ, L. et al. (2007) avaliaram o efeito do tamanho da partícula de platina na oxidação do CO em eletrocatalisadores de PtMo suportados em

carbono. Os materiais foram sintetizados pelo método da termólise do metal carbonil. Os catalisadores foram avaliados por DRX, MET-AR e MEV-DEX. A área ativa da platina foi determinada por Voltametria do CO adsorvido. Os métodos eletroquímicos revelaram ganho no desempenho para os materiais de platina-molibdênio através da oxidação do CO, em comparação com os formulados apenas com platina.

FENG e co-autores (2010) estudaram a eletro oxidação de etileno glicol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre a superfície do intermetálico ordenado de PtPb/C. O comportamento eletroquímico do material foi investigado por meio de voltametria cíclica, curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica. No trabalho foi observado que o PtPb/C apresentou melhor atividade eletrocatalítica, em comparação ao PtRu/C e Pt/C E-TEK, e um complexo mecanismo cinético.

BAYER e co-autores (2010) investigaram a oxidação de etanol e etileno glicol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre a superfície de um eletrodo de Pt poli Cristalina, em solução ácida e alcalina, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e KOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Os autores, utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria, observaram que as densidades de corrente na oxidação do etileno glicol eram superiores aos valores obtidos para o etanol em meio básico.

## 2. OBJETIVO

### 2.1. Objetivo geral

Estudar os caminhos reacionais em superfícies de Pt/C, PtCd e PtMo frente à eletrooxidação de etileno glicol em meio ácido.

### 2.2. Objetivo específica

- A. Preparar e Caracterizar fisicamente pelo métodos (DRX, MET, TEM e EDX) os catalisadores Pt<sub>20</sub>/C<sub>80</sub> e a série de PtCd e PtMo na proporção (90:10, 80:20 e 70:30), suportados por carbono de alta área superficial Vulcan XC-72, pelo método de redução a álcool;
- B. Investigar a eletrocatalise das reações de eletrooxidação de etileno glicol em sobre superfícies de Cádmiio, Molibdênio e Platina em meio ácido;
- C. Investigar a influência da temperatura nas medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- D. Identificar os produtos gerados na eletrooxidação do etileno glicol e quantificar por cromatografia.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Limpeza da Vidaria**

Todas as vidrarias foram deixadas em solução alcalina de permanganato de potássio (KOH +  $\text{KMnO}_7$ ), por um dia. Em seguida, foram lavadas com solução “piranha” ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e com água Millipore MilliQ (> 18 MW), depois aquecida por 10 minutos.

#### **3.2. Sais Percursos**

Os reagentes utilizados foram Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) SIGMA-ALDRICH, Sulfato de Cádmio ( $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ ) P.A ISO FAR, Cloreto de Molibdênio ( $\text{MoCl}_5$ ), Iodeto de potássio (KI) ISO FAR.

#### **3.3. Soluções**

Todas as soluções das análise foram preparadas com água Millipore MilliQ (> 18 MW) e utilizando reagentes de grau analíticos. Para o preparo das soluções de trabalho foram utilizadas ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$  0,1 M, Sigma-Aldrich), juntamente com etileno glicol (98%, Merck).

#### **3.4. Pré – Tratamento do Carbono Vulcan XC 72R**

Primeiramente pesou-se 1,0g de carbono Vulcan XC-72R e colocou-se em um balão de destilação de duas saídas. Em seguida preparou 250 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  misturou-se ao carbono no balão de destilação e em seguida foi colocado no ultra-som por doze minutos. Após essa etapa o material foi posto em um sistema de refluxo sendo o balão aquecido por uma manta, onde a mistura permaneceu por cinco horas em uma temperatura entre 70° a 80°C após início do refluxo como mostra a Figura 2a. Desligado o refluxo, a mistura foi filtrada e lavada com água até que o filtrado ficasse com o pH próximo de 5,0 - pH da água utilizada como mostra a Figura 2b. Terminado essa etapa o filtrado foi transferido a uma placa de petri e colocado para secar em uma estufa à temperatura de 55°C, por aproximadamente vinte e quatro horas. Depois de seco, o filtrado foi pulverizado e estocado em um frasco livre de umidade.

**Figura 2:** Imagem, a) do refluxo do tratamento do carbono e da síntese dos catalisadores, b) Filtração do tratamento do carbono Vulcan.



**Fonte:** Coutinho, 2017

### 3.5. Sínteses dos Catalisadores

Os catalisadores à base de platina, molibdênio e cádmio suportado em carbono (com 20% em peso de metal) foram preparados em etapa única (co – redução de mistura de íons), na presença do carbono Vulcan XC – 72R, pelo método de redução na presença de etileno glicol (75% v/v) como solvente e agente redutor (LI et al. 2013; NETO et al. 2006). Esta suspensão resultante é aquecida em refluxo até elevar sua temperatura a 80°C, a partir deste ponto a temperatura deve ser mantida constante por duas horas. Realiza-se o teste com iodeto de Potássio (1mol/L) para confirmar a redução, e feita à filtração com concomitante acomodação em estufa para secagem. As sínteses foram realizadas em forma de se obter catalisadores onde o conteúdo de massa atômica em porcentagem de platina, variasse entre 70 a 90% e os outros metais Cd e Mo entre 10 a 30%, conforme a Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição química dos catalisadores a base (Pt, Cd e Mo), suportado em carbono Vulcan.

COMPOSIÇÃO EM PERCENTUAL DE MASSA ATÔMICA (%)			
Catalisador	Platina	Cádmio	Molibdênio
<b>Pt<sub>9</sub>Cd<sub>1</sub></b>	90	10	X
<b>Pt<sub>8</sub>Cd<sub>2</sub></b>	80	20	X
<b>Pt<sub>7</sub>Cd<sub>3</sub></b>	70	30	X
<b>Pt<sub>9</sub>Mo<sub>1</sub></b>	90	X	10
<b>Pt<sub>8</sub>Mo<sub>2</sub></b>	80	X	20
<b>Pt<sub>7</sub>Mo<sub>3</sub></b>	70	X	30

Fonte: Coutinho, 20017

### 3.6. Suspensão do Catalisador

Para o preparo da suspensão foram utilizados 5mg do pó sintetizado (Pt/Vulcan XC 72), os quais foram pesados em um frasco âmbar de capacidade total de 5mL. Ao frasco foram adicionados 1,4 mL de água deionizada, 1,0 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH, 99,9 %, Merck) e 0,1 mL de uma solução 5% em Nafion® (Sigma-Aldrich). Para homogeneização da solução, o frasco foi então levado ao banho ultrassônico (Ultraclener 1400) por 30 minutos, até que a suspensão se tornasse homogênea. Em seguida a solução foi guardada na geladeira até o momento de ser utilizada nas medidas. Antes de cada deposição na superfície do eletrodo de trabalho a suspensão foi novamente homogeneizada em banho ultrassônico por 20 minutos.

### 3.7. Células Eletroquímicas

A célula utilizada para as análises química de voltametria e cronoamperimetria, foi confeccionada de vidro, com um único compartimento, fechada por uma tampa de resina epóxi com quatro entradas (eletrodos: trabalho, contra eletrodo, referencia) e entrada do ar de nitrogênio como mostra a Figura 3.

**Figura 3:** Imagem, a) do refluxo do tratamento do carbono e da síntese dos catalisadores, b) Filtração do tratamento do carbono Vulcan.



Fonte: Coutinho, 2017.

### 3.8. Eletrodo

No presente trabalho foram utilizados três tipos de eletrodos: Para o eletrodo de trabalho utilizou no início um eletrodo de platina com área de  $1\text{cm}^2$  e um eletrodo de carbono vítreo (CV) moldado com Resina Epóxi com exposição de uma área geométrica circular de aproximadamente  $0,962\text{cm}^2$ . Como suporte do eletrodo foi usado uma haste de aço inox, sendo que em uma de suas extremidades foi acoplada a peça moldada em resina epóxi e na outra, foi adaptada um conector para ligação direta com o potenciostato, como mostra a Figura 4. A superfície do eletrodo de carbono vítreo era polida em um papel de filtro com suspensão aquosa de alumina e secada por meio de um secador.

Como eletrodo auxiliar, foi utilizado em todas as análises uma folha de platina, com uma área geométrica aproximadamente  $2,0\text{cm}^2$ , soldada a um fio do mesmo metal. Foi ainda utilizado como eletrodo de referência um tubo de vidro fino unido a um fio de Pt, cheio da solução do eletrólito suporte ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,1\text{mol/L}$ ), ligado a uma fonte de corrente contínua, para a produção do  $\text{H}_2$ .

**Figura 4:** Eletrodo de carbono vítreo e sua haste de aço.



**Fonte:** Coutinho, 2017

### 3.9. Temperatura

Todas as análises eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperimetria) foram feitas com variação de temperatura entre 25° a 55°C.

### 3.10. Preparações do Eletrodo de trabalho

Antes das análises eletroquímicas serem realizadas, os catalisadores foram homogeneizados em ultrassom por 15 a 20 minutos. Em seguida foi colocado 20,0  $\mu\text{L}$  sobre o disco de Carbono Vítreo (CV) na superfície do eletrodo, na forma de gotejamento utilizando uma micropipeta de acordo com a Figura 5. Depois já com a solução, foi levado ao secador por 20 min, para completar a evaporação do solvente.

**Figura 5:** Depósito da suspensão na superfície do eletrodo de carbono vítreo.



**Fonte:** Coutinho, 2017

### 3.11. Caracterização Eletroquímica

Os experimentos empregados na caracterização eletroquímica dos catalisadores se deram da seguinte forma:

- a. Análises de voltametria cíclica:
- b. Análises de cronoamperometria;
- c. Adsorção de CO (normalização da área ativa).

As análises de voltametria cíclica, cronoamperometria e adsorção de CO, foram realizadas com auxílio de um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 263A acoplado a um microcomputador, Figura 6a e 6b. Para todos os experimentos voltamétricos e cronoamperométricos os valores de corrente obtidos, foram normalizados considerando-se a carga mássica da platina nos eletrocatalisadores sintetizados pelo método da redução por álcool.

**Figura 6:** a) Potenciostado PAR 263A acoplado a um computador; b) Capela de Gás para utilização da adsorção de CO.



**Fonte:** Coutinho, 2017

### 3.11.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica analítica que tem por objetivo de verificar informações qualitativas na superfície do eletrodo de trabalho de uma espécie química eletroativa, a partir de uma relação (corrente vs potencial), através de uma eletrolise feita em uma célula com dois ou três eletrodos. Por meio desta técnica pode-se observar a presença de reações oxido – redução (transferência de elétrons), adsorção da espécie eletroativa e a reversibilidade das reações na superfície do eletrodo.

Os perfis Voltamétricos dos diferentes eletrodos catalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio, eletrodo de trabalho e um contra eletrodo de platina. Os experimentos foram realizados em solução de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$  0,1 mol/L) saturada com nitrogênio por 15 minutos e com velocidade de varredura entre 15 mV/s sem presença de álcool e otimizado a 25 mV/s com etileno glicol de concentração de 0,1 mol/L. As faixas de potencial utilizado no presente trabalho variou 50 mV até 1450 mV utilizando platina lisa e na presença dos eletro catalisadores (Pt/c, PtCd/C e PtMo/C) variou entre 50 mV a 1200 mV tanto na presença do álcool ou somente em meio ácido.

### 3.11.2. Cronoamperometria

A técnica cronoamperométrica mostra a estabilidade durante o processo reacional onde se fixa um valor de um potencial com o intuito de se observar o comportamento da corrente em função do tempo, a qual, neste trabalho, foi de 900 segundos, tempo suficiente para que se pudesse observar o comportamento estável do eletrodo. Esta técnica tem como objetivo avaliar a atividade catalítica do material em potencial constante em frente a oxidação do etileno glicol, por meio de um salto potencioestático, que no presente trabalho foi de 50 mV para 500 mV.

### 3.11.3. Calculo da Área Ativa por Stripping de CO

A adsorção de monóxido de carbono é um método muito utilizado, pois permite verificar a atividade catalítica dos catalisadores e a área ativa (área real). As varreduras de oxidação de adsorção de CO na superfície dos catalisadores foram feitas com adição de 3 minutos do monóxido de carbono e 6 minutos de nitrogênio dentro de uma capela. O objetivo desse processo é para a identificação de sobre potências de oxidação de CO nos diferentes catalisadores em estudo, e também para determinação da área ativa dos materiais. Para determinar área ativa da Platina lisa, primeiro calcula-se a carga (pela relação de integração dos picos de hidrogênios do voltamograma do eletrólito em relação à velocidade no sentido catódica ou anódica), como mostra a Equação 2. Em seguida a área ativa se dar pela divisão da carga obtida pelo valor de carga proposto para o hidrogênio é  $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  como mostra a Equação 3.

$$Q = \frac{\text{área integrada (AxV)}}{\text{velocidade (V/s)}} \times (A \cdot s^{-1}), \text{ onde } A \cdot s^{-1} \text{ é equivalente a } 1 \text{ C.} \quad \text{Eq. 2}$$

Posteriormente, estabelecemos a relação entre a carga de hidrogênio para  $1 \text{ cm}^2$  de área ocupada. Tem-se:

$$\text{área ativa} = \frac{Q (\mu\text{C}\cdot\text{cm}^2)}{210 \mu\text{C}}; \quad \text{Eq. 3}$$

Para se obter a área ativa dos catalisadores (Pt/C, PtCd/C e PtMo/C), seguiu-se o mesmo procedimento das equações 2 e 3, com a integração da área de oxidação da monocamada de CO. Foi considerado que a oxidação de uma monocamada de CO gera uma carga de  $420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (SITTA, 2007)

### 3.12. Caracterização Físico - Químico dos Eletrodos

Neste trabalho, todos os eletros catalisadores sintetizados pelo método da redução por álcool, foram caracterizados por métodos físico - químicos, utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.12.1. Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica de grande importância, pois permite obter informações físicas dos catalisadores como, à estrutura cristalina dos catalisadores, o tamanho médio dos cristalitos, a natureza e os parâmetros do reticulado, bem como detalhes da perfeição dos cristais. Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro de raios X operando com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), varredura em  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , com etapa de  $0,03^\circ$  e tempo de 3 segundos. As análises de Difractometria de Raios X (DRX) foram feitas num difratômetro BRUCKER AXS D5005. Os parâmetros seguintes foram mantidos constantes durante a análise de raios-X: variando  $20 < 2\theta < 90^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$  e tempo de 3s, e a análise total de tempo igual a 1,94 h..

Para determinar o tamanho das partículas e os parâmetros de rede, utilizou - se o pico de reflexão (220) da platina, utilizando a equação de Scherrer apresentado na equação 4 e os parâmetros através da equação 5 . A utilização do pico (220) é importante porque se encontra em uma faixa de espectro onde o carbono Vulcan contribui somente em termos de linha base, segundo a literatura (WANG, K. et al. (2007); KIM, J. H. et al. (2008)).

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad \text{Eq. 4}$$

- $D_p$  é o diâmetro médio das partículas na direção do plano de difração;
- $\lambda$  é o comprimento de onda de radiação usada ( $\text{Cu}=1,54056 \text{ \AA}$ ) transformar em nm;
- $\beta$  é a largura a meia altura do pico difratado da amostra em radianos;
- $\theta$  é o ângulo de difração do ponto máximo do pico analisado em radianos.

Eq. 5

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\text{sen } \theta}$$

### 3.12.2. Energia dispersiva de raios-X

É um método usado para determinação de composições atômicas dos elementos de um determinado material. Esta técnica se baseia na observação da energia específica dos picos de raios-X característicos de cada elemento e conceito de família de picos de raios X. Para a determinação atômica dos materiais fez-se uso do espectrômetro microscópio Phenom World CM-200 operando com 200 KV, acoplado a um espectrômetro de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX).

### 3.12.3. Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) foram realizadas no microscópio PHILIPS CM-200, operando com 200 KV, para obtenção de informações acerca da morfologia, do diâmetro médio e da distribuição do tamanho das partículas, além dos parâmetros de rede para comprovar a formação de ligas, (SPINACÉ, et al. 2004 e SALGADO, e GONZALEZ, 2003. Cerca de 200 partículas diferentes foram observadas na microscopia e empregadas para estimar a variação média entre seus tamanhos.

### 3.12.4. Microscopia eletrônica de Varredura.

A microscopia de eletrônica de varredura é uma técnica muito usada para determinar imagens de alta resolução, com aparências tridimensionais e avaliar estruturas superficiais de uma solução ou amostras. Em vista disso as análises das estruturas dos catalisadores (Pt/C, PtCd/C e PtMo/C) foram feitas no

espectrômetro microscópio Phenom World CM-200 operando com 5KV, acoplado a um espectrômetro de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX).

### **3.13. Determinação dos produtos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)**

A medida experimental foi realizada polarizando o eletrodo de trabalho de Pt/C, PtMo/C e PtCd/C a um potencial de 0,05 V e em seguida realizando-se um salto de potencial a 0,50 V por um tempo de 30 min. Após esse tempo a reação foi interrompida (aplicando-se um salto de potencial para 0,05V), imediatamente o eletrodo foi retirado e a solução foi retirada com uma pipeta e feito um processo de partição com uma mistura de metanol e diclorometano com o objetivo de separar a fase orgânica da fase aquosa. Depois de separado a fase orgânica foi levada ao HPLC para uma análise qualitativa e quantitativa dos produtos formados (CARTOLINO; NASCIMENTO, 2016).

Para a identificação dos produtos solúveis provenientes da oxidação parcial do etileno glicol nos eletrodos de Pt/C, PtMo/C e PtCd/C foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Para tanto, usou-se um equipamento de cromatografia líquida modelo (Varian Pro Star) com uma coluna ACE C18. O aparelho conta com um detector de tubo de diodo Varian Prostar 325 (Varian) e índice de efluente utilizando metanol 0,001 mol/L. A identificação foi feita por comparação dos tempos de retenção com os das substâncias padrão puras sob as mesmas condições de operação. As concentrações dos produtos foram determinadas pela absorvância (210 nm) dos picos com uma curva de calibração previamente preparada, construída na faixa de concentração das amostras (CARTOLINO; NASCIMENTO, 2016).

A eletrólise foi realizada oxidando o etileno glicol com Pt/C, PtMo/C e PtCd/C a um potencial constante de 0,50 V. Cada amostra foi injetada três vezes (três alíquotas). Os resultados apresentados representam a média das repetições (desvio < 5%).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. TRATAMENTO DO CARBONO VULCAN XC – 72R

Os resultados eletroquímicos do tratamento químico a base de ácido no carbono Vulcan XC- 72R são demonstrados a seguir.

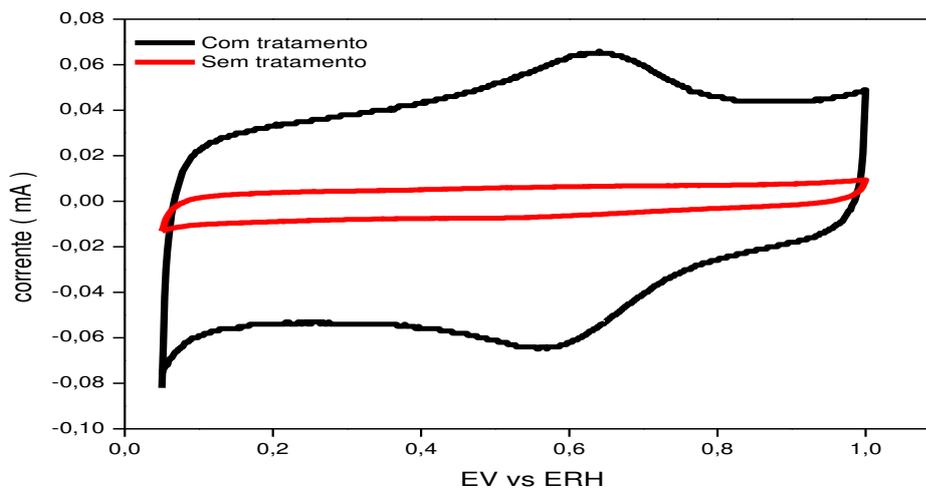
#### 4.1.1. Caracterização Eletroquímica do Vulcan XC – 72R

Os voltamogramas apresentado na Figura 7 é referente ao carbono Vulcan com tratamento e sem tratamento. Sem o tratamento o carbono caracterizou-se por uma ampla faixa de potenciais sem presença de picos, como é visto na literatura (WANG, et al. 2007; YE, et. al. 2005). Esse comportamento apresentado, devido o carbono Vulcan XC -72R apresentar uma estrutura altamente cristalina composta por anéis aromáticos e não porosos, dificultando a diferencia de carga. Com o tratamento com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), observou um aumento de corrente capacitiva e a formação de pico próximo a 0,6V conforme a equação 6, devido à formação de um par redox Hidroquinona – Quinona. A formação do pico redox se dar devido à quebra da ligação C-C dos planos aromáticos na presença do ácido, permitindo o deslizamento das moléculas entre as camadas e com a alta temperatura, favorecendo a deposição homogênea do metal sobre o carbono como mostra a literatura (WANG, et al. 2007; GUHA, et al. 2007).



Eq. 6

**Figura 7:** Voltamograma do eletrodo Vulcan XC-72C: sem tratamento (—), com tratamento (—).



Fonte: Coutinho, 2017.

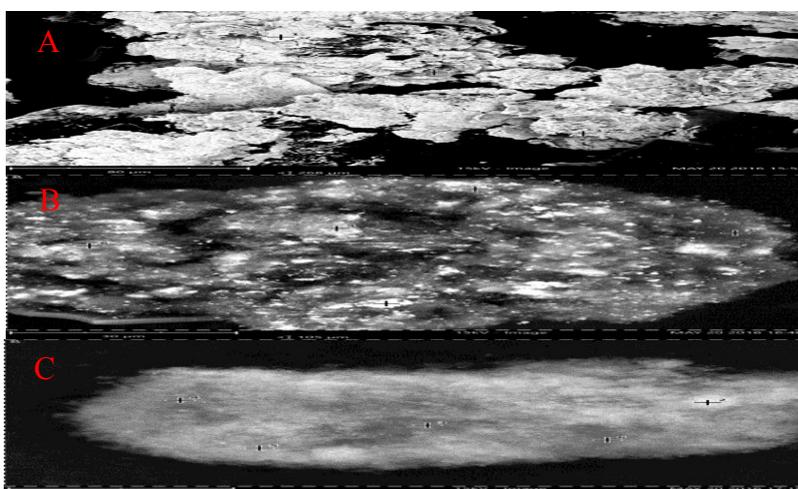
## 4.2. Caracterização Físico – química

As análises das estruturas dos catalisadores Pt-C e as series de Pt-Mo e Pt-Cd serão apresentados no subitens abaixo.

### 4.2.1. MEV e EDX

A Figura 8 mostra os resultados de microscopia de varredura dos catalisadores Pt-C, Pt-Mo e Pt-Cd. Onde a técnica descrevem os componentes de cada catalisador, bem como os aglomerados presentes na síntese.

**Figura 8:** Micrografias de varredura para os catalisadores: a) Pt-C, b) Pt-Cd, c) Pt-Mo. Resolução de 3000X.



Fonte: Coutinho, 2017.

Observou nas imagens das microscopias que os pontos claros presente indicam à presença do metal e a parte escura ao suporte de carbonos. Apresentaram uma boa dispersão e distribuição e não possível observar a presença de aglomerados ou formação de óxido.

As análises de EDX é uma técnica que permite identificar quantitativamente as composições atômicas dos metais presentes nos catalisadores sintetizados estão conforme com aquelas desejadas. Em vista disso foram realizadas medidas em três pontos distintos, com objetivo de avaliar a homogeneidade dos catalisadores. Na Tabela 3 mostra os resultados obtidos pelo EDX.

**Tabela 3:** Resultados obtidos por EDX para catalisadores de diferentes PtC, PtCd e PtMo preparados pelo método de redução por álcool.

CATALISADORES	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	
	NOMINAL	EXPERIMENTAL
PtC	80:20	83:17 ±2
PtCd	90:10	88:12 ±2
PtCd	80:20	82:18 ±2
PtCd	70:30	70:30 ±2
PtMo	90:10	90:10 ±2
PtMo	80:20	82:18 ±2
PtMo	70:30	68:32 ±2

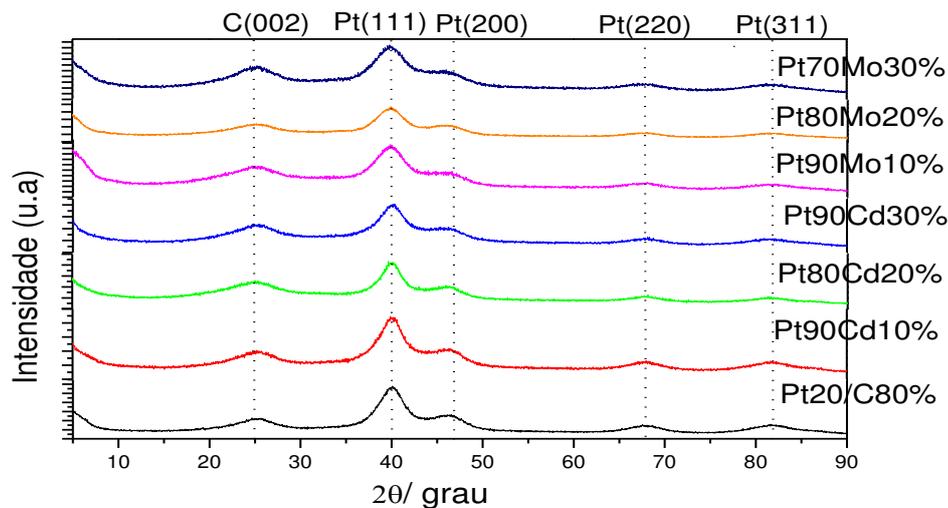
**Fonte:** Coutinho, 2017.

Os resultados de EDX mostraram que os valores da composição experimental para todos os catalisadores encontram – se relativamente próximos da composição nominal.

#### 4.2.2. DRX e MET

Os difratogramas de Raios-X dos catalisadores preparados por meio de redução á álcool, estão apresentados na Figura 9.

**Figure 9:** Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C e as séries PtCd/C; PtMo/C sintetizados pelo método de redução por álcool.



**Fonte:** Coutinho, 2017

Observou em todos os difratogramas dos catalisadores preparados por esse método de redução, um pico (002) no  $2\theta = 25^\circ$  associado a uma estrutura hexagonal do carbono Vulcan e todos os picos de reflexão da platina do  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ$  e  $82^\circ$ , associado aos planos (111), (200), (220) e (311), evidenciando sua estrutura cubica de face centrada (CFC), como mostra a literatura (BERGAMASKI, et. al. 2008; ORDONEZ, et al. 2005 e LIU, et al. 2006). Percebeu-se que a intensidade dos sinais dos picos de platina diminuiu de acordo que aumentou a quantidade de metais de molibdênio e cadmio nos eletrocatalisadores e que nenhum outro pico observou-se presente nos difratogramas das séries de PtMo/C e PtCd/C, podendo afirmar que os picos apresentados são referente á da platina, cuja observação também foi verificada nos trabalhos (ORDONEZ, et al. 2005 e ORDONEZ, et. al. 2007).

Os parâmetros de rede e o tamanho das partículas dos eletros catalisadores Pt/C e série PtCd/C e PtMo/C preparados pela metodologia de redução á álcool foram calculados e são apresentados na Tabela 4. Utilizando os difratogramas apresentado na Figura 9 e o pico de reflexão (220), utilizou para calcular o tamanho das partículas médias usando a equação de Scherrer, mostrado na Eq 4 e Eq 5.

**Tabela 4:** Parâmetro de rede e tamanho das partículas dos eletros catalisadores Pt/C e os bi metálicos (PtCd/C e PtMo/C), preparados pelo método de redução a álcool.

Catalisadores	Pico reflexão (220) <sub>pt</sub> /°	Pâmetro de rede a <sub>cc</sub> (Å)	Tamanho cristalino (nm) DRX
Pt/C	33,785825	3,918	2,74
PtCd/C (90:10)	33,965375	3,900	2,65
PtCd/C (80:20)	34,051310	3,891	3,86
PtCd/C (70:30)	34,063538	3,890	3,03
PtMo/C (90:10)	34,017755	3,894	2,76
PtMo/C (80:20)	33,989925	3,930	2,85
PtMo/C (70:30)	33,584795	3,897	2,74

**Fonte:** Coutinho, 2017.

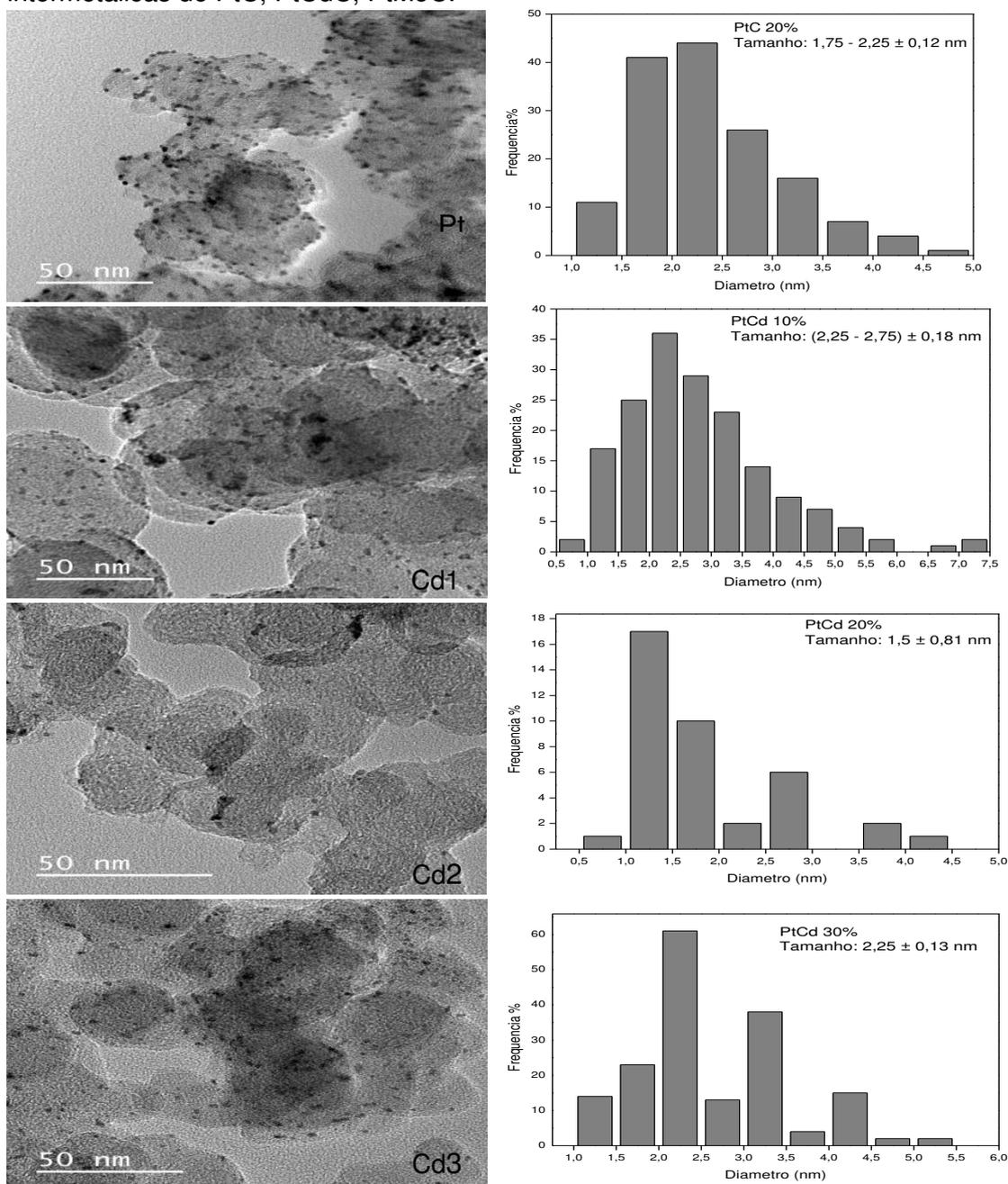
O parâmetro encontrado para o eletrodo Pt/C foi de 3,918nm que está em concordância com, o valor da literatura 3,923nm, Silva et al. (2010). No entanto um pouco menor, sendo um indício de contração da rede cristalina devidos ao caráter nanométrico que em virtude das tensões superficiais geralmente apresentam esse efeito. Os valores dos parâmetros para os eletros catalisadores da série PtMo/C e PtCd/C na Tabela 4, são ligeiramente menores comparado com o eletro catalisadores Pt/C, indicando que não houve mudança na estrutura no plano da Pt com adição de molibdênio e Cádmiu, exceto o eletrodo Pt80Mo20/C que apresentou um leve aumento no valor do parâmetro em relação a Pt/C apresentando uma ligeira mudança na estrutura da Pt. Esta mudança está relacionada com a mudança do ângulo de Bragg, com adição de certa quantidade de molibdênio ou cadmio, conforme a literatura. Santiago, et. al. (2003), verificou uma pequena redução nos valores dos parâmetros de rede com a inserção do molibdênio. Porém Urian, et. al. (2003), relata que a variação dos parâmetros encontrados é insignificante, pois, as variações dos parâmetros nos catalisadores foram muito pequenas.

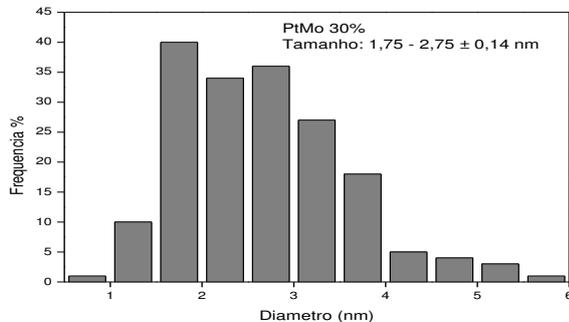
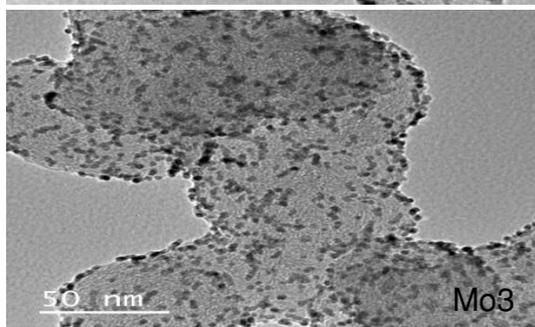
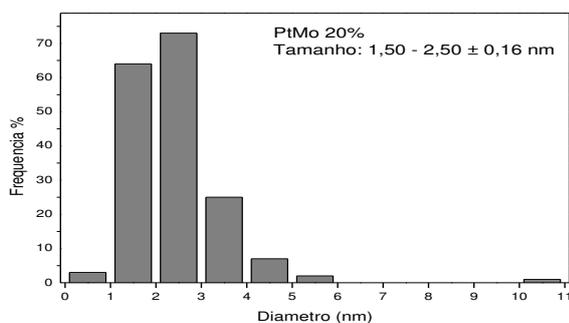
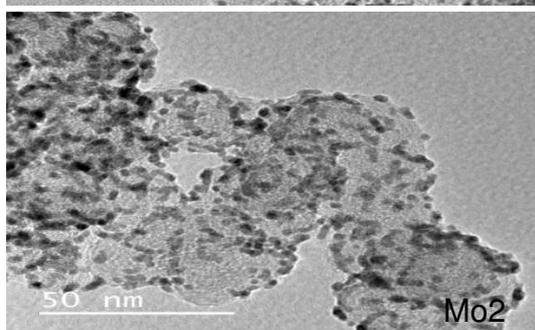
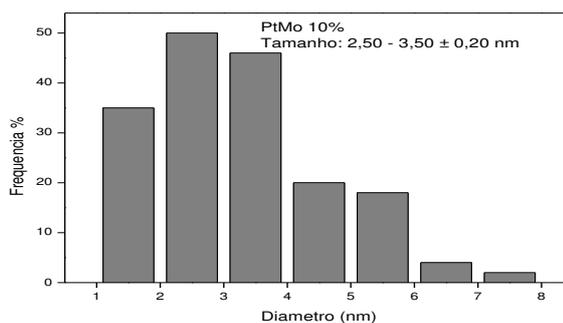
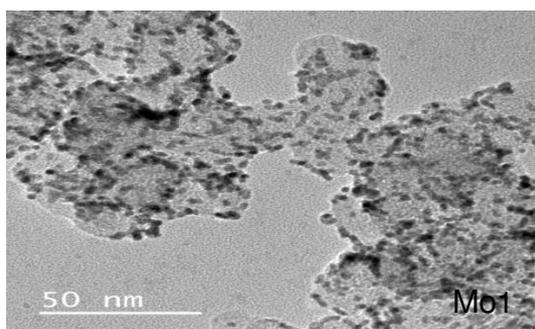
Os valores de tamanho dos cristalitos apresentado na Tabela 4 estão muito próximos, para os diferentes catalisadores e não ultrapassaram a faixa de 4,0 nm. Estes valores muito próximos entre si demonstraram que as partículas se apresentam bem dispersas e suportadas no carbono e que o método da redução por álcool para obtenção de partículas nanométricas é bastante

eficiente. Estes dados mostram uma semelhança com os avaliados por (ALMEIDA, et al. 2012 e SPINACÉ, et al. 2010) que, utilizando também o método por redução de álcool, encontraram cristалitos na faixa de 2,0 - 3,0 nm.

A Figura 10 apresenta a imagem da microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores Pt/C, PtCd/C e PtMo/C e seus respectivos histogramas, preparados pelo método de redução a álcool.

**Figura 10:** Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas das nanopartículas intermetálicas de PtC, PtCdC, PtMoC.





Fonte: Coutinho, 2017.

As imagens mostraram a morfologia e o tamanho das partículas, o tamanho das partículas pode ser observado na cor preta e parte cinza representa o suporte de carbono. Observou-se que os eletrocatalisadores apresentaram na maioria uma boa dispersão e distribuição das partículas no suporte de carbono, exceto PtCd/C (80,20). Percebeu que em todos os catalisadores a formação de aglomerados e partículas praticamente todas ovais.

**Tabela 5:** Tamanho de partícula por MET para os catalisadores Pt/C e a série de PtCd/C e PtMo/C.

Catalisadores	Diâmetro de partícula MET (nm)
Pt/C	1,75 - 2,25
PtCd/C (90:10)	2,25 - 2,75
PtCd/C (80:20)	1,25 - 1,75
PtCd/C (70:30)	2,25 - 3,5
PtMo/C (90:10)	2,5 - 3,5
PtMo/C (80:20)	1,50 - 2,5
PtMo/C (70:30)	1,75 - 2,75

**Fonte:** Coutinho, 2017

Com a ajuda dos histogramas, pode-se observar na Tabela 5 que todos os catalisadores possuem diâmetros médios inferiores a 4nm. Os catalisadores bi metálicos PtCd/C apresentaram tamanhos entre (2,25 a 3,50)nm, exceto o eletro catalisador Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C por não ter apresentado uma boa distribuição e por ter formado muita segregação, apresentou um tamanho de 1,75nm. Para os catalisadores PtMo/C os tamanhos das partículas variam entre (1,5 a 3,5)nm dentro da mesma variação de percentagem. Em vista dos resultados obtidos a presença do metal possibilitou um aumento no tamanho das partículas.

Estes resultados atestaram que o método de redução por álcool é bastante efetivo para a preparação dos eletrocatalisadores, por apresentar uma boa reprodutibilidade e ótimas semelhanças entre os tamanhos das partículas analisadas tanto no TEM como no DRX, segundo (CHAN, et. al. 2004; KIM, et. al. 2008).

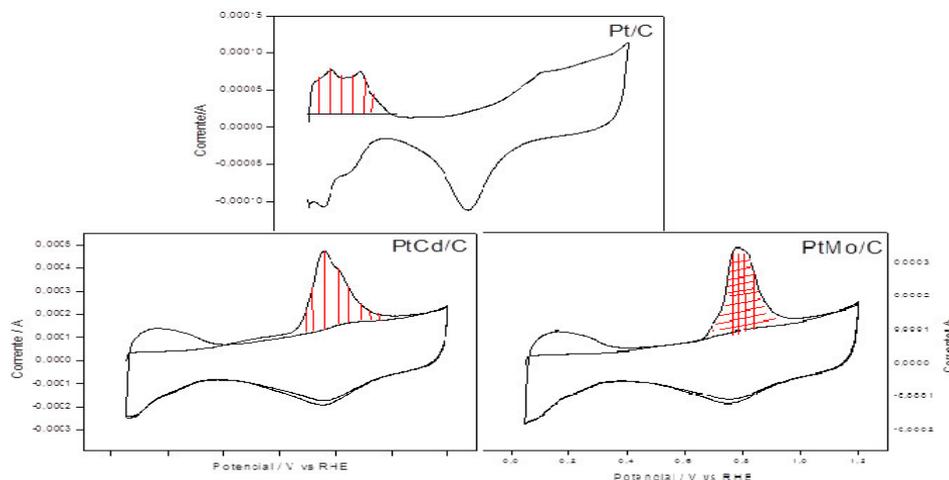
### 4.3. Caracterização Eletroquímica

#### 4.3.1. Determinação da área ativa e fator de rugosidade

Para todos os resultados eletroquímicos, a intensidade de corrente obtida nos eletro catalisadores, foi normalizada através da integração da área de

dessorção de hidrogênio para Pt/C e pela adsorção de monóxido de carbono para os eletros catalisadores PtCd/C e PtMo/C mostrado na Figura 11.

**Figura 11:** Normalização da área dos eletrocatalisadores. (a) área de hidrogênio Pt/C, (b) área de CO para PtCd/C , (c) área de CO para PtMo/C.



**Fonte:** Coutinho, 2017.

Para calcular área ativa dos eletrodos utilizou o processo de dessorção de hidrogênio para o Pt/C, assumido que a dessorção de uma monocamada de hidrogênio gera uma carga de 210  $\mu\text{C}$ . Em relação aos eletros catalisadores PtCd/C e PtMo/C levou em consideração a adsorção de monóxido de carbono, com a oxidação de uma monocamada de CO a uma carga de 420  $\mu\text{C}$ , conforme a equação 2 e 3, segundo (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). O fator de rugosidade foi calculado pela relação (área ativa / área geométrica). Os valores da área ativa mostrada pelos catalisadores Pt/C, série PtCd/C e série de PtMo/C são mostradas na Tabela 6.

**Tabela 6:** Normalização da área dos eletros catalisadores, Pt/C, PtCd/C e PtMo/C, preparado pelo método de redução a álcool.

Catalisadores	Área ativa/ $\text{cm}^2$	Fator de rugosidade
Pt/C	5,10	26
PtCd/C (90 : 10)	3,77	19
PtCd/C (80 : 20)	4,05	21
PtCd/C (70 : 30)	3,00	15
PtMo/C (90 : 10)	3,96	20
PtMo/C (80 : 20)	4,35	22
PtMo/C (70 : 30)	4,83	24

Fonte: Coutinho, 2017.

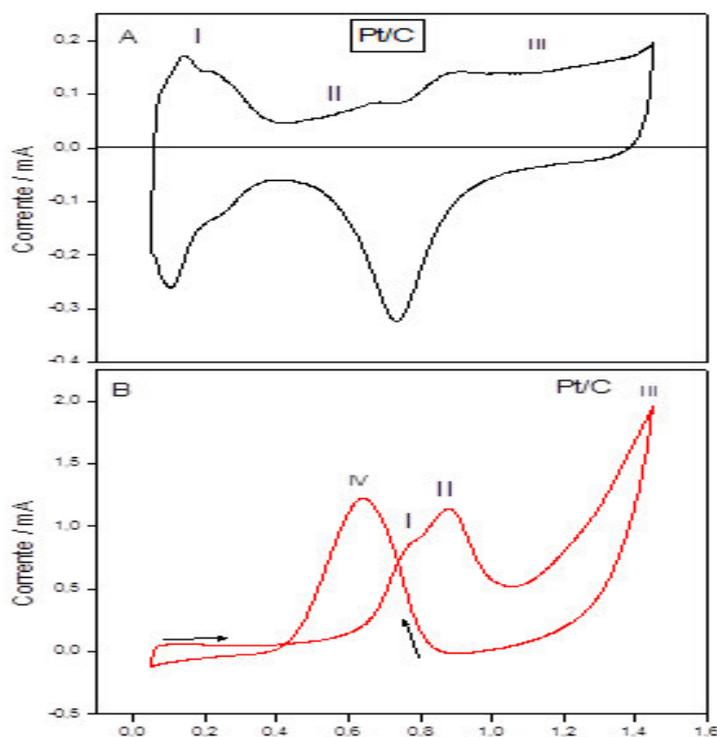
Os resultados mostraram que os catalisadores apresentaram uma área ativa média em torno de  $4,0 \text{ cm}^2$  e o fator de rugosidade de 21. Esses dados mostram que o método de redução álcool apresentou eletro catalisador como alta rugosidade e boa área superficial ativa, conforme (DOS ANJOS et. al. 2007).

### 4.3.2. Voltametria e Cronometria

#### 4.3.2.1. Eletro oxidação no eletrodo de Pt/C.

A Figura 12, mostra o voltamograma cíclico da Pt/C em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol/L em presença e ausência de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  0,1 mol/L.

**Figura 12:** Figura 13: Voltamograma cíclico da Pt. (a) ausência do álcool, (b) presença de álcool (EG 0,1 mol/L). Saturado com  $\text{N}_2$  com velocidade de 25 mV/s , temperatura ambiente.



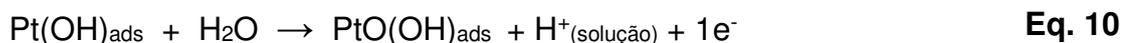
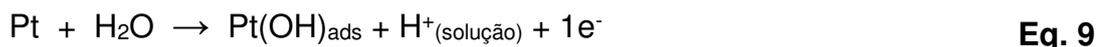
Fonte: Coutinho, 2017.

Observa na Figura 12a, que na região I entre 50 a 400 mV vs ERH, ocorre o processo de adsorção de hidrogênio atômico, formado pela redução dos íons de  $\text{H}^+$  presente na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio

adsorvido varredura (varredura anódica), segundo Ticianelli e Gonzalez (2005); Angerstein-Kozłowska, et. al (1973).



Na região II 400 e 800 mV, o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas corrente capacitivas, correspondente à acomodação dos íons na dupla camada. Uma terceira região de interesse visto no voltamograma, esta localizada entre o potencial de 800 a 1450 mV vs ERH, correspondem ao processo de oxidação da Pt seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo, conforme a literatura Santos e Tremiliosi-Filho (2001); Angerstein-Kozłowska, et. al 1973.



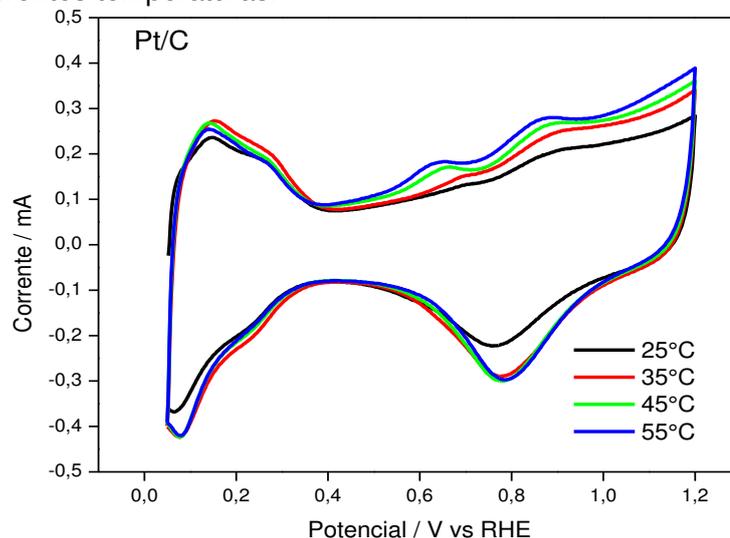
Na Figura 12b, com a presença do etileno glicol a região de adsorção e dessorção de hidrogênio desaparecem, indicando a presença das moléculas de álcool adsorvida nesse potencial no sitio catalítico da Pt. Observou-se um aumento de corrente a partir de 350mV até a formação de um pico duplo entre 760 a 860 mV na região (I e II). Isso ocorre devido a presença de moléculas de álcool oxigenadas proveniente da adsorção e posteriormente dissociação das moléculas de água na superfície do eletrodo de Pt, segundo (FERNANDES et. al 2012; GOMES et. al 2013.). Após 860 mV há um decréscimo da corrente até 1000 mV, devido a inibição das moléculas de água, após uma forte competição dos adsorbatos pelos sítios ativos. Observou ainda um novo aumento de corrente até 1450 mV (região III). Isso se deve pela reação entre as espécies adsorvida do álcool (CO<sub>2</sub> e Ácidos Carboxílicos) e óxidos superficial da platina, conforme (FERNANDES et. al 2012; GOMES et. al 2013). No sentido reverso ocorre um decréscimo de corrente até 850 mV, devido a redução dos óxidos da Pt, com isso há um novo favorecimento para a adsorção do álcool pelos sítios

catalíticos estarem livres, levando um novo aumento de corrente até 640 mV (região IV).

#### 4.3.2.2. Influência da temperatura na oxidação da Pt em no meio ácido.

A Figura 13, mostra a influência da temperatura no eletrodo Pt/C, nos voltamogramas cíclico. A influência da temperatura no eletrodo de hidrogênio é um tema bastante discutido na literatura (ABRUNÃ, et. al.). Pois a temperatura favorece o deslocamento do potencial do eletrodo de hidrogênio.

**Figura 13:** Voltamograma cíclico do eletro catalisador Pt/C em HClO<sub>4</sub> 0,1mol/L, V= 0,015 Vs-1, em diferentes temperaturas.



**Fonte:** Coutinho, 2017.

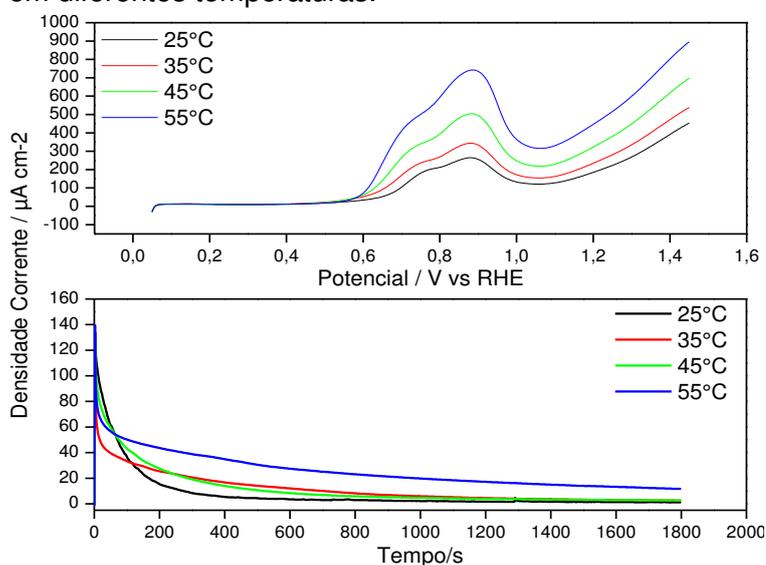
Observou-se um pequeno aumento de corrente da região de adsorção e dessorção de hidrogênio sem deslocamento nos potenciais. Na região de corrente capacitiva (400 – 800)mV houve um aumento no voltamograma, afirmando um acréscimo de corrente com o aumento de temperatura. Com aumento da temperatura para 55°C observou um deslocamento no início da oxidação para potenciais menores e acréscimo considerado de até 31% na corrente referente a 25°C, percebeu-se a formação de um pico na região da dupla camada em 600mV. Esse pico pode está relacionado com a desprotonação do ácido perclórico, levando a formação oxiácido segundo Vogel e Barris, (1978). Na varredura reversa da redução de óxido observou um

acréscimo de corrente que está associada a uma maior quantidade de oxido formado com o aumento a temperatura e um deslocamento um pouco visível para região mais positivas.

#### 4.3.2.3. *Influência da temperatura no eletro oxidação de Etileno Glicol no Eletrodo Pt.*

Na Figura 14 são apresentados os resultados da influência da temperatura nos voltamogramas de Pt obtidos para as varreduras lineares entre 50 mV a 1450 mV e nas medidas de estabilidade de corrente, através da cronometria para a oxidação do Etileno Glicol em 0,1M. As medidas cronométricas foram realizadas em triplicatas, realizando um salto de potencial de 0,05 V para 0,5 V durante o tempo de 1800 s.

**Figura 14:** Varredura Linear do eletrodo Pt/C em HClO<sub>4</sub> (0,1mol/L) + EG (0,1mol/L) a 0,025 V s<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas. Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,1 mol/L) + HClO<sub>4</sub> (0,1mol/L) em diferentes temperaturas.



Fonte: Coutinho, 2017

Segundo Almeida *et. al* (2015), a oxidação do Etileno Glicol a temperatura ambiente é de grande dificuldade. No entanto, podemos observar no voltamograma na Figura 14 que o aumento da temperatura provocou um pequeno deslocamento no potencial de início da oxidação do EG, e aumento na

atividade catalítica que são apresentados na Tabela 7. Além disso, ocorre a formação de um ombro a potenciais próximos de 700 mV, indicando a oxidação de espécies nessa região.

**Tabela 7:** Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C com influência da temperatura.

TEMPERATURA (°C)	INICIO OXIDAÇÃO (V)	CORRENTE MAXIMA PICO ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
25	0,38	264
35	0,30	343
45	0,28	503
55	0,27	742

**Fonte:** Coutinho, 2017

Dados obtidos na literatura informam que o aumento da temperatura favorece o aumento da carga da formação de óxidos de Pt, e a maior interação com as espécies doadoras de oxigênios, o que favorece a oxidação mais eficaz dos adsorbatos presente na reação, (CAMARGO et. al 2010; ARAUJO 2013).

Os cronoamperogramas apresentados na Figura 14 mostraram que inicialmente no momento do salto observou um alto valor de corrente oriundo da oxidação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador. Após isso nota-se uma queda na corrente até chegar a um estado estacionário a um tempo de 200s. Este efeito tem origem na cinética da reação do EG e o decaimento da corrente e na formação de adsorbatos na superfície do eletrodo da platina que bloqueia os sítios ativos do catalisador segundo a literatura (PREVIDELLO et. al 2009; COHEN et. al 2007).

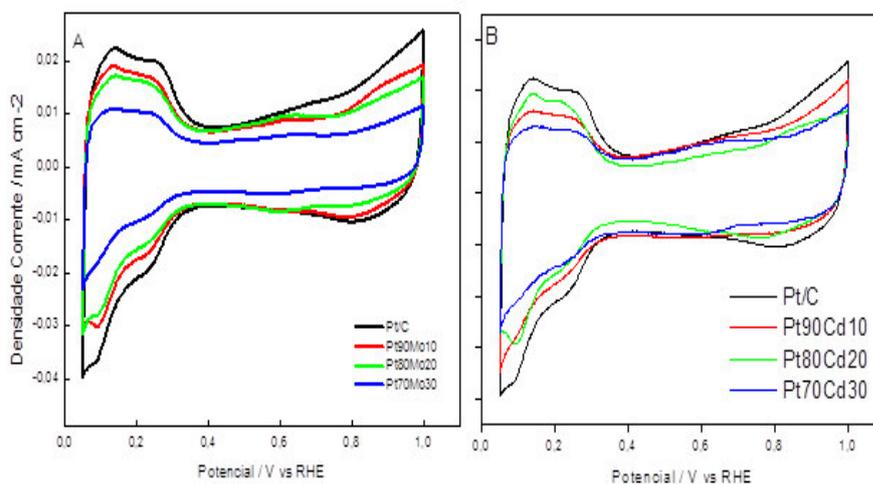
O Efeito da temperatura na cronoamperimetria pode ser convertido em energia de ativação ( $E_a$ ), calculada pela equação de Arrhenius em curva da relação  $\ln j$  vs  $1/T$ . Para o eletrodo Pt/C a energia de ativação encontrada foi de  $37\text{KJ mol}^{-1}$ . Previdello et al 2007, em seu trabalho com etanol com variação de temperatura entre  $25^\circ\text{C}$  a  $95^\circ\text{C}$  e potencial de 500 mV em eletrodo Pt poli Cristalina apresentou um valor de  $E_a$  de  $5,9\text{ KJ mol}^{-1}$ .

Segundo NETO, et. al. 2003, a oxidação de espécies na superfície de eletrodos de Pt estão basicamente relacionadas com a dissociação de água na superfície do eletrodo. A água dissociada forma espécies oxigenadas que facilitam a oxidação de adsorbatos, como o monóxido de carbono (CO), mas, leva também a formação de produtos solúveis oriundos de reações paralelas como os ácidos carboxílicos. Estudos envolvendo a formação de óxidos de Pt em função da temperatura mostraram um aumento de  $6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  na carga referente a redução de óxidos quando o ácido perclórico era usado como eletrólito.

#### 4.3.2.4. Comportamento voltamétrico em eletrólito de suporte para os eletrodos Bi – metálicos (PtMo/C e PtCd/C)

A Figura 15 mostra os voltamogramas cíclicos e normalizados pela área ativa dos catalisadores bi - metálicos, comparados com Pt/C no eletrólito de suporte ( $\text{H}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L).

**Figura 15:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de a) Pt/C, Pt90Mo10/C Pt80Mo20/C e Pt70Mo30/C, b) Pt/C, Pt90Cd10/C Pt80Cd20/C e Pt70Cd30/C em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol/L a  $25^\circ\text{C}$  em de  $15 \text{ mV s}^{-1}$ .

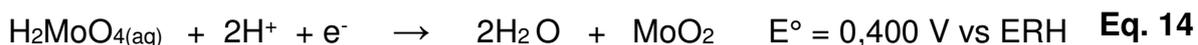
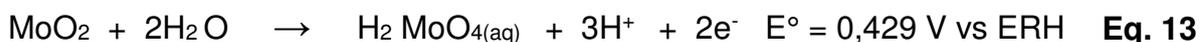
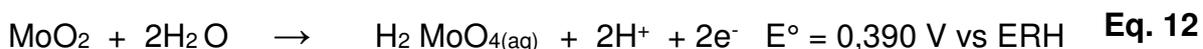


**Fonte:** Coutinho, 2017.

Na Figura 15a esta apresentada os voltamogramas da série dos eletrodos de PtMo/C e Pt/C no eletrólito de suporte, observou-se duas regiões a região de adsorção/dessorção de hidrogênio e dupla camada. Na região de adsorção/dessorção de hidrogênio os picos ficaram pouco definidos em relação

o eletrodo de platina. Esse fator se deu devido aos efeitos das espécies provenientes da ação de agentes redutores do método usado e de óxidos formados em baixos potenciais OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003); COLMATI Jr., F. et al (2002). Todos os catalisadores das séries de PtMo apresentaram resultados de corrente reduzida na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, esse fato poderia estar relacionado pela presença do teor de molibdênio comparado com a Pt/C. visto ainda pequena redução de correntes na dupla camada. Este comportamento afeta significativamente a resposta eletrocatalítica e pode estar relacionado ao recobrimento dos sítios de platina pelo Molibdênio, pois, provavelmente, a redução da platina ocorre a uma maior velocidade do que o Molibdênio, com isso impedindo a formação da liga, algo comprovado pelo DRX.

Lebedeva, N. P. et al (2005), relatou que os voltamogramas cíclicos de PtMo/C são muitos complexos e que na maioria dos casos a atribuição dos picos é dada pela distinção qualitativa entre as respostas de oxidação e redução da platina e do molibdênio. DOS ANJOS, D. et. al (2006), observou –se em seu trabalho a formação de um pico anódico na região de 450mV, atribuído a formação do óxido de Mo. Algo que não se concebeu em meus voltamogramas. Nesse sentido a autora relata que a oxidação do Mo envolve várias etapas como mostra as equações abaixo.

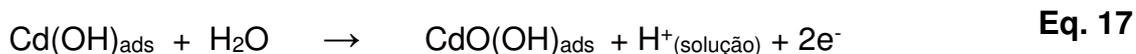
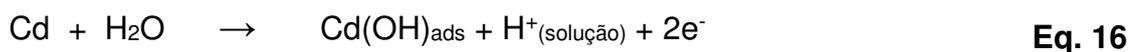


E que algumas espécies solúveis de molibdênio, como  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , podem ser reduzidas de acordo com a seguinte equação:



Na Figura 15b, observou o mesmo comportamento dos eletrodos de PtCd/C comparado com os de PtMo/C. dessa forma apresentou somente duas regiões. Na região de adsorção/dessorção de hidrogênio os picos ficaram pouco definidos e uma densidade de corrente menor em relação a Pt/C. A região de dupla camada apresentou um nível de corrente menor comparado com a Pt/C. O eletrodo de Pt<sub>90</sub>Cd<sub>10</sub>/C, apresentou um maior nível de corrente na dupla camada que os outros da série de PtCd/C. isso sugere que tem mais espécies oxigenadas disponível mas não é possível avaliar a extensão de formação destes óxidos através de voltamogramas cíclicos.

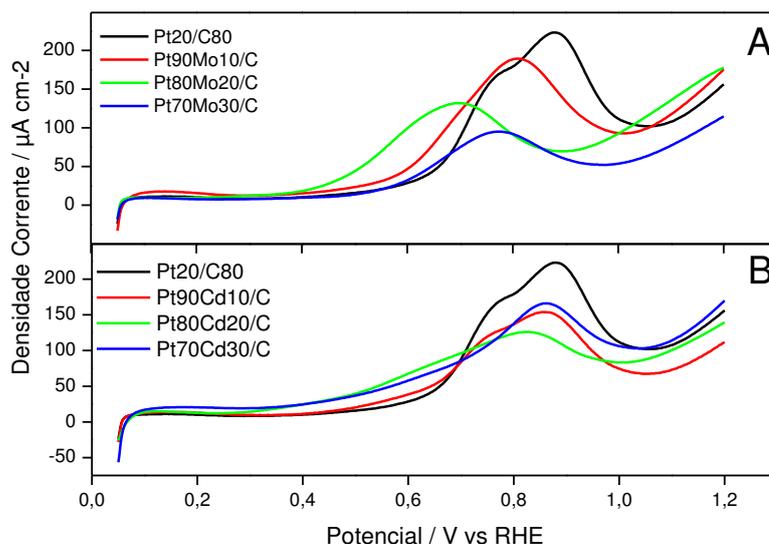
Segundo a literatura a oxidação da platina se propõe conforme a equações 9 e 10. Dessa forma sugiro que a oxidação do Cd se comporta analogicamente, como mostra a equação 15.



#### **4.3.2.5. Estudo comparativos da oxidação de Etileno Glicol nas ligas bi metálica de PtMo/C e PtCd/C.**

A oxidação do etileno glicol nos eletrodos de PtMo/C e Pt/Cd são visto na Figura 16 e os resultados apresentado na Tabela 8.

**Figura 16:** Varredura Linear do eletrodo bi metálica em  $\text{HClO}_4$  (0,1M) + EG (0,1mol/L) a  $0,025 \text{ V s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . (a) série de PtMo/C; (b) série PtCd/C.



**Fonte:** Coutinho, 2017.

**Tabela 8:** Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C e séries de PtMo/C e PtCd/C.

ELETROCATALISADOR	INICIO OXIDAÇÃO (V)	CORRENTE MÁXIMA PICO ( $\mu\text{A}/\text{gcm}^2$ )
Pt/C	0,38	223
Pt <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub> /C	0,33	189
Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C	0,19	132
Pt <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub> /C	0,24	95
Pt <sub>90</sub> Cd <sub>10</sub> /C	0,33	154
Pt <sub>80</sub> Cd <sub>20</sub> /C	0,24	126
Pt <sub>70</sub> Cd <sub>30</sub> /C	0,30	166

**Fonte:** Coutinho, 2017.

Nas varreduras anódicas observou que os eletrodos da série Mo apresentaram o menor início de oxidação comparado com Pt/C e uma alta atividade catalítica em potenciais menores (0,3v – 0,4v), que é a área de interesse das células combustíveis. O catalisador Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C apresentou o menor potencial inicial 0,19v pra oxidação de etileno glicol e o melhor desempenhos na área de interesse das células combustíveis, apesar de não apresentar a maior atividade catalítica em potenciais elevados. Portanto,

Pt<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>/C foi o que mostrou maior densidade de corrente em altos potenciais comparados com os outros eletrodos da série do molibdênio, visto na tabela 8.

Para a série de PtCd/C na figura 16b, observou-se o mesmo comportamento da série do Mo. Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C apresentou o melhor início de oxidação 0,24v e maior atividade catalítica em potenciais menores comparado com os demais catalisadores da série de cadmio e do eletrodo Pt/C. Portanto Pt<sub>70</sub>Cd<sub>30</sub>/C obteve o melhor desempenho catalítico em potenciais maiores, mostrado na Tabela 8.

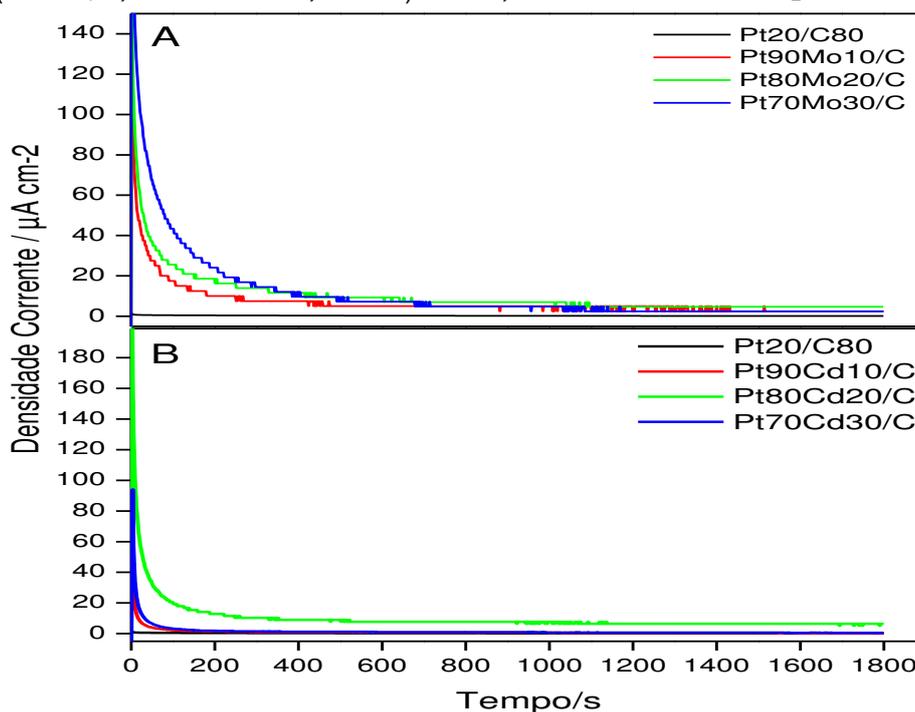
Segundo Oliveira, et al. (2003), o catalisador mais aceitável tecnologicamente foi aquele que apresentou um início de potencial de oxidação o menor possível, embora não apresente o melhor desempenho na corrente de oxidação em potenciais mais elevados. Neste trabalho os resultados mostraram que os eletrodos da série de PtCd/C e PtMo/C, com composições maiores de Mo e Cd, apresentaram os menores potenciais de oxidação conforme a Tabela 8. Diferindo dos valores obtidos por este autor, onde as melhores misturas foram as que apresentaram uma menor quantidade de Mo.

Neto, et. al (2003) em seu trabalho a base de metanol, utilizou catalisadores a base PtMo/C em diferente composição preparados pelo método de ácido fórmico, obteve resultados de potenciais próximos de 550 mV.

Dos Anjos et. al (2006) e Soares, (2011), em seus trabalhos com PtMo/C, observaram que a oxidação de etanol e metanol ocorre a partir de 0,4V e 0,5V, respectivamente.

Na Figura 17 são apresentados os cronoamperogramas obtidos para a oxidação de EG com os eletrodos de Pt/C e a série de PtMo/C e PtCd/C, sob um potencial de 500 mV, em solução de 0,1 HClO<sub>4</sub> e 0,1 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 30 minuto, em temperatura ambiente.

**Figura 17:** Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtMo/C e PtCd/C comparado com Pt/C em(  $\text{HClO}_4$  0,1mol/L+ EG 0,1mol/L).  $E = 0,50\text{V}$ . Saturado com  $\text{N}_2$ .



**Fonte:** Coutinho, 2017.

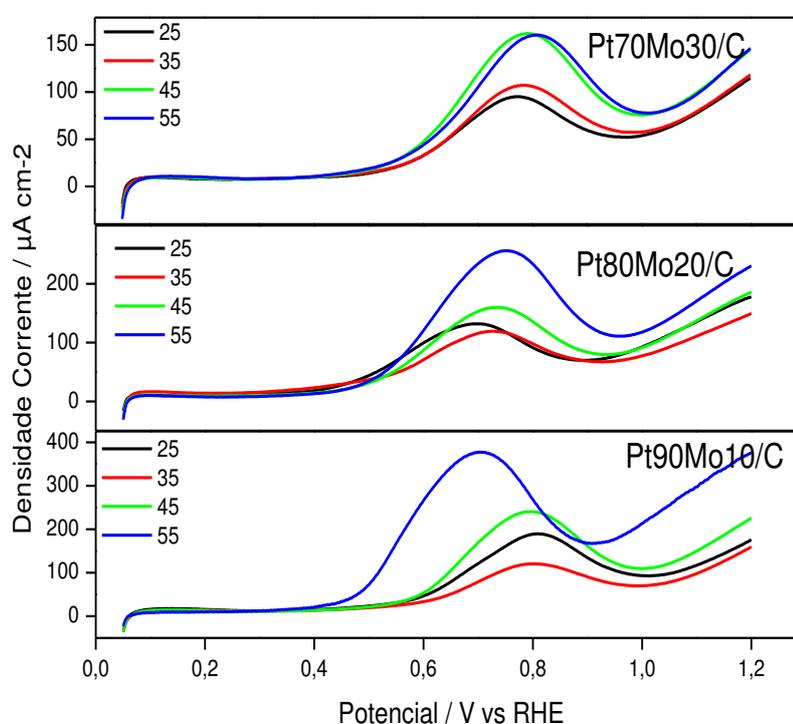
Observou-se nos cronoamperogramas dos catalisadores sintetizados das séries de PtMo/C e PtCd/C, que os resultados apresentados estão de acordo com os voltamogramas da figura 16.

Para a eletrooxidação do EG em potenciais baixos todos os catalisadores foram ativos, porém, os eletrodos bi metálicos apresentaram correntes superior comparado com o eletrodo de Pt/C. Com esses resultados observou um efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina. Com isso, podemos acreditar que os catalisadores contendo molibdênio e cádmio se mostraram promissores na redução dos potenciais iniciais com consequentemente um aumento de atividade eletrocatalítica em baixos potenciais. Em relação a séries bi metálicas os eletrodos de  $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{80}\text{Cd}_{20}/\text{C}$ , apresentaram um melhor desempenho em baixos potenciais e um início de oxidação menor na oxidação do EG.

#### 4.3.2.6. Influência da temperatura na eletrooxidação de Etileno Glicol no Eletrodo PtMo/C

Na Figura 18 são apresentados os resultados da influência da temperatura nos voltamogramas da série dos catalisadores PtMo/C obtidos para as varreduras lineares entre os potenciais 50mV a 1200mV da oxidação do etileno glicol 0,1 mol/L.

**Figura 18:** Varreduras lineares anódicas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol (0,1 mol/L) na série de PtMo/C em meio ácido ( $\text{HClO}_4$  0,1 mol/L), e  $v = 25\text{mV/s}$ . Saturada com  $\text{N}_2$ .



**Fonte:** Coutinho, 2017.

**Tabela 9:** Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies dos eletrodos PtMo/C.

CATALISADOR	INICIO OXIDAÇÃO (V) 25° / 55°	CORRENTE MAXIMA PICO ( $\mu\text{A}/\text{gcm}^2$ ) 25° / 55°
Pt <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub> /C	0,33 / 0,28	189 / 377
Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C	0,19 / 0,22	132 / 256
Pt <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub> /C	0,24 / 0,28	95 / 160

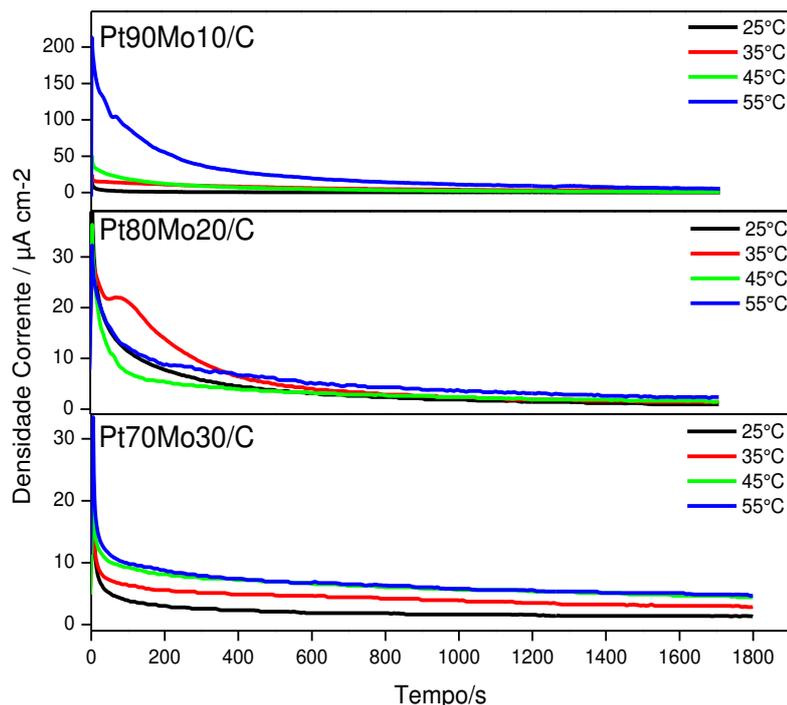
**Fonte:** Coutinho, 2017.

Assim como foi visto para a platina, o efeito da temperatura nos eletrodos de PtMo/C favorece um deslocamento para potenciais mais negativos somente para o eletrodo Pt<sub>90</sub>Mo<sub>10</sub>/C, exceto o eletrodo Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C e Pt<sub>70</sub>Mo<sub>30</sub>/C que obteve um acréscimo de 40 mV, um aumento considerável de corrente máxima de pico em cerca de 200% para potenciais elevados como mostra a Tabela 9. Conforme foi observado, a temperatura afeta a região de formação de óxidos em Pt em altos potenciais, com o aumento na carga de formação de óxidos, mais espécies doadoras de oxigênio estão disponíveis para reagirem com quaisquer outras espécies adsorvidas ou em solução, isto justifica as maiores correntes encontradas nestas regiões.

Observou-se ainda que o aumento da concentração do metal favorecesse um decréscimo de corrente e um aumento de potencial como pode ser visto na tabela 9. Esse fator pode estar direcionado a forte ligação do metal ao oxigênio (M-O), diminuindo a capacidade o eletrodo oxidar o composto orgânico em potenciais elevados, ocasionando uma alta energia de ativação para o acoplamento de CO-O, dificultando a oxidação de CO, segundo (CAMPELL, et. al. 1981 e ROOT, et. al. 1983).

A Figura 19 mostra os cronoamperogramas obtidos durante a oxidação 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etileno glicol em meio ácido para diferentes eletro catalisadores da PtMo/C. Todos os experimentos foram realizados a um potencial constante de 0,5 V por 1800s em diferentes temperaturas.

**Figura 19:** Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtMo/C com variação temperatura em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol/L + EG 0,1 mol/L, E = 0,50V, Saturado N<sub>2</sub>, t =30 minuto.



Fonte: Coutinho, 2017

As Curvas Cronoamperométricas apresentadas na figura 19 estão de acordo com os voltamogramas da figura 18. Percebeu-se uma estabilidade melhor nas correntes em temperatura mais baixas. O aumento da temperatura apesar de favorecer processos eletroquímicos levando a um aumento da corrente faradáica nos eletrodos de PtMo, ocasiona, por outro lado, a menor estabilidade destas.

**Tabela 10:** Parâmetros eletroquímicos obtidos por Cronoamperimetria para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C e séries de PtMo/C, com variação de temperatura 25°C e 55°C e a Energia de ativação.

ELETRO CATALISADOR	CORRENTE MAXIMA PICO ( $\mu\text{A/gcm}^2$ ) 25° / 55°	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (KJ/Mol)
Pt <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub> /C	0,25 / 5,50	41
Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C	0,96 / 2,38	53
Pt <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub> /C	1,39 / 4,64	43
Pt/C	0,15 / 11,5	37

Fonte: Coutinho, 2017.

Os resultados da Tabela 10 mostraram que o eletrodo Pt<sub>90</sub>Mo<sub>10</sub>/C obteve um melhor resultado de corrente com o aumento da temperatura a 55° frente aos outros catalisadores de PtMo e a menor energia de ativação.

Assim como ocorreu no eletrodo Pt/C, o efeito da temperatura na cronoamperimetria pode ser convertido em energia de ativação ( $E_a$ ), calculada pela equação de Arrhenius em curva da relação  $\ln j$  vs  $1/T$ . Na tabela 10 são mostrados os resultados da  $E_a$  obtido pela variação da temperatura entre 25° a 55° e os valores de corrente estacionários ao fim de 1800s, para os catalisadores Pt/C, Pt<sub>90</sub>Mo<sub>10</sub>/C, Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C e Pt<sub>70</sub>Mo<sub>30</sub>/C, polarizado em 500 mV vs RHE nas temperaturas de 25 e 55°C.

Os resultados mostraram que o eletrodo Pt<sub>90</sub>Mo<sub>10</sub>/C obteve um melhor resultado com o aumento da temperatura a 55° frente aos outros catalisadores e a pior em temperatura ambiente, logo o eletrodo Pt<sub>70</sub>Mo<sub>30</sub>/C obteve um melhor desempenho em baixa temperatura. Isto nos sugere que o aumento de temperatura pode contribuir para enfraquecer a energia envolvida na ligação entre os metais e o oxigênio, facilitando a oxidação de intermediários adsorvidos na superfície catalítica do eletrodo de 10% Mo e melhorando a cinética da reação. Como já foi discutido, a Pt é envenenada rapidamente por espécies adsorvidas mesmo com a contribuição da energia proveniente do aquecimento do sistema. Logo se esperava que os catalisadores com maior concentração de Mo possuíssem os valores maiores de correntes. Isto fortalece a proposta de que a adição Mo em baixas percentagens em massa, combinado a Pt, é capaz de promover o rompimento da ligação entre carbonos e facilitar a oxidação de adsorbatos e/ou intermediários mais complexos. No caso, do catalisador contendo mais Mo, a temperatura parece não conseguir vencer a barreira de ativação da forte ligação deste metal com o oxigênio.

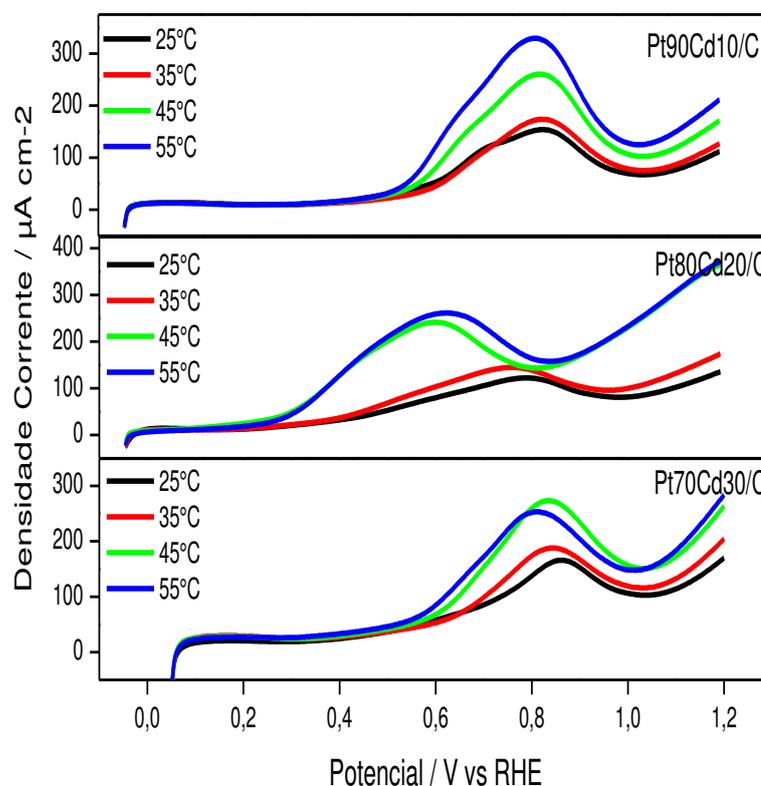
Herrero, et. al. (2004), mostraram que existe uma dependência da temperatura na oxidação do CO<sub>ads</sub> na superfície da Pt em meio ácido. Puderam observar que o aumento da temperatura resulta numa redução do potencial da oxidação do CO<sub>ads</sub>, assim como a redução do recobrimento da superfície.

Já o eletrodo Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C apresentou o pior desempenho dentre eles e a maior  $E_a$  entre os catalisadores sintetizados. Observou que todos os eletrodos de PtMo/C apresentaram uma valor maior de  $E_a$  em relação a Pt/C.

#### 4.3.2.7. Influência da temperatura na eletrooxidação de Etileno Glicol no Eletrodo PtCd/C.

Na Figura 20 são apresentados os resultados da influência da temperatura nos voltamogramas da série dos catalisadores PtCd/C obtidos para as varreduras lineares entre os potenciais 0,05 V a 1,2V da oxidação do etileno glicol 0,1M, em diferentes temperaturas e os resultados são mostrados na Tabela 11.

**Figura 20:** Varreduras lineares anódicas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol (0,1mol/L) na série de PtCd/C em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1mol/L), e  $v = 25\text{mV/s}$ . Saturado com N<sub>2</sub>.



**Fonte:** Coutinho, 2017.

**Tabela 11:** Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies dos eletrodos PtCd/C.

ELETRO CATALISADOR	INICIO OXIDAÇÃO (V) 25° / 55°	CORRENTE MAXIMA PICO ( $\mu\text{A}/\text{gcm}^2$ ) 25° / 55°
Pt <sub>90</sub> Cd <sub>10</sub> /C	0,34 / 0,30	154 / 329
Pt <sub>80</sub> Cd <sub>20</sub> /C	0,24 / 0,10	126 / 261
Pt <sub>70</sub> Cd <sub>30</sub> /C	0,30 / 0,26	166 / 253

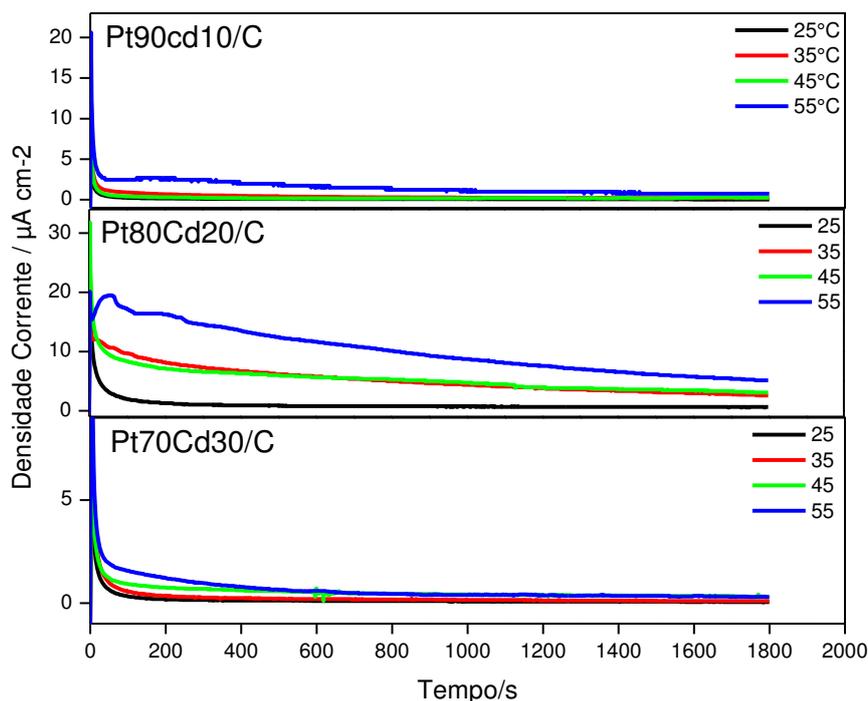
**Fonte:** Coutinho, 2017.

Como foi visto na platina a temperatura favorece amplamente o aumento de corrente e um pequeno deslocamento no potencial pra menos negativos. O aumento da corrente com a temperatura indica que o processo de oxidação de espécies adsorvidas na superfície do catalisador é dependente da temperatura.

Os resultados mostram que a presença da temperatura aumenta a corrente máxima em cerca de 200% para potenciais acima de 500mV vs RHE, favorece uma diminuição de potencias em 40mv, exceto para Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C que obteve uma diminuição em quase 100%. Observou-se que o aumento da concentração do metal esta ligado diretamente com a diminuição de corrente em alta temperatura, e o inverso em baixa temperatura, visto na Tabela 11. Observou-se que o eletrodo Pt<sub>70</sub>Cd<sub>30</sub>/C apresentou o melhor desempenho de corrente em baixa temperatura e Pt<sub>90</sub>Cd<sub>10</sub>/C em alta temperatura.

A Figura 21 Mostra os cronoamperogramas obtidos durante a oxidação 0,1 mol/L de etileno glicol em meio ácido para diferentes eletrocatalisadores da PtCd/C. Todos os experimentos foram realizados a um potencial fixo de 0,5v versus RHE durante 1800 segundos.

**Figura 21:** Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtCd/C com variação temperatura em HClO<sub>4</sub> 0,1mol/L + EG 0,1mol/L, E = 0,50V, Saturado N<sub>2</sub>, t= 30minuto.



**Fonte:** Coutinho, 2017.

Observou-se na Figura 21 que todos os resultados da cronoamperimetria estão de acordo com os voltamogramas apresentados na Figura 20, ou seja, o aumento de temperatura favorece um aumento de Corrente. Percebeu-se uma estabilidade melhor nas correntes em temperatura mais baixas.

**Tabela 12:** Parâmetros eletroquímicos obtidos por Cronoamperimetria para a oxidação do etileno glicol, sobre as superfícies de Pt/C e séries de PtCd/C, com variação de temperatura 25°C e 55°C e a Energia de ativação.

ELETRO CATALISADOR	CORRENTE MAXIMA PICO ( $\mu\text{A}/\text{gcm}^2$ ) 25° / 55°	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (KJ/Mol)
Pt <sub>90</sub> Cd <sub>10</sub> /C	0,29 / 2,13	22
Pt <sub>80</sub> Cd <sub>20</sub> /C	0,69 / 5,13	27
Pt <sub>70</sub> Cd <sub>30</sub> /C	0,50 / 2,90	20
Pt/C	0,15 / 11,5	37

Os resultados mostrados na Tabela 12 revelaram que a oxidação do etileno glicol para temperatura elevada favoreceu um acréscimo considerado pra todos os catalisadores, principalmente para Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C que teve um desempenho melhor na oxidação EG em sua série e melhor em temperatura.

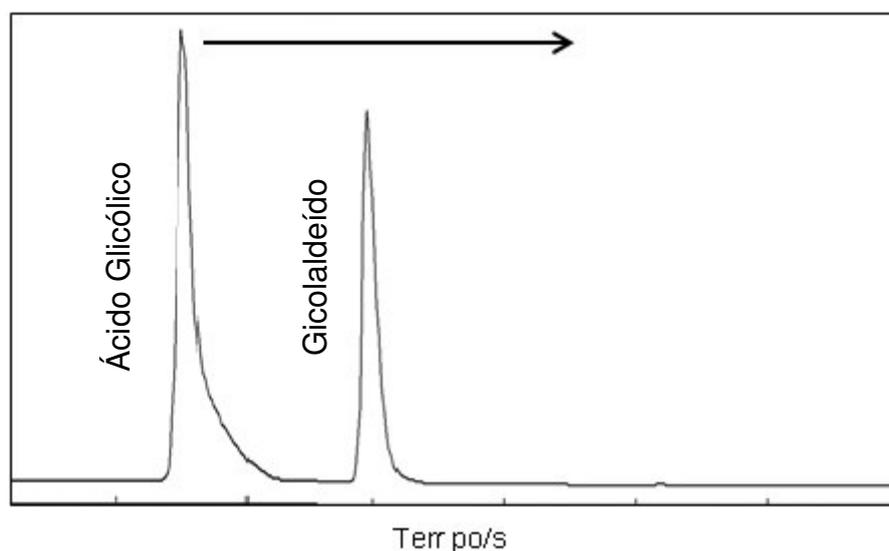
Pt<sub>90</sub>Cd<sub>10</sub>/C observou pior resultado entre os eletrodos apresentados. O aumento do metal de cádmio provoca uma diminuição no valor da  $E_a$ , exceto Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C e comparado com Pt/C apresentam valores menores. Favorecendo a maior facilidade nas quebras de ligação.

Em comparação aos eletrodos de PtMo/C da Tabela 10, apresentou resultados inferiores de corrente tanto em 25° e 55° na mesma proporção de massa, exceto pra Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub> em temperatura mais elevada. Essa diferença pode esta ligado no fato que os eletrodos de PtMo/C apresentaram o fator de rugosidade maior.

#### 4.4. Identificação dos produtos parciais da oxidação por Cromatografia Líquida de alto desempenho (HPLC).

Inicialmente, amostras contendo as substâncias puras que pudessem ser geradas durante a oxidação parcial do etileno glicol foram analisadas para observar o tempo de retenção de cada uma na coluna analítica. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

**Figura 22:** Cromatogramas obtidos para glicolaldeido e ácido glicólico, no tempo de 30 minutos.



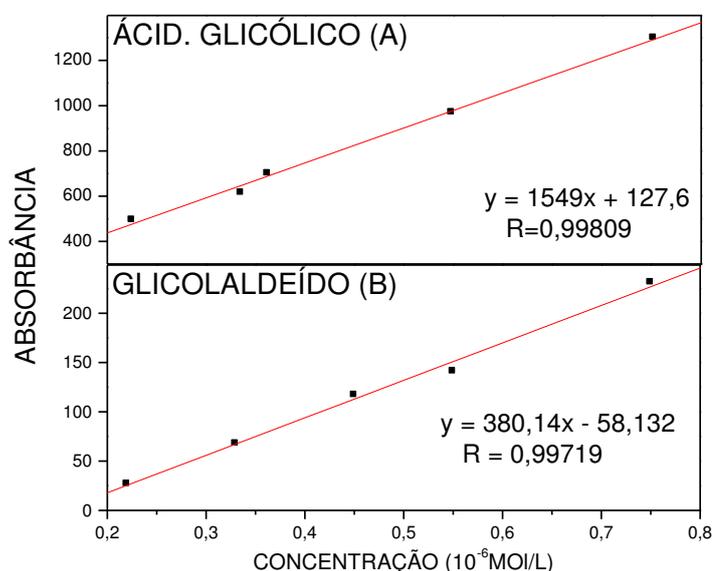
**Fonte:** Coutinho, 2017.

Observou-se na figura 22 que o primeiro pico que saiu após a injeção da substância pura no cromatógrafo foi o ácido glicólico no tempo de retenção

de 1,0 minutos, seguido por Glicolaldeído no tempo de 1,5 minutos. As análises das amostras contendo os possíveis produtos do etileno glicol foram analisadas e o tempo de retenção para cada pico observado nos cromatogramas foi comparado com aqueles observados para os padrões.

A quantificação dos possíveis produtos formados pela a oxidação do etileno glicol 0,1M em meio ácido ( $\text{HClO}_4$  01 mol/L) dos catalisadores, foram feita a partir da construção da curva de calibração obtida pela quantidade de matéria estimada pela solução padrão de Glicolaldeído e ácido glicólico. Conforme a Figura 23.

**Figura 23:** Construção da curva de calibração através das soluções padrões de ácido glicólico(a) e glicolaldeído(b).

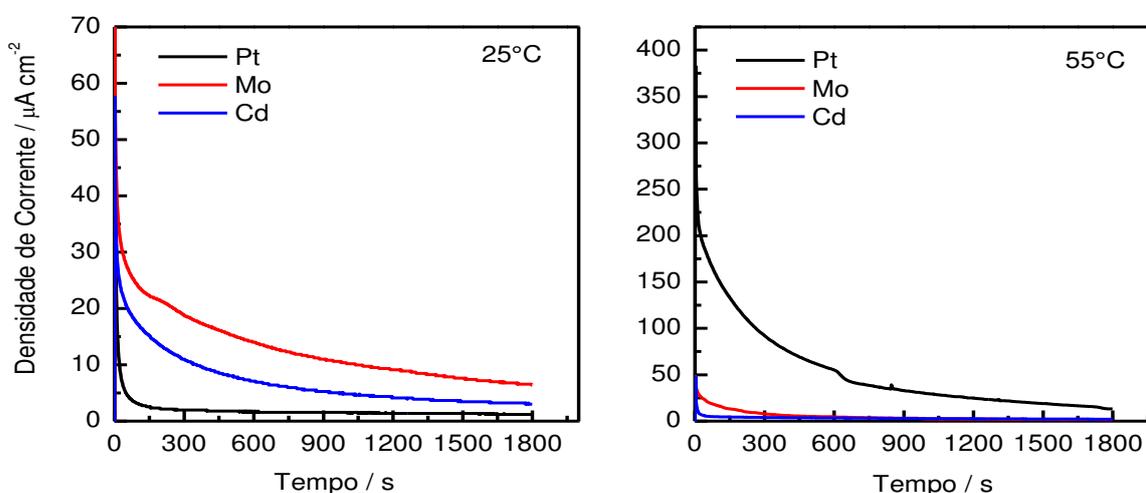


**Fonte:** Coutinho, 2017.

Em uma DAFC o que se deseja é que o combustível ao ser oxidado no anodo da célula seja diretamente convertido a  $\text{CO}_2$ . No entanto, resultado na literatura referente à eletrocatalise de álcoois tem mostrado que além do  $\text{CO}_2$  tem se observado por caminhos paralelos a presença de outros aldeídos e ácidos carboxílicos. Resultados obtidos por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ* e cromatografia líquida tem detectado a presença de glicolaldeído e ácido glicólico como principais produtos parciais de oxidação do etileno glicol (DAILEY et. Al. 1998). Com o intuito de identificar e quantificar os

produtos da oxidação do etileno glicol em meio ácido sobre os eletrodos de Pt/C, Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C, Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C foram realizadas medidas de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). Nesta etapa o álcool era inserido na célula e com o eletrodo polarizado a 0,05 V e logo em seguida realizado um salto de potencial a 0,50 V por 30 min em duas temperaturas distintas, 25 °C e 55 °C. O resultado das eletrólises para os eletrodos nas duas distintas temperaturas pode ser visto na Figura 24.

**Figura 24:** Curvas corrente versus tempo em função da temperatura para a oxidação de etileno glicol 0,1 mol/L em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1 mol/L), para os eletrocatalisadores de Pt<sub>80</sub>/C<sub>20</sub>, Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C e Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C a 25 °C e 55 °C, a 1800s.



**Fonte:** Coutinho, 2017

A partir dos dados de carga da eletrólise é possível estimar o quanto da carga obtida em cada temperatura foi utilizado para cada espécie. A quantidade de carga para cada uma das espécies pode ser calculada pela seguinte equação:

$$Q_i = n_i z_i F \quad \text{Eq 18}$$

Onde,  $n_i$  é o número de mols para cada uma das espécies formadas, calculado a partir dos resultados experimentais;  $z_i$  é o número de elétrons necessários para formar a espécie e  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 96.500 \text{ C}$ ). O rendimento em carga para cada espécie foi calculado a partir da relação com a carga total, medida experimentalmente:

$$\text{Rendimento em carga} = \frac{Q_i}{Q_T} \quad \text{Eq 19}$$

Por fim o rendimento para CO<sub>2</sub> foi calculado a partir da diferença:

$$Q_{\text{CO}_2} = Q_T - Q_i \quad \text{Eq 20}$$

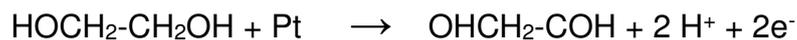
Os resultados obtidos pela quantificação dos subprodutos da oxidação do etileno glicol estão apresentados na tabela 13.

**Tabela 13:** Quantificação dos produtos detectados por CLAE, na eletrolise de 30 min do C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> a 0,50 V sobre os eletrodos de Pt/C, Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C, Pt<sub>80</sub>Cd<sub>20</sub>/C.

<b>Eletrodo</b>	<b>T / °C</b>	<b>Q<sub>T</sub> / C cm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> / nmol</b>	<b>CO<sub>2</sub> / nmol</b>
Pt/C	25	0,0035	8,13	2,03
Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C	25	0,0234	11,61	21,96
Pt <sub>80</sub> Cd <sub>20</sub> /C	25	0,0129	10,72	11,24
Pt/C	55	0,0956	6,21	97,91
Pt <sub>80</sub> Mo <sub>20</sub> /C	55	0,0092	11,43	7,27
Pt <sub>80</sub> Cd <sub>20</sub> /C	55	0,0058	7,51	4,57

Os resultados mostram que dos produtos formados via reações paralelas apenas o glicolaldeído foi detectado em quantidades mensuráveis durante a eletrólise do etileno glicol a 0,50 V. Além disso, não são observadas grandes diferenças nas quantidades de glicolaldeído nas duas temperaturas estudadas, indicando que o mecanismo que leva a formação do aldeído aparentemente não possui uma grande dependência com relação a temperatura. Embora o ácido glicólico tenha sido reportado na literatura (DAILEY et. al. 1998) como outro subproduto de oxidação do etileno glicol, no potencial de eletrólise utilizado não foi observado quantidades mensuráveis de ácido glicólico.

A formação de glicolaldeído depende apenas da perda de dois hidrogênio da molécula do etileno glicol para ser formado e de um único sítio livre do catalisador (eq. 21).



Já a formação do ácido glicólico dependerá da presença de espécies oxigenadas na superfície do catalisador bem como de um adsorbato específico para ser formado. Estudos de espectroscopia de infravermelho *in situ* para a oxidação de etileno glicol em eletrodos de PtRu mostram que a quantidade de ácido glicólico produzido a potenciais próximos de 0,50 V é muito pequena (DE LIMA et al. 2005). Por outro lado, o aumento de temperatura mostra valores de carga mais altos para o eletrodo de Pt/C. Este aumento de corrente em função da temperatura para o eletrodo de Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C pode estar ligado a formação de CO<sub>2</sub> oriundo da oxidação de CO adsorvido ou de outro adsorbato que leve a formação de CO<sub>2</sub> ( SHAO et. al. 2005; FARIA et. al. 2007; DE LIMA et. al. 2007).

## 5. CONCLUSÃO

A técnica de DRX para os catalisadores PtMo/C e PtCd/C apresentam parâmetro de rede muito próximo ao da Pt/C, onde somente a estrutura CFC foi identificada, não sendo possível, nas condições de análise utilizadas, identificar a fase contendo Mo e Cd ou suas ligas devido à mistura de fases. Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho foram ativos em baixos potenciais para oxidação do EG, ou seja, potenciais dentro da faixa aceitável para aplicação tecnológica.

Os resultados de EDX para os eletros catalisadores sintetizados por este método mostraram que os valores das razões atômicas são similares aos valores nominais. Segundo as técnicas de TEM e MEV, observou-se a formação de aglomerados em todos catalisadores principalmente nas ligas bi – metálicas e uma boa distribuição uniforme em todos os catalisadores, evidenciando a alta eficácia do método.

As varreduras lineares de potencial mostraram que a presença de Mo e Cd favorecem o início da oxidação para potenciais menos positivos e que a melhor composição fica ao redor de 20 %.

O aumento da temperatura proporcionou um deslocamento maior para potenciais menos positivos para o catalisador de Pt/C e a série PtCd/C, no entanto, para o eletrodo de Pt<sub>80</sub>Mo<sub>20</sub>/C e Pt<sub>70</sub>Mo<sub>30</sub>/C o aumento da temperatura teve um efeito negativo na catálise a potenciais baixos e altos.

Resultados de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência obtida após a eletrólise do etileno glicol a 0,50 V por 30 min revelaram a presença de glicolaldeído como subproduto de oxidação e por meio da carga obtida na eletrólise foi estimada a quantidade de CO<sub>2</sub>. A baixas temperaturas o eletrodo de Pt/C teve uma eficiência catalítica inferior as ligas gerando menores quantidades de CO<sub>2</sub> por outro lado a altas temperaturas o eletrodo de Pt/C teve uma eficiência melhor ao gerar quantidades de CO<sub>2</sub> superiores as ligas binárias.

## 6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar técnicas que permitam a identificação dos produtos formados durante as reações de oxidação dos alcoóis, tais como: FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) ou DEMS (Diferencial electrochemical mass spectroscopy);
  
- Estudar a composição da superfície dos catalisadores e os estados de oxidação das espécies superficiais, por meio da técnica de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy);
  
- Realizar testes em células a combustível alimentadas diretamente com os alcoóis (metanol, etanol e etileno glicol) sobre os melhores eletrocatalisadores para verificar a estabilidade e a atividade em função do tempo.

## 7. REFERÊNCIA

ALMEIDA, GRO et al. Efeito da variação da composição dos nanofios Pt– Ru/C na oxidação eletroquímica de metanol. **Blucher Chemical Engineering proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13636-13643, 2015.

ANDÚJAR J. M.; SEGURA F. Fuel cells: history and updating. **A walk along two centuries, Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309–2322, 2009.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, B. A.; J. **ELECTROANAL. CHEM.** 1973, 43, 9.

ARAUJO, Herbert Rocha: Eletro-oxidação de glicerol em eletrodos de Pt e PtRh em meio ácido: Estudo da variação de temperatura e da composição dos catalisadores/ Herbert Rocha Araujo. – 2013. Dissertação (programa de Pós Graduação em Química). UFMA, São Luis, 2013.

AYOUB, J.M.S.; GERALDES, A.N.; TUSI, M.M. TUSI; SPINACÉ, E. V.; NETO, A.O. Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). **Ionics**, v.17, p.559–564, 2011.

BABU, P.K; KIM, H.S. OLDFIELD, E., AND WIECKOWSKI, A. Electronic Alterations Caused by Ruthenium in Pt-Ru Alloy Nanoparticles as Revealed by Electrochemical NMR. **Journal of Physical Chemistry**. V. 107, p. 7595-7600, 2003.

BAYER, D.; BERENGER, S.; JOOS, M.; CREMERS, C.; TUBKE, J. Electrochemical oxidation of C2 alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 12660-12667. 2010.

BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4396-4406, 2008.

BING-JIAN SU, KUAN-WEN WANG, TIEN-CHUN CHENG, CHUNG-JEN TSENG. Preparation of PtSn/C electrocatalysts with improved activity and durability toward oxygen reduction reaction by alcohol-reduction process. **Materials Chemistry and Physics**, v.135, p.395-400, 2012.

BRANDALISE, M.; VERJULIO-SILVA R.W.R.; TUSI, M.M.; CORREA, O. V.; FARIAS, L. A.; LINARDI, M; SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO A. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction. **Ionics**, v.15, n.6, 743-747, 2009.

BRANDALISE M; TUSI, M.M; RITA, M. RODRIGUES, S.; SPINACÉ E. V.; OLIVEIRA NETO A.. Preparation and Characterization of PtSn/C-Rare Earth Using an Alcohol Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal Electrochemistry Science**, v.5, p.1879-1886, 2010.

CAMARA,G.A.; DE LIMA,R.B.; IWASITA,T. CATALYSIS OF ETHANOL ELECTROOXIDATION BY PtRu: THE INFLUENCE OF CATALYST COMPOSITION. **Electrochemistry Communications**, v.6, p.812 - 815, 2004.

CAMARGO, A. P. M.; PREVIDELLO, B. A. F.; VARELA, H.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the electro-oxidation of ethanol on platinum. **Química Nova**, v. 33, No. 10, p. 2143 – 2147, 2010.

CAMPBELL, C. T.; ERTL, G.; KUIPERS, H.; SEGNER, J. A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt (111) surface. **Surface Science**. v. 107, p. 220 – 236, 1981.

CARMO, M.; BRANDALISE, M.; NETO, A. O.; SPINACE, E. V.; TAYLOR A. D.; LINARDI, M.; POÇO, J. G. R.. Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications. **International Journal of hydrogen energy**, v.36, p.14659-14667, 2011.

CARTOLINO, Eduardo Maciel. Eletrooxidação de etileno glicol: estudo dos caminhos reacionais em superfícies de PtSn/C em meio ácido./ Eduardo Maciel Cartolino. – 2016. Dissertação (programa de Pós Graduação em Química). UFMA, São Luis, 2016.

CHOJAK, H. M.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 644, p.103-109, jun. 2010.

CHAN, KWONG-YU.; DING, JIE.; REN, JIAWEN.; CHENG, SHAOAN.; TSANG, KWOK YING. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 505-516, 2004.

COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUNÃ, H. D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic alkaline electrolytes. **Physical Chemistry Physics**, v. 9, pg. 49 – 77, 2007.

COLMATI Jr., F.; VALBUENA, W. H. L.; CÂMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon monoxide oxidation on Pt–Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, 474-482, 2002.

DOS ANJOS, D.; KOKOH, K.; LÉGER, J. M.; ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt–Mo bimetallic electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1391-1397, 2006.

DAILEY, A.; SHIN, J.; KORZENIEWSKI, C. Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1147-1152, 1998.

DE LIMA, R.B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrocatalysis ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 85-91, 2005.

DE LIMA, R.B.; MASSAFERA, M.P.; BATISTA, E.A.; IWASITA, T. Catalysis of formaldehyde oxidation by electrodeposits of PtRu, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2007, Vol.603 (1), pp.142-148.

DOS ANJOS, D.; KOKOH, K.; LÉGER, J. M.; ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt–Mo bimetallic electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1391-1397, 2006.

DOS ANJOS, Danielle Marques. Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e PtM<sub>1</sub>/M (M, M<sub>1</sub>= Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletro – oxidação de etanol com aplicações em DEFC. 2007. 109f. Tese (Doutorado em físico – química) – Instituto de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

DO NASCIMENTO, D.R.P. Maciel. Eletrooxidação de etileno glicol: estudo dos caminhos reacionais em superfícies de PtRu/c em meio alcalino./ Diego Rogério Pinto do Nascimento. – 2016. Dissertação (programa de Pós Graduação em Química). UFMA, São Luis, 2016.

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

FENG, Y.; YIN, W.; LI, Z.; HUANG, C.; WANG, Y. Ethylene glycol, 2-propanol electrooxidation in alkaline medium on the ordered intermetallic PtPb surface. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 6991–6999. 2010.

FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; MARTINS, C.A.; CAMARA, G.A. The electrooxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO<sub>2</sub> production. **Electrochemistry Communications**. v. 15, p. 14-17. 2012.

FERREIRA, H.A.R. Catalisadores Binários e Ternários à Base de Pt, Sn e Mo para Aplicações em Células a Combustível/Henrique Augusto Rodrigues Ferreira – 2010. Tese (programa de Pós Graduação em Química). UFPb, João Pessoa, 2010.

GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**. v. 301, p. 154 – 161, 2013.

GUHA, A.; LU, W.; ZAWODZINSKI Jr., T. A.; SCHIRALDI, D. A. Surfacedmodified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. **Carbon**, v. 45, p. 1506–1517, 2007.

HAAN, J.L.; STAFFORD, K.M.; MORGAN, R.D.; MASEL, R.I. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium–antimony anode catalyst. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 2477-2481. 2010.

HERRERO, E; ÁLVAREZ, B; FELIUS, J.M; BLAIS, B.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. temperature dependence of the CO<sub>ads</sub> oxidation on Pt (111), Pt (100) and Pt (110) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, p. 139-149, 2004.

IDRISS, B. H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts, Platinum Metals. **Reviews**, v. 48, p. 105–115, 2004.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation, **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 36633674, 2002.

KIM, JAE HONG.; CHOI, SUNG MOOK.; NAM, SANG HOON.; SEO, MIN HO.; CHOI, SUN HEE.; KIM, WON BAE. 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.

KIM, H.J.; CHOI, S.M.; GREEN, S.; TOMPSETT, G.A.; LEE, S.H.; HUBER, G.W.; KIM, W.B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.101, p. 366– 375. 2011.

KWON, Y.; KOPER, M.T.M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. **Analytical Chemistry**. v. 82, p. 5420-5424. 2010.

LEBEDEVA, N. P.; JANSSEN, G. J. M. On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 29–40, 2005.

LÉGER, J.-M., ROUSSEAU, S., COUCANTECEAU, C, HAHN, F., LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work or reactions involved in fuel cells? Example of

ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**. V. 50, P. 5118 – 5125, 2005.

LI, L.; HUANG, M.; LIU, J.; GUO, Y. Pt<sub>x</sub>Sn/C electrocatalysts synthesized by improved microemulsion method and their catalytic activity for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 196, pg. 1090 – 1096, 2011.

LIMA, A., COUNTANCEAU, C., LÉGER, J., LAMY, C. Investigation of Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation, **Journal of applied. Electrochemistry**, 31: 379, 2001.

LIMA, R.B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T. VIELSTICH, W. On the electrocatalysis ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**. v. 49, p. 85-91. 2003.

LIM, D-H.; CHOI, D-H.; LEE, W-D.; LEE, H-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic and long-term durability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 484-493, 2009.

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

MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**. v.56, p.4549-4553. 2011.

MATSUOKA, K.; INABA, M.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z.; MATSUOKA, M. Anodic Oxidation of Polyhydric Alcohols on a Pt Electrode in Alkaline Solution. **Fuel Cells From Fundamentals to System**. v. 2, p. 35–39. Weinheim: Wiley-VCH. 2002.

MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H.; ROSS, P.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M.; Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces., **Electrochimica Acta**, 40: 91, 1995.

MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; McBRENN, J.; GRGUR, B. N.; MARKOCIC, N. M.; ROSS, P. N.; GIALLOMBARDO, J. R.; DE CASTRO, E. S.

Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, p. 12-15, 1999.

MUKERJEE, S.; URIAN, R. C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochemical Acta**, v. 47, n. 19, p. 3219-3231, 2002.

NETO, A. O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, p. 55 – 62, 2003.

NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro – oxidation Of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C eletrocatalyty prepared by an alcohol – reduction process. **Journal Power Soucer**, v. 166, pg. 87 – 91, 2007.

OLIVEIRA, A.N; PEREZ, J.; NAPPORN, W.T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletrocatalytic oxidation of methanol: study with Pt:Mo Dispersed Cataysts, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 11, p.39, 2000.

OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 8188, 2006.

OMER A.M. Energy, Environment and Sustainable Development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2008; 12; 2265–2300.

ORDONEZ, L. C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMIREZ, J.; Carbonsupported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, **Catalysis Today**, 107: 46, 2005.

ORDÓÑEZ, L. C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P. J. CO oxidation on carbonsupported PtMo electrocatalysts: effect of the platinum particle size. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3147 – 3153, 2007.

PARK, K. W.; CHOI, J. H.; LEE, S. A.; PAK, C.; CHANG, H.; SUNG, Y. E. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell, **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 236-242, 2004.

PELED, E., LIVSHITS, V., DUVDEVANI, T., High-Power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) based on nanoporous próton-conducting membrane (NP-PCM), **Journal of Power Sources**, v. 106, p. 245-248, 2002.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G.;ANGELO, A.C.D. Preparation and Characterization of Ordered Intermetallic Platinum Phases for Electrocatalytic Applications. **Intermetallics**. v. 16. p 246-254. 2008.

RAMOS, S.G.; CALAFIORE A.; BONESI A.R.; TRIACA W.E.; CASTRO LUNA,A.M. C; MORENO M.S.; ZAMPIERI, G.; BENGIO S. Supported catalysts for alcohol oxidation synthesis and analysis of their catalytic activity. **International Journal of hydrogen energy**, v.37, p.14849-14853, 2012.

ROOT, T. W.; SCHMIDT, L. D. Adsorption and reaction of nitric oxide an oxygen on Rh (111). **Surface Science**. v. 134, p. 30 – 45, 1983.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, R. E. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, pg. 77 – 85, 2003.

SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575 (1), p. 53-60, 2005.

SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a Estrutura Atômica Superficial e o Processo de Adsorção Dessorção Reversível de Hidrogênio em Eletrodos Monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**. v. 24, p. 856863. 2001.

SANTOS, V.P.; DEL COLLE, V.; LIMA,R.BTREMILIOSI-FILHO,G. in situ FTIR studies of the catalytic oxidation of etanol on Pt (111) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimical Acta**, v.52, p. 2376-2385, 2007.

SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 554, p. 395-405, 2003.

SASAKI, K.; SHAO, M.H.; ADZIC, R.R. In: BUCHI, F.N.; INABA, M.; SCHMIDT, J. (Org.). Proton Exchange Membrane Fuel Cell Durability. **New York: Springer**, 2009. p. 7-28.

SCACHETTI, T. P. Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação de Etanol sobre Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn). 2007. 100 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

SCACHETTI, T. P. Estudo das Reações de Oxidação de Etileno Glicol e Glicerol sobre Nanopartículas Intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C. 2012. 121 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

SHAO, M.H.; ADZIC, R.R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **ELECTROCHIMICA ACTA**, V. 50, p. 2415-2422, 2005.

SITTA, E. F. Dinâmica oscilatória na eletrooxidação de etileno glicol. 2007. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos.

SOARES, G.P. Estudo das oxidações do metanol e do etanol sobre eletrocatalisadores binários e ternários à base de platina, ródio e molibdênio / Geasi Pavão Soares. – 2011. Dissertação (programa de Pós Graduação em Química). UFMA, São Luis, 2011.

SPINACÉ, E. V. NETO A. O., FRANCO E. G., LINARDI, M., Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química nova**, Vol. 27, No. 4, 648-654, 2004.

STEVANOVIĆ, S.; TRIPKOVIĆ, D.; ROGAN, J.; K. POPOVIĆ; LOVIĆ, J.; TRIPKOVIĆ, A.; JOVANOVIĆ, V. M. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation. **Journal Solid State Electrochemistry**, DOI 10.1007/s10008-012-1755-y, 2012. Article in press.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e aplicações. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005.

VOGEL, M.; BARIS, J. M. Changes in the surface of platinum in hot concentrated phosphoric acid at low potentials. **Electrochimical Acta**, v.23, p. 463 – 466, 1978.

WANG, J.; YIN, G.; SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y.; Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst, **Journal of Power Sources**, 171: 331, 2007.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267–273, 1975.

WENDT, H, GÖTZ, M., LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

YE, J. S.; LIU, X.; CUI, H. F.; ZHANG, W.; SHEU, F.; LIM, T. ; Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, **Electrochemistry Communications**, v.7, p.249, 2005.

ZOULIAS E.I., GLOCKNE R., LYMBERPOULOS N., TSOUTSOS T., VOSELER I., GAVALDA O., MYDSKE H.J., TAYLOR P. Integrated Transport and Renewable Energy Systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v 10; p 432–462, 2006.