

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DAS OXIDAÇÕES DO METANOL E DO ETANOL SOBRE
ELETROCATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS À BASE DE PLATINA,
RÓDIO E MOLIBDÊNIO**

GEASI PAVÃO SOARES

São Luís
2011

GEASI PAVÃO SOARES

**ESTUDO DAS OXIDAÇÕES DO METANOL E DO ETANOL SOBRE
ELETROCATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS À BASE DE PLATINA,
RÓDIO E MOLIBDÊNIO**

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. Auro Atsushi Tanaka

São Luís
2011

Soares, Geasi Pavão

Estudo das oxidações do metanol e do etanol sobre eletrocatalisadores binários e ternários à base de platina, ródio e molibdênio / Geasi Pavão Soares. – 2011.

89f.

Orientador: Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Eletro-oxidação 2. Eletrocatalisadores 3. Etanol 4 Metanol

I. Título

CDU 66.087.3

**ESTUDO DAS OXIDAÇÕES DO METANOL E DO ETANOL SOBRE
ELETROCATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS À BASE DE PLATINA,
RÓDIO E MOLIBDÊNIO**

Geasi Pavão Soares

Aprovado em: 05/08/2011

Banca examinadora:

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI – CCET – UFMA

Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos
DQ – ICE – UFAM

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
DEQUI – CCET – UFMA

Há, verdadeiramente, duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que sabe está a ignorância.

Hipócrates

Dedico este trabalho...

Aos meus amados pais, Jofre Mendes Soares e Ilnete Pavão Soares, por quem tenho respeito, admiração e reconhecimento diante de seus exemplos de vida, que sempre me serviram de norte; pelo apoio, conselhos, compreensão, carinho, paciência e por sempre se fazerem presentes em todos os meus passos.

Ao meu filho, Mateus de Souza Pavão Soares, por quem tenho amor imensurável, que sentiu e sofreu com minha ausência em vários momentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho; quem com carinho, ternura, pureza e inocência reclamou minha atenção através de gestos, manhas, manias, choros e gritos.

Aos meus familiares (irmãos, irmãs, sobrinhos e sobrinhas), que me apoiaram e, sempre de maneiras bem peculiares, motivaram-me ao longo da minha vida.

Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka, que apoiou e motivou meu retorno ao campo da pesquisa científica, que se prontificou a me orientar no desenvolvimento deste trabalho, e com experiência e segurança conduziu-me até a sua conclusão.

Ao Prof. Dr. Francisco Jean Botelho Rabelo, que me iniciou no campo da pesquisa científica e me orientou de maneira segura nos meus primeiros passos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Olivi, pelas medidas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, pelo companheirismo, parceria e momentos de descontração;

Aos professores que ministraram as disciplinas cursadas, pelo conhecimento e experiências compartilhados;

Às secretárias Danielle e Marcele, que sempre ofereceram um atendimento com qualidade e paciência;

Aos coordenadores e professores, que lutam, incansavelmente, pela qualidade e por maior reconhecimento do nosso Programa de Pós-Graduação em Química;

À Universidade Federal do Maranhão, que através do Programa de Pós-Graduação em Química, possibilitou-me a realização e conclusão deste curso;

À Secretaria de Estado da Educação do Maranhão, que autorizou meu afastamento para a realização deste curso;

Às agências (CNPq, CAPES, FAPEMA) que contribuem com o desenvolvimento do Maranhão, estruturando os laboratórios e financiando os projetos de pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 O Aquecimento Global	17
1.2 Fontes Energéticas e Células a Combustível	17
1.3 Eletrocatalisadores à Base de Platina	18
1.4 Influência do Método de Preparação dos Eletrocatalisadores	21
1.5 A Eletro-oxidação do Etanol	22
1.6 A Eletro-oxidação do Metanol	24
1.7 Objetivos	26
1.7.1 Objetivo Geral	26
1.7.2 Objetivos Específicos	26
2. PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 Limpeza de Vidraria	27
2.2 Reagentes e Soluções	27
2.3 Síntese dos Catalisadores – Método da Redução por Álcool	28
2.4 Eletrodo Auxiliar	29
2.5 Eletrodo de Referência	29
2.6 Eletrodo de Trabalho	30
2.7 Células Eletroquímicas	31
2.8 Funcionalização do Carbono com Ácido Nítrico (HNO ₃)	33

2.9	Caracterização Físico-Química	36
2.9.1	Difração de Raios X (DRX)	36
2.9.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	37
2.10	Caracterização Eletroquímica	37
2.10.1	Voltametria Cíclica	38
2.10.2	Cronoamperometria	38
2.10.3	Curvas de Polarização em Estado Estacionário	38
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1	Caracterização Físico-Química	39
3.1.1	Platina (Pt/C) e Platina-Ródio (PtRh/C)	39
3.1.1.1	Difração de Raios X (DRX)	39
3.1.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
3.1.2	Platina (Pt/C) e Platina-Molibdênio (PtMo/C)	46
3.1.2.1	Difração de Raios X (DRX)	46
3.1.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
3.1.3	Platina (Pt/C) e Platina-Ródio-Molibdênio (PtRhMo/C)	50
3.1.3.1	Difração de Raios X (DRX)	50
3.1.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
3.2	Caracterização Eletroquímica	55
3.2.1	Platina-Ródio (PtRh/C)	55
3.2.1.1	Voltametria Cíclica	55
3.2.1.2	Cronoamperometria	57
3.2.1.3	Curvas de Polarização em Estado Estacionário	59
3.2.2	Platina-Molibdênio (PtMo/C)	61
3.2.2.1	Voltametria Cíclica	61
3.2.2.2	Cronoamperometria	64

3.2.2.3	Curvas de Polarização em Estado Estacionário	65
3.2.3	Platina-Ródio-Molibdênio (PtRhMo/C)	67
3.2.3.1	Voltametria Cíclica	67
3.2.3.2	Cronoamperometria	69
3.2.3.3	Curvas de Polarização em Estado Estacionário	72
3.2.4	Estudo Comparativo entre Platina (Pt/C), Platina-Ródio (PtRh/C), Platina-Molibdênio (PtMo/C) e Platina-Ródio-Molibdênio (PtRhMo/C)	73
3.2.4.1	Etanol	73
3.2.4.2	Metanol	76
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
5.	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	80
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do etanol. **23**
- Figura 1.2** Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do metanol. **25**
- Figura 2.1** Sistema de refluxo montado para a síntese dos catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33), PtMo/C (75:25), PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5), empregando-se o método da redução por álcool. **28**
- Figura 2.2** Ilustração do eletrodo de carbono vítreo (CV) usado como substrato nas medidas eletroquímicas. **30**
- Figura 2.3** Ilustração de preparação dos catalisadores sobre o eletrodo de carbono vítreo (CV) usado como substrato nas medidas eletroquímicas. **31**
- Figura 2.4** Ilustração da célula eletroquímica de 2 compartimentos empregada nas medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, para obtenção do perfil voltamétrico dos catalisadores em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 . **32**
- Figura 2.5** Ilustração da célula eletroquímica de 1 compartimento empregada nas medidas eletroquímicas de cronoamperometria e curvas de polarização das reações de oxidação dos álcoois sobre os catalisadores em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool. **33**
- Figura 2.6** Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono (Vulcan XC – 72R) com e sem tratamento com ácido nítrico ($5,0 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3), em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 . **35**
- Figura 3.1** Difractogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) sintetizados pelo método de redução por álcool. **40**

- Figura 3.2** Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores Pt/C e PtRh/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool. **43**
- Figura 3.3** Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) preparados pelo método de redução por álcool. **44**
- Figura 3.4** Difractogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) sintetizados pelo método de redução por álcool. **46**
- Figura 3.5** Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores Pt/C e PtMo/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool. **49**
- Figura 3.6** Difractogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) sintetizados pelo método de redução por álcool. **51**
- Figura 3.7** Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores Pt/C e PtRhMo/C (50:25:25) preparados pelo método de redução por álcool. **54**
- Figura 3.8** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25), em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . **55**
- Figura 3.9** Curvas de corrente-tempo da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25), em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 , durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH. **58**
- Figura 3.10** Curvas de polarização para a eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 . **60**

- Figura 3.11** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25), em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . **62**
- Figura 3.12** Curvas de corrente-tempo da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25), em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 , durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH. **64**
- Figura 3.13** Curvas de polarização para a eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 . **66**
- Figura 3.14** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . **68**
- Figura 3.15** Curvas de corrente-tempo da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 , durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH. **70**
- Figura 3.16** Curvas de polarização para a eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 . **72**
- Figura 3.17** Curvas – (a) de corrente-tempo, durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) de polarização – da eletro-oxidação do

etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

74

Figura 3.18 Comparativo – (a) das correntes em 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) das correntes de polarização, entre 300 e 600 mV – da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

75

Figura 3.19 Curvas – (a) de corrente-tempo, durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) de polarização – da eletro-oxidação do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C(50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

76

Figura 3.20 Comparativo – (a) das correntes em 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) das correntes de polarização, entre 300 e 600 mV – da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C(50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Dados sobre os reagentes utilizados	27
Tabela 3.1	Parâmetro de rede, grau de liga e tamanho das partículas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25).	42
Tabela 3.2	Parâmetro de rede, grau de liga e tamanho das partículas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25).	47
Tabela 3.3	Parâmetro de rede e tamanho das partículas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5).	52
Tabela 3.4	Comparação das correntes de oxidação do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25). E = 600 mV vs ERH. Tempo = 1800 s. Normalização pela carga da platina.	59
Tabela 3.5	Comparação das correntes de oxidação do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33), PtMo/C (75:25). E = 600 mV vs ERH. Tempo = 1800 s. Normalização pela carga da platina.	65
Tabela 3.6	Comparação das correntes de oxidação do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5). E = 600 mV vs ERH. Tempo = 1800 s. Normalização pela carga da platina.	71

RESUMO

Estudo da oxidação do metanol e do etanol, em meio ácido, sobre eletrocatalisadores binários e ternários à base de platina, ródio e molibdênio, suportados em carbono de alta área superficial, preparados pelo método da redução por álcool. Realizou-se através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os catalisadores foram caracterizados usando-se microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX). Os resultados de MET e DRX mostraram que o método da redução por álcool se mostrou muito eficaz na síntese dos catalisadores, que há formação de liga na série PtRh/C, e que não há formação de liga na série PtMo/C. Na série PtRhMo/C não se pode afirmar se há ou não formação de liga. Os resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria revelaram que entre os catalisadores binários e ternários estudados, o PtRhMo/C (50:25:25) e o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) apresentaram o melhor perfil diante das reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, respectivamente.

Palavras-chave: *Eletro-oxidação, Eletrocatalisadores, Etanol, Metanol.*

ABSTRACT

Study of oxidation of methanol and ethanol in acid medium, binary and ternary electrocatalysts based on platinum, rhodium and molybdenum supported on high surface area carbon prepared by alcohol reduction method. Was performed through the electrochemical techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The catalysts were characterized using transmission electron microscopy (TEM) and X-ray Diffraction (XRD). The results of TEM and XRD showed that the alcohol reduction method was very effective in the synthesis of catalysts, which are formed on the alloy series PtRh/C, and there is no alloying of the series PtMo/C. In the series PtRhMo / C can not be said whether or not formation of the league. The results of cyclic voltammetry and chronoamperometry showed that among the binary and ternary catalysts studied, PtRhMo/C (50:25:25) and PtRhMo/C (50:37,5:12,5) showed the best profile on the reactions of oxidation of ethanol and methanol, respectively.

Keywords: Electro-oxidation, Electrocatalysts, Ethanol, Methanol.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O Aquecimento Global

O aquecimento global é um tema em debate no mundo inteiro, pois suas consequências são observadas em todas as regiões do planeta. Pesquisadores do clima mundial atestam que este aquecimento global está ocorrendo em função do aumento da emissão de gases poluentes - principalmente, derivados da queima de combustíveis fósseis - na atmosfera. Estes gases, como o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), e outros (NO_x e SO_x) formam uma camada de poluentes de difícil dispersão, causando o efeito estufa. Este fenômeno ocorre porque estes gases absorvem grande parte da radiação infravermelha emitida pela Terra, dificultando a dispersão do calor [1].

Diante de tal contexto, a assinatura do Protocolo de Kyoto, em 1997, e a criação do “Mercado de Carbono” levaram a maioria dos países industrializados – com exceção dos Estados Unidos da América – a reduzir ou controlar a emissão de gases poluentes na atmosfera [2].

1.2. Fontes Energéticas e Células a Combustível

Paralela à questão ambiental, existe outra que está em evidência: a crescente demanda por combustíveis, aliada à crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas [3,4]. E sabe-se que, atualmente, as principais fontes de energia para diversas aplicações são provenientes dos combustíveis fósseis, os quais são utilizados em máquinas térmicas, como motores de combustão interna (veiculares e estacionários) e caldeiras industriais [5].

Surge, assim, a necessidade de utilização de fontes energéticas alternativas para suprirem a demanda energética mundial [6]. Todavia, essas fontes devem ser eficientes, menos poluentes, renováveis, com ampla disponibilidade, biodegradáveis, sustentáveis e de baixo custo [7]. Os biocombustíveis se destacam, nesse contexto, por apresentarem essas e outras inúmeras vantagens [8]. Dentre os biocombustíveis, destacam-se os seguintes álcoois: metanol e etanol.

As células a combustível – sistemas conversores de energia química em energia elétrica e calor – do tipo DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell) são interessantes porque utilizam alcoóis diretamente como combustíveis, dispensando a necessidade de estocar hidrogênio ou mesmo de gerá-lo através de reforma de hidrocarbonetos [9]. Entretanto, a velocidade de conversão dos compostos orgânicos pela oxidação a CO_2 deve ser tão alta quanto possível para se obter máxima energia disponível do combustível e assim eficiência máxima de uma célula a combustível [10].

1.3. Eletrocatalisadores à Base de Platina

A busca por eletrocatalisadores eficientes para aplicação em células a combustível tornou-se o objetivo de inúmeros estudos. Contudo, o desempenho destes ainda está longe de ser satisfatório devido ao fenômeno de envenenamento catalítico durante o processo de eletroxidação [11], o que ocorre com os principais catalisadores empregados [12,13]. Sendo assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do álcool a CO_2 .

No estudo da eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas, utiliza-se platina como principal catalisador, porém seu uso isolado tem se mostrado pouco eficiente porque intermediários de reação, como o CO , ficam fortemente adsorvidos

nos sítios ativos da platina, inibindo assim o prosseguimento da reação. Para que haja a remoção desses adsorbatos, é necessária a participação de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Essas espécies funcionam como doadores de oxigênio para intermediários como o CO, levando assim à produção de CO₂. Entretanto, em platina pura, a formação de espécies a partir da água só ocorre em potenciais relativamente altos (> 0,5 V vs ERH). Um catalisador apropriado para oxidar os resíduos adsorvidos pode ser formado misturando-se a platina com outro(s) metal(is), formando-se assim eletrodos binários e/ou ternários. Esse(s) metal(is) adsorve(m), a baixos potenciais, espécies oxigenadas, as quais reagem com CO adsorvido na superfície do catalisador, produzindo CO₂ como produto final dessa reação. Dentre os metais para este fim podem-se citar o ródio (Rh), o rutênio (Ru), o irídio (Ir), o estanho (Sn), o molibdênio (Mo) e outros [14-17].

IWASITA [18], estudando a oxidação do metanol através de métodos *in situ*, *ex situ* e *on-line*, observou que este álcool é adsorvido de forma dissociativa, sendo o resíduo o CO. Segundo GURAU et al [19] os requerimentos multifuncionais de catalisadores para a oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas incluem a habilidade de quebrar as ligações C-H, C-O, C-C e o enfraquecimento da ligação Pt-CO, sugerindo que para um bom desempenho será necessário o uso de catalisadores binários, ternários ou até mesmo quaternários.

BERGAMASKI [20] observou que o aumento do teor de ródio nos catalisadores bimetálicos PtRh/C resultou em um aumento da carga de oxidação do CO e um aumento da eficiência de oxidação do etanol e do metanol a CO₂. Além disso, atribuiu o desempenho dos catalisadores, diante dos resultados obtidos, ao efeito eletrônico, alegando que o ródio altera as propriedades eletrônicas da platina de tal modo que a interação Pt-adsorbato é enfraquecida, resultando assim em uma

barreira de energia menor na oxidação dos adsorbatos. E, por fim, sugere que a adição de um terceiro elemento favoreça as reações de desidrogenação dos álcoois e posterior oxidação dos adsorvatos e/ou intermediários a CO_2 .

Já o molibdênio (Mo), ligado à platina (Pt), tem apresentado excelente habilidade quanto à tolerância ao monóxido de carbono (CO), visto que a superfície do molibdênio não tem afinidade com o CO, fato que o habilita para uma eficiente remoção do CO, especialmente a baixos potenciais, e a consequente oxidação a dióxido de carbono (CO_2) [21]. LEBEDEVA et al [22] mostraram que os catalisadores PtMo/C apresentam boa atividade catalítica na eletro-oxidação do CO, e que o molibdênio é um excelente material tolerante na oxidação de CO a CO_2 .

OLIVEIRA et al [23] concluíram que as altas correntes obtidas na eletro-oxidação do metanol sobre liga de platina-molibdênio (60:40), quando comparadas com aquelas obtidas sobre liga de platina-rutênio (80:20) e platina dispersa, em potenciais acima de 600 mV vs ERH, denotam uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas formadas no processo, ou seja, as ligas de platina-molibdênio apresentam uma alta atividade para a oxidação de CO. A alta atividade para a oxidação de metanol se deve à contínua oxidação do CO e subsequente liberação de sítios de platina que são requeridos para adsorção dissociativa do metanol.

DOS ANJOS et al [24] estudaram a eletro-oxidação 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).

Diante de tudo o que foi relatado, há a necessidade de se estudar as reações de eletro-oxidação do etanol e do metanol sobre eletrocatalisadores contendo estes metais juntos e ainda variando a sua composição para evidenciar melhor as características dos metais citados e observar o desempenho das reações frente a essas variáveis, além de observar os efeitos que podem ser causados. É válido ressaltar que tais reações, em meio aquoso ácido, sobre eletrocatalisadores trimetálicos, utilizando como terceiro elemento o molibdênio combinado com platina-ródio - Platina/Ródio/Molibdênio (PtRhMo/C) – sintetizados pelo método da redução por álcool, ainda não foram relatadas na literatura.

1.4. Influência do Método de Preparação dos Eletrocatalisadores

O método convencional de preparação de catalisadores metálicos suportados é a impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução, frequentemente em fluxo de hidrogênio a alta temperatura. No entanto, esta metodologia não possibilita um controle satisfatório do tamanho, da composição e da dispersão das partículas metálicas formadas [25]. Alguns métodos de preparação de eletrocatalisadores possibilitam maior controle desses fatores, o que é de extrema importância, pois a atividade catalítica é fortemente influenciada por eles. Portanto, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nano-estruturados de baixo custo, visando um melhor desempenho para as células a combustível são cruciais para o avanço desta tecnologia e para reduzir o custo de entrada no mercado [26].

Na literatura, o desempenho dos eletrocatalisadores obtidos por diferentes metodologias é usualmente comparado aos eletrocatalisadores comerciais E-TEK, os quais são considerados como referência em termos de desempenho [27].

Neste trabalho, foi utilizado o método de redução por álcool, o qual consiste num refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero e, como resultado, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas [28]. Inicialmente, o método da redução por álcool, desenvolvido por TOSHIMA e YONEZAWA [29], foi desenvolvido para preparar dispersões coloidais de nanopartículas que apresentassem tamanhos e distribuição bem uniformes. Este método apresenta vantagens como: procedimento simples e reprodutível, nanopartículas pequenas e bem distribuídas, controle do tamanho das nanopartículas através das condições de preparo (tipo do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos) e alta atividade catalítica e estabilidade das dispersões obtidas [30].

1.5. A Eletro-oxidação do Etanol

A importância dada ao etanol como matriz energética não se restringe às vantagens destacadas anteriormente no tópico 1.2, pois o interesse no uso deste álcool primário como fonte energética em células a combustível também está ligado ao fato de ser amplamente produzido no país e já contar com uma infra-estrutura bem estabelecida de armazenagem e distribuição [31]. No entanto, pesquisas feitas com técnicas eletroquímicas e espectroscópicas revelam que assim como é produzido o dióxido de carbono, também os são o acetaldeído e o ácido acético, que variam de acordo com a concentração do etanol [32-35]. Além disso, a quebra da ligação entre os átomos de carbono, fundamental para a oxidação completa da molécula a CO_2 , ainda é um entrave para a oxidação do etanol [36]. Estudos de

oxidação do etanol sobre platina, através de espectroscopia de massas e infravermelho, sugerem que este álcool é adsorvido principalmente de forma dissociativa, nas espécies CO e COH, e que somente uma pequena parte do adsorbato mantém a ligação C-C intacta favorecendo a formação de acetaldeído durante a oxidação [37].

Um esquema bem simples foi montado, ilustrando as possíveis vias a serem seguidas durante o processo reacional de oxidação do etanol [38]:

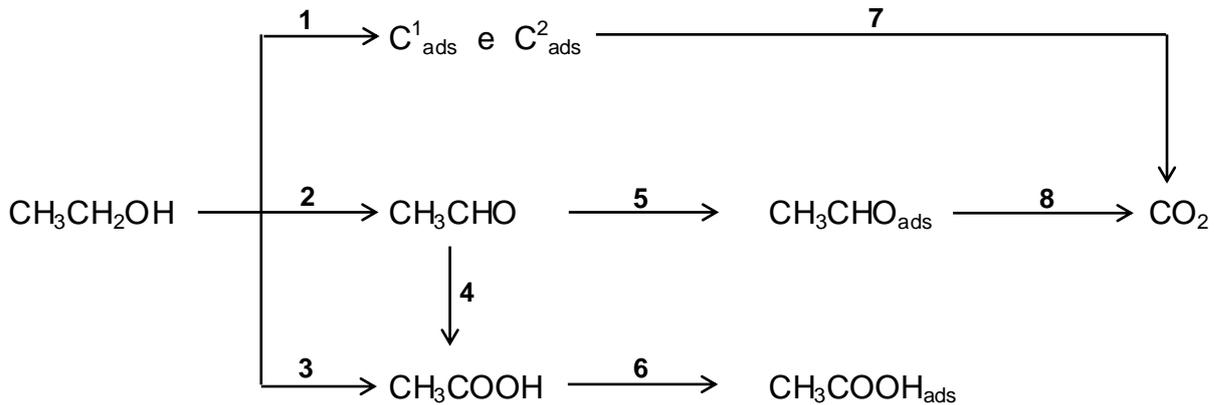


Figura 1.1: Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do etanol.

Todas as vias propostas neste esquema apresentam evidências experimentais que as sustentam. A formação dos produtos (CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH) é confirmada por medidas espectro-eletroquímicas e cromatográficas [39,34], sendo que a rota de formação do CO_2 deve passar pela formação de intermediários adsorvidos [37,35] representados por C^1_{ads} e C^2_{ads} , para adsorbatos do etanol com 1 e 2 átomos de carbono, respectivamente. A etapa **5**, que representa a adsorção do CH_3CHO , formado na etapa **2**, é proposta com base no fato de que experimentos eletroquímicos confirmam sua adsorção sobre Pt. Os resultados de FTIR *in situ* mostram também a formação de CO_2 e CH_3COOH durante a eletro-

oxidação de CH_3CHO dissolvido em meio ácido. Evidentemente, a sequência de etapas **5** e **8** só deve ocorrer, em alguma extensão apreciável, em baixas concentrações de etanol, devido à competição com as etapas **1** e **7**. A adsorção de CH_3COOH (etapa **6**) foi proposta por SHIN et al [39] com base nos resultados de FTIR *in situ*.

Apesar dos avanços na elucidação do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol, muitos aspectos relativos ao mecanismo geral apresentado na Figura 1.1 ainda necessitam de maior investigação. A formação de CH_3COOH , por exemplo, ainda é motivo de controvérsia se a etapa predominante é a oxidação direta (etapa **3**) ou via uma reação consecutiva, sendo o CH_3CHO um intermediário, conforme as etapas **2** e **4**. A natureza e a relação quantitativa das espécies adsorvidas também é um tema polêmico. Existem estudos que concluem pela predominância de espécies adsorvidas que preservam a ligação C–C do etanol intacta [39,40] (maior quantidade de espécies C2_{ads}). Já outros trabalhos, concluem que os adsorbatos, predominantemente, devem conter apenas um átomo de carbono [37,41] (maior quantidade de espécies C1_{ads} , principalmente o CO_{ads}). Isto, de certa forma, reflete a complexidade das etapas reacionais envolvidas durante a eletrooxidação do etanol.

1.6. A Eletro-oxidação do Metanol

O metanol tem sido o combustível mais estudado nos últimos anos e o que também apresenta os melhores resultados [42]. Os primeiros trabalhos sobre oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, entre elas o metanol, foram realizados por BAGOTZKY e VASSILYEV [43,44]. Desde então, aspectos

envolvendo a oxidação do metanol atraíram a atenção de diferentes grupos de pesquisas, devido à possibilidade de sua aplicação em células a combustível [45].

A utilização do metanol nas células a combustível enfrenta dificuldades na prática, pois a reação apresenta problemas cinéticos ainda não solucionados [46-48]. Esta reação, por sua vez, foi intensamente estudada com a utilização de métodos eletroquímicos e espectroscópicos, visando à elucidação dos possíveis entraves que ainda comprometem o processo [49-51]. Estes estudos revelam que a reação pode seguir diferentes caminhos, e aquele que tem recebido mais atenção é o que produz monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) como intermediário e dióxido de carbono (CO_2) como produto final. Uma maneira simples de representar esse mecanismo é apresentada na Figura 1.2.

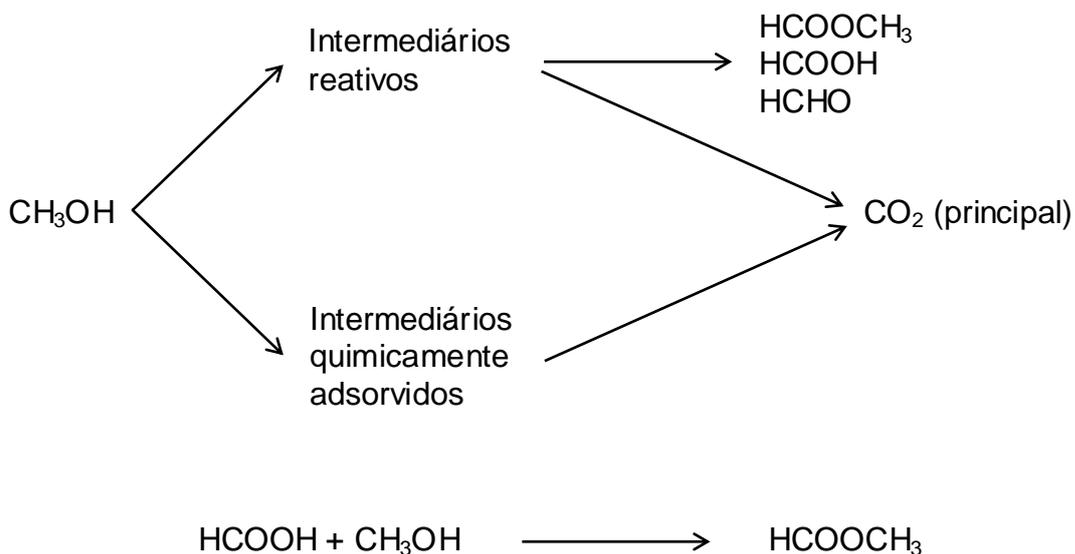


Figura 1.2: Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do metanol.

Pelo esquema, os intermediários “reativos” são aqueles fracamente adsorvidos, enquanto que os intermediários quimicamente adsorvidos estão fortemente ligados à superfície, sendo considerados como “veneno” catalítico. O

produto principal da oxidação é o CO_2 , o qual pode ser gerado tanto de intermediários “reativos”, que são oxidados em sobrepotenciais mais baixos, como dos intermediários quimicamente adsorvidos, que requerem um sobrepotencial mais elevado para sua oxidação. O ácido fórmico pode ser formado através dos intermediários reativos e do formaldeído; da reação entre o ácido fórmico e o metanol pode se formar o metilformiato [52]. Isto demonstra a complexidade que envolve a oxidação eletroquímica do metanol, tal como acontece com o etanol.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo Geral

Estudar as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, em meio ácido, sobre os eletrocatalisadores binários e ternários à base de platina (Pt), ródio (Rh) e molibdênio (Mo) suportados em carbono, sintetizados pelo método da redução por álcool, para aplicações em células a combustível de álcool direto (DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell).

1.7.2. Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar os catalisadores das séries PtRh/C, PtMo/C e PtRhMo/C, suportados em carbono de alta área superficial, pelo método da redução por álcool;

Investigar as propriedades eletroquímicas dos catalisadores das séries PtRh/C, PtMo/C e PtRhMo/C, suportados em carbono de alta área superficial, sintetizados pelo método da redução por álcool, frente às reações de oxidação do etanol e do metanol em meio ácido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Limpeza de Vidraria

Antes da realização dos experimentos, as vidrarias foram lavadas com detergente líquido e imersas em solução alcalina de permanganato de potássio ($\text{KOH} + \text{KMnO}_7$), por 24 horas. Em seguida, foram lavadas com solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) e água purificada. A água utilizada foi destilada num destilador FANEM Modelo 724, e purificada num sistema MILLIPORE Milli – Q Academic.

2.2 Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água purificada e reagentes de grau analítico. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Dados sobre os reagentes utilizados

Nome do reagente	Fórmula do reagente	Procedência
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck®
Cloreto de ródio trihidratado	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck®
Molibdato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Isofar
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Merck®
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck®
Metanol	CH_3OH	Merck®

As soluções empregadas nas medidas eletroquímicas foram: $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 em meio aquoso nas medidas de voltametria cíclica; e $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou CH_3OH em meio ácido ($0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4): nas medidas de cronoamperometria e curvas de polarização.

2.3 Síntese dos Catalisadores – Método da Redução por Álcool

Todos os catalisadores – Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33), PtMo/C (75:25), PtRhMo/C (50:37,5:12,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:12,5:37,5) – foram sintetizados pelo método da redução por álcool [53].



Figura 2.1: Sistema de refluxo montado para a síntese dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33), PtMo/C (75:25), PtRhMo/C (50:37,5:12,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:12,5:37,5), empregando-se o método da redução por álcool.

A síntese foi realizada da seguinte maneira: os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução de etilenoglicol/água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a refluxo, por 2 horas, a uma temperatura de 80°C. Ao final do processo, a mistura foi filtrada, o sólido resultante foi lavado com água em excesso e secado em estufa, a 70°C, por 2

horas. A Figura 2.1 mostra o sistema de refluxo montado para a síntese dos eletrocatalisadores, cujo método empregado foi o da redução por álcool.

Na síntese dos catalisadores de Pt/C, das séries binárias (PtRh/C e PtMo/C) e da série ternária (PtRhMo/C) foram utilizados: o ácido hexacloroplatínico hexahidratado – $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – como fonte para a platina; o sal de cloreto de ródio trihidratado – $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – como fonte para o ródio; e o sal de molibdato de sódio dihidratado – $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – como fonte para o molibdênio. Estes foram pesados e adicionados à solução, na quantidade necessária à obtenção da composição atômica desejada nos eletrocatalisadores, sendo que a carga metálica corresponde a 20% em massa da carga total do catalisador (metal(is) + carbono).

2.4 Eletrodo Auxiliar

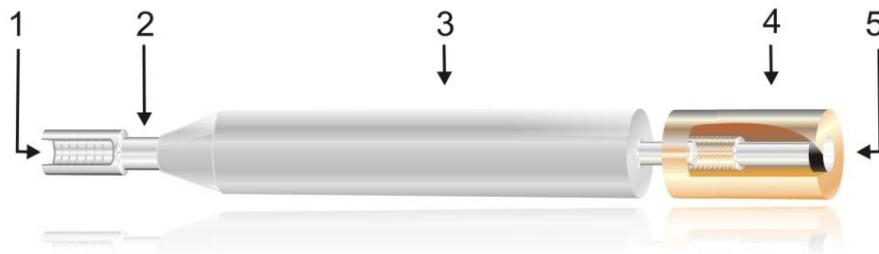
Neste trabalho, o eletrodo auxiliar (também chamado de contra-eletrodo) empregado em todas as medidas eletroquímicas é feito de uma placa de platina, com área geométrica aproximadamente igual a $2,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina, e este fio envolto por um tubo de vidro.

2.5 Eletrodo de Referência

O eletrodo de referência empregado neste trabalho foi um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), constituído por duas juntas de encaixe, ambas preenchidas com o eletrólito suporte ($0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4), e em uma delas (a menor) é gerada uma bolha de gás hidrogênio (H_2), por eletrólise. Em seguida, as juntas são encaixadas uma na outra. A junta maior possui um fio de platina soldado na ponta para fazer o contato iônico com a solução na célula eletroquímica.

2.6 Eletrodo de Trabalho

Neste trabalho, foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo (CV) como substrato, sobre o qual foram feitos os depósitos dos agentes químicos modificadores: Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33), PtMo/C (75:25), PtRhMo/C (50:37,5:12,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:12,5:37,5). Esse eletrodo foi moldado com resina epóxi de modo a expor uma área geométrica circular de aproximadamente 0,23 cm². A Figura 2.2 mostra os detalhes do eletrodo de carbono vítreo (CV) utilizado.



- 1 - Rosca de encaixe para conectar o sistema ao potenciostato;
- 2 - Haste de aço inox 304;
- 3 - Revestimento em Teflon®;
- 4 - Revestimento do eletrodo em resina epóxi;
- 5 - Eletrodo de carbono vítreo (CV).

Figura 2.2: Ilustração do eletrodo de carbono vítreo (CV) usado como substrato nas medidas eletroquímicas.

Antes da modificação da superfície do carbono vítreo, ele foi tratado sequencialmente com lixas de carvão de silício de granulações 600, 1200 e 2000, e polido com suspensão aquosa de alumina 1,0 μm e 0,3 μm numa superfície de Teflon®, até ficar com aparência espelhada. A seguir, foi lavado com água destilada e levado ao banho de ultra-som por 30 minutos para remoção de possíveis resíduos de alumina. Para remoção de resíduos superficiais do carbono vítreo (CV) e homogeneização das suspensões, foi utilizado o ultrassom COMPACTA USC – 800.

Os eletrocatalisadores, sintetizados pelo método da redução por álcool, foram ancorados sobre o eletrodo de carbono vítreo (CV), de acordo com a seguinte sequência de passos e o esquema mostrado na Figura 2.3:

- 1) Preparação de uma suspensão (2,0 mg/mL) a base de água (1,4 mL), metanol (1,0 mL), Nafion[®] (0,1 mL) e catalisador em forma de pó (5,0 mg).
- 2) Transferência de 20,0 μL da suspensão (2,0 mg/mL) para a superfície do eletrodo de carbono vítreo (CV).
- 3) Evaporação do solvente da suspensão, em dessecador por 15 minutos.

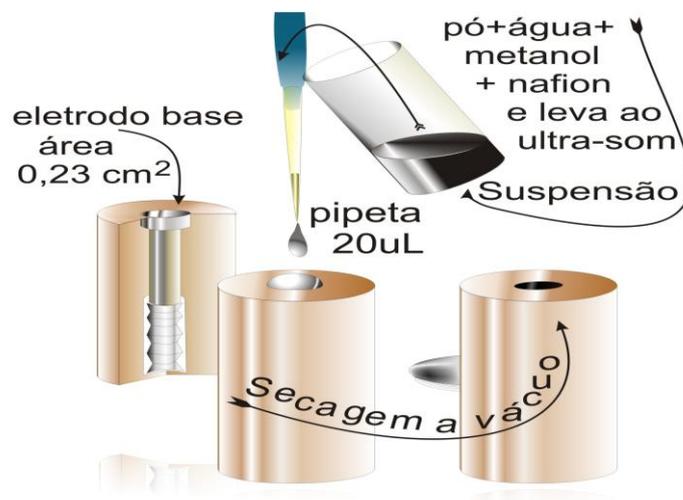


Figura 2.3: Ilustração de preparação dos catalisadores sobre o eletrodo de carbono vítreo (CV) usado como substrato nas medidas eletroquímicas.

2.7 Células Eletroquímicas

A Figura 2.4 ilustra uma das células eletroquímicas utilizadas neste trabalho. O sistema utilizado para efetuar as medidas de voltametria cíclica, é totalmente confeccionado em vidro Pyrex[®], tendo os seguintes compartimentos:

1. O compartimento maior, o principal, destinado aos eletrodos de trabalho, auxiliar e à mangueira de gás. O eletrólito suporte é colocado neste compartimento e flui para o outro pelo capilar.

2. O compartimento menor, que é exclusivo para o eletrodo de referência, é conectado ao compartimento principal por um capilar de Luggin, cuja função é a de minimizar possíveis quedas ôhmicas entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

a – eletrodo de carbono vítreo

b – eletrodo auxiliar

c – eletrodo de referência

d – tampas de Teflon[®]

e – capilar de Luggin

1 e 2 – compartimentos

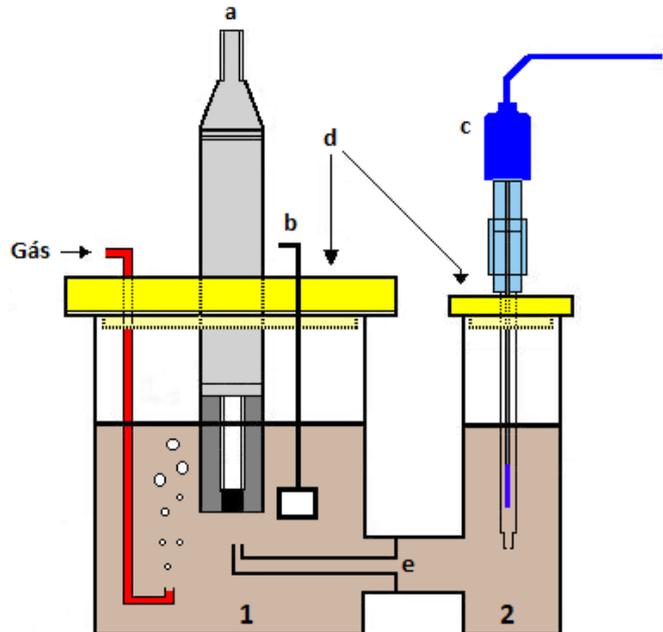


Figura 2.4: Ilustração da célula eletroquímica de 2 compartimentos empregada nas medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, para obtenção do perfil voltamétrico dos catalisadores em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 .

O sistema possui também tampas de Teflon[®] para os compartimentos com orifícios apropriados para os eletrodos e a mangueira de gás. A desaeração da solução eletrolítica é realizada por meio de um capilar de Teflon[®] adaptado as válvulas de distribuição de gás, e é inserido através de um pequeno orifício existente na tampa da célula eletroquímica. Os outros componentes da célula são os eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, os quais são ligados aos terminais do potenciostato, o que possibilita a realização das medidas eletroquímicas.

A Figura 2.5 ilustra a outra célula eletroquímica, também em vidro Pyrex[®], que foi utilizada nos estudos da oxidação dos álcoois. Ela apresenta somente 1

compartimento, e reúne os 3 eletrodos no mesmo ambiente, mas sua estrutura e funcionamento são semelhantes aos da célula eletroquímica de 2 compartimentos.

a – eletrodo de carbono vítreo

b – eletrodo auxiliar

c – eletrodo de referência

d – tampa de Teflon®

e – suporte universal

1 – compartimento

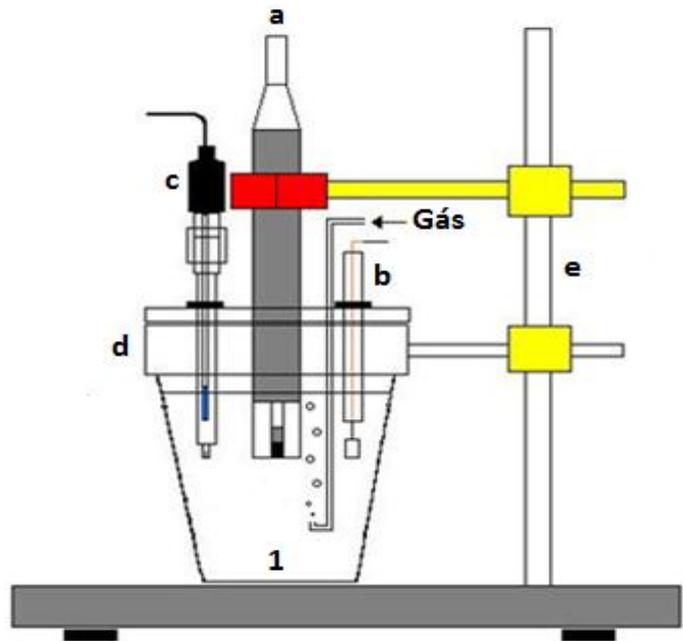


Figura 2.5: Ilustração da célula eletroquímica de 1 compartimento empregada nas medidas eletroquímicas de cronoamperometria e curvas de polarização das reações de oxidação dos álcoois sobre os catalisadores em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool.

2.8 Funcionalização do Carbono com Ácido Nítrico (HNO_3)

Com o objetivo de melhorar a etapa de deposição e ancoragem dos metais no suporte, foi realizado um tratamento do carbono XC-72R, de origem mineral, com ácido nítrico (HNO_3) $5,0 \text{ molL}^{-1}$. Tratamentos com este ácido aumentam a quantidade de grupos funcionais ácidos, e vários grupos superficiais oxigenados com estruturas contendo ligações N-O são formados. Os resultados indicam um forte efeito da composição química da superfície dos carbonos na preparação dos eletrocatalisadores[54].

Foram colocados 1000 mg de carbono XC-72R em um balão de destilação de 3 saídas, foi adicionado 250 mL de HNO_3 $5,0 \text{ molL}^{-1}$. O sistema de refluxo foi montado, mantendo uma temperatura entre 70°C e 80°C por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse neutro, o qual foi deixado na estufa a 60°C por 24 horas, e armazenado em vidro, protegido da umidade por 24 horas.

Após o tratamento do carbono XC-72R foram realizadas medidas de voltametria cíclica para avaliação do processo, aplicando uma variação de potencial entre $0,05 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$ vs ERH sobre o carbono ativado antes e após o tratamento. O voltamograma cíclico do eletrodo sem tratamento é caracterizado por uma grande faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, que, segundo ZAGAL [55], indica que as correntes são puramente capacitivas. Este comportamento é decorrente da estrutura cristalina do carbono, que é composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando transferência de cargas [56].

Depois do tratamento com ácido nítrico (HNO_3), o voltamograma cíclico apresentou um pico característico próximo a $0,6 \text{ V}$ vs ERH, resultante da formação de óxidos na superfície devido o par redox Hidroquinona-Quinona (HQ-Q). Com o ataque do ácido, ocorreu uma quebra da ligação carbono-carbono (C-C) dos planos, dando um caráter ácido ao carbono, permitindo com isso o deslizamento das moléculas entre as camadas e apresentando características porosas. Segundo GUHA [57], estas características, aliadas aos agentes redutores amenos e a altas temperaturas, favorecem a deposição homogênea de metais sobre o carbono.

A Figura 2.6 mostra o voltamograma cíclico do carbono XC-72R sem tratamento e com tratamento com ácido nítrico ($5,0 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3), em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 .

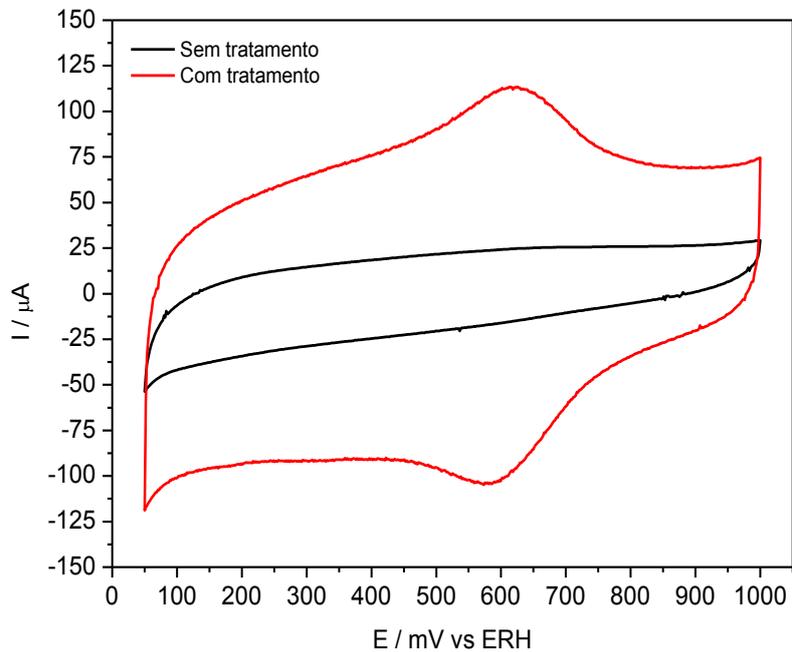


Figura 2.6: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono (Vulcan XC – 72R) com e sem tratamento com ácido nítrico ($5,0 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3), em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 .

Pode-se observar com bastante clareza, um grande aumento da corrente capacitiva do carbono com o tratamento químico, evidenciando o aumento da área ativa do carbono, visto que o aumento da área ativa do eletrodo é proporcional ao aumento da corrente capacitiva. Todos os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados utilizando o carbono (Vulcan XC – 72R) tratado com ácido nítrico.

Os eletrodos foram preparados usando sempre a mesma massa de catalisador e não a massa de platina por área. Isso porque para se manter a mesma massa de platina nos eletrodos de diferentes composições seria necessária uma

massa maior para a composição mais pobre em platina. Uma massa muito grande de catalisador no eletrodo acarreta problemas, como por exemplo, uma elevada resistência do filme do catalisador. Por outro lado, uma massa muito pequena de platina no eletrodo acarretaria um sinal muito baixo na corrente eletroquímica e, por consequência, na corrente iônica. Assim, foi escolhida uma massa de catalisador que minimizasse esses efeitos. O Nafion[®] adicionado serve para dar contato entre as partículas metálicas, condutividade e estabilidade mecânica.

2.9 Caracterização Físico-Química

Neste trabalho, todos os eletrocatalisadores sintetizados pelo método da redução por álcool, foram caracterizados por métodos físico-químicos, utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta etapa foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

2.9.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises dos difratogramas de raios X são de grande importância, pois permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores, já que é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos, obter informações sobre 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 2θ de 20° a 90° , 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.

2.9.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) foram realizadas num 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 [53]. Cerca de 200 partículas diferentes foram observadas na microscopia e empregadas para estimar a variação média entre seus tamanhos.

2.10 Caracterização Eletroquímica

Os experimentos empregados na caracterização eletroquímica dos catalisadores foram realizados em três etapas:

- I – registro dos voltamogramas cíclicos;
- II – registro das curvas cronoamperométricas (corrente-tempo); e
- III – registro das curvas de polarização.

Todas as medidas de caracterização eletroquímica (Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Curvas de Polarização em Estado Estacionário) foram realizadas no Potenciostato Autolab PGSTAT 12 acoplado a um microcomputador.

Para o bom funcionamento dos equipamentos eletrônicos utilizados, a tensão da rede elétrica do laboratório foi estabilizada por um conversor de tensão modelo 5000 TR-1 C/I da Tectrol Equipamentos Elétricos e Eletrônicos Ltda.

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.

2.10.1 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , desaeradas durante 30 minutos com gás nitrogênio (5.0 - White Martins S.A.), na ausência dos álcoois. Durante o experimento, o fluxo de nitrogênio foi deslocado para a superfície da solução e as curvas voltamétricas foram obtidas a uma velocidade de varredura de potencial igual a 10 mVs^{-1} . A faixa de potencial adotada para o estudo compreendeu entre 50 mV vs ERH (limite catódico), para evitar a reação de desprendimento do hidrogênio, e 800 mV vs ERH (limite anódico), para evitar ou minimizar alterações na composição superficial dos eletrodos durante as varreduras de potencial, já que em potenciais superiores pode ocorrer o enriquecimento superficial por platina (Pt) para estes eletrodos [41].

2.10.2 Cronoamperometria

Nas medidas de cronoamperometria, fixou-se o potencial em 600 mV vs ERH e observou-se o comportamento da corrente em função do tempo, durante 1800 segundos. As medidas de cronoamperometria foram realizadas em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool (etanol ou metanol).

2.10.3 Curvas de Polarização em Estado Estacionário

Polarizando-se o eletrodo de trabalho no sentido anódico, a cada 50 mV, dentro da faixa de potencial compreendida entre 100 mV e 800 mV vs ERH, acompanhou-se a corrente correspondente a cada potencial. Desta forma, foi possível montar as curvas de polarização para as reações de oxidação dos álcoois sobre os catalisadores sintetizados em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool (etanol ou metanol).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados para todos os eletrocatalisadores estudados, os quais foram preparados pelo método de redução por álcool. Inicialmente, a discussão aborda a caracterização físico-química das séries binárias – PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) – e da série ternária – PtRhMo/C (50:37,5:12,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:12,5:37,5). Depois, são discutidas as suas propriedades eletrocatalíticas. Ao final, é feita a seleção dos eletrocatalisadores de melhor desempenho das séries estudadas (PtRh/C, PtMo/C e PtRhMo/C) e efetua-se um comparativo entre eles e a platina (Pt/C), frente à reação de oxidação eletroquímica do metanol e do etanol.

3.1. Caracterização Físico-Química

3.1.1. Platina (Pt/C) e Platina-Ródio (PtRh/C)

3.1.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 3.1 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) suportados em carbono de alta área superficial. A composição de fase do eletrocatalisador e a posição relevante para a $K\alpha$ radiação monocromática foram obtidas através da montagem experimental angular no intervalo de interesse para a função pseudo-Voigt por pico cristalino com um programa de refinamento computacional (perfil Plus Executável, AG Siemens). Para a obtenção dos valores do tamanho do cristalito, utilizou-se a equação de Debye-Scherrer [58].

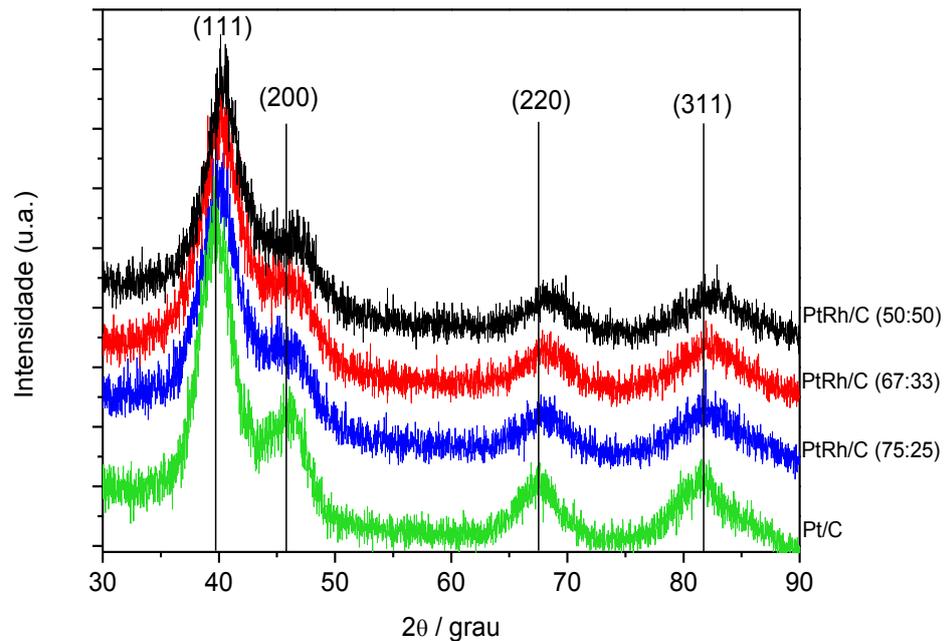


Figura 3.1: Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) sintetizados pelo método de redução por álcool.

Os picos de difração a aproximadamente 40° , 46° , 68° e 82° são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) da platina, respectivamente, os quais representam o perfil característico da platina policristalina de empacotamento cúbico de face centrada (cfc) [59]. Tendo em vista que não foi observado nenhum outro pico de reflexão em todos os outros difratogramas, pode-se sugerir que em todos os eletrocatalisadores sintetizados prevaleceu a estrutura do cristal cfc. As ligas bimetálicas apresentaram a mesma estrutura cristalográfica do componente da platina pura. No entanto, foi observado um pico de mudança em direção 2θ com valores mais elevados para a maior concentração de ródio, no eletrocatalisador bimetálico. Esse pico de mudança poderia ser uma indicação de que há formação de liga PtRh. Com o aumento do teor de ródio nos eletrocatalisadores bimetálicos, os picos máximos se deslocam para ângulos maiores, que podem ser visualizados com mais nitidez no eletrocatalisador PtRh/C (50:50).

O tamanho médio das partículas e o parâmetro de rede foram calculados a partir dos difratogramas apresentados na Figura 3.1. As reflexões da face (220) da platina foram usadas para calcular o tamanho médio das partículas usando a equação (Eq. 3.1) de Scherrer. A posição angular deste pico encontra-se em uma faixa de espectro onde o suporte de carbono contribui somente em termos de linha de base [60].

$$T = \frac{0,9\lambda_{Cu}}{B_{(2\phi)} \cos \phi_{\max}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde, λ_{Cu} é o comprimento de onda dos raios X incidentes na amostra ($Cu=1,54056 \text{ \AA}$), $B_{(2\phi)}$ é a largura do pico de difração a meia altura do máximo do pico e ϕ_{\max} é o ângulo (2ϕ) sob o máximo do pico de difração.

O parâmetro de rede (a_{cfc}) também foi estimado através deste pico de difração face (220), resultando numa variação deste ângulo em função da composição do eletrocatalisador. De acordo com a lei de Vegard, o parâmetro de rede varia linearmente segundo a média ponderada dos constituintes do eletrocatalisador bimetálico. O parâmetro de rede foi calculado segundo a equação:

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2\lambda K_{\alpha}}}{\text{sen } \phi_{\max}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

O resultado de parâmetro de rede para a platina praticamente coincide com o esperado que é de 0,3924 nm. Com a adição de ródio, o parâmetro de rede diminui, pois o ródio é menor que a platina e seu parâmetro de rede é de 0,3803 nm. Sendo assim, os valores intermediários indicam a formação de liga PtRh. Os cálculos do grau de liga pela lei de Vegard mostram uma coerência com o esperado

pela composição nominal, ou seja, aumentando-se a proporção de ródio, o parâmetro de rede diminui e, como consequência, encontra-se um maior grau de liga. O restante de ródio pode estar na forma de óxido ou mesmo de ródio metálico. Não se pode dizer qual dos dois, pois não há sinal nos difratogramas.

Observa-se também na Tabela 3.1 que o eletrocatalisador Pt/C apresenta tamanho médio de partículas maior que os eletrocatalisadores bimetálicos da série PtRh/C, com exceção do eletrocatalisador PtRh/C (67:33).

Tabela 3.1: Parâmetro de rede, grau de liga e tamanho das partículas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25).

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristal (nm)	Grau (%) de liga	Tamanho da partícula (nm) (MET)
Pt/C	0,3923	2,21	0,0	2,36
PtRh/C (50:50)	0,3875	1,43	40,5	2,84
PtRh/C (67:33)	0,3880	2,22	36,0	2,89
PtRh/C (75:25)	0,3908	1,99	12,9	3,10

3.1.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas Figuras 3.2 e 3.3 são mostradas imagens representativas dos padrões morfológicos dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) preparados pelo método de redução por álcool. Foram adquiridas imagens de diferentes regiões da amostra e os histogramas de distribuição médios das partículas foram construídos a partir de medidas de ao menos 200 partículas.

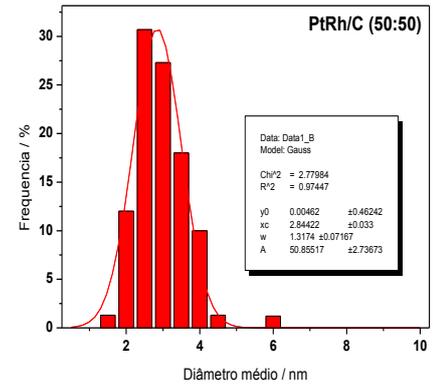
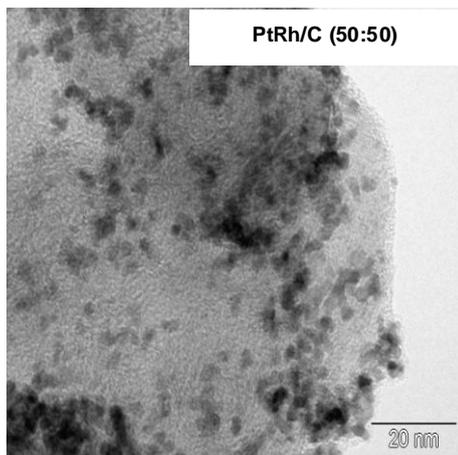
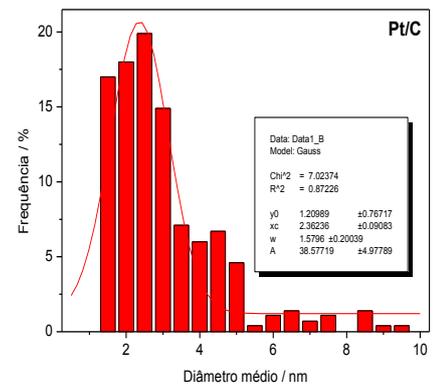
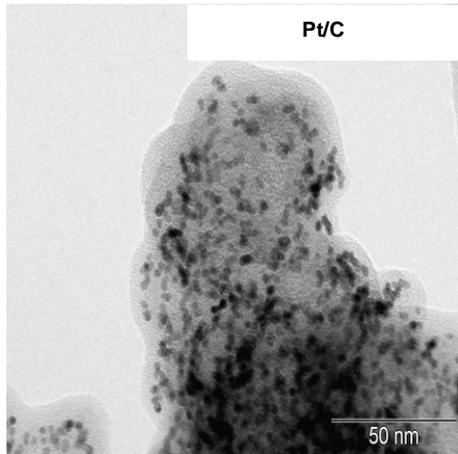


Figura 3.2: Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores Pt/C e PtRh/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool.

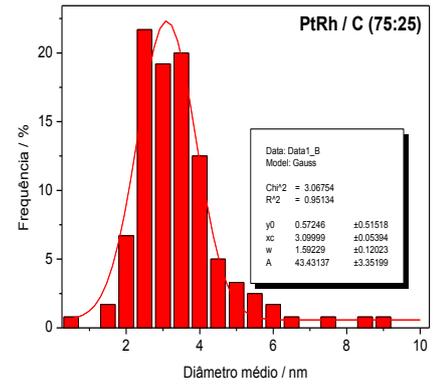
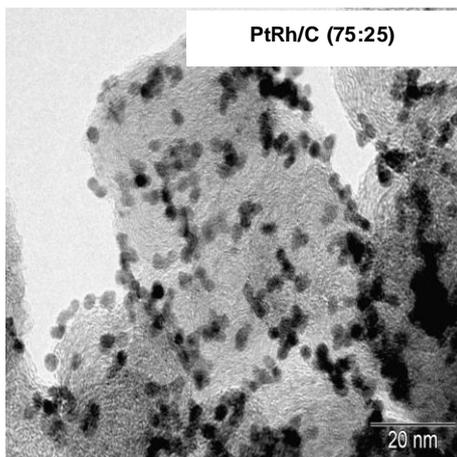
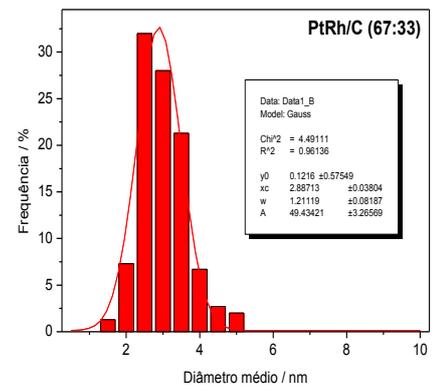
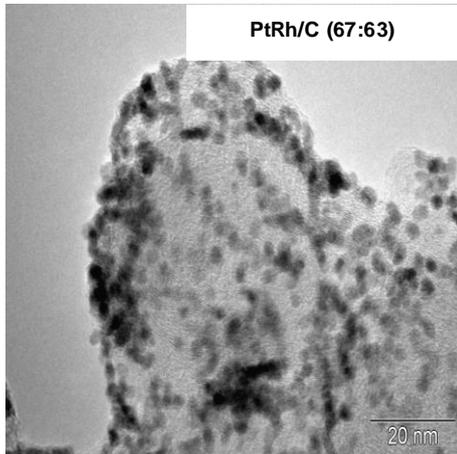


Figura 3.3: Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) preparados pelo método de redução por álcool.

As imagens mostram o tamanho da partícula e a morfologia, o tamanho da partícula em preto mostra o aspecto do metal e a parte de cor cinza mostra o suporte de carbono. Observa-se que os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) apresentaram boa dispersão das partículas e uma distribuição estreita do tamanho médio das partículas. Algumas partículas apresentaram resultados grandes em torno de 8 a 10 nm, porém é uma pequena parte pouco considerável. O eletrocatalisador Pt/C apresentou tamanho médio das partículas em torno de 2,36 nm em mais ou menos 50% das partículas observadas. Já o eletrocatalisador PtRh/C (50:50) apresentou tamanho médio das partículas em torno de 2,84 nm, o eletrocatalisador PtRh/C (67:33) apresentou tamanho médio das partículas em torno de 2,89 nm, enquanto que o eletrocatalisador PtRh/C (75:25) apresentou tamanho médio das partículas em torno de 3,10 nm no mesmo percentual de partículas observadas, evidenciando que a adição de ródio no eletrocatalisador de platina, nas análises de MET, aumenta o tamanho médio das partículas.

As imagens de MET para os eletrocatalisadores mostram que, independentemente da composição do eletrocatalisador, os materiais apresentam partículas bem distribuídas e uniformes em suporte de carbono. Os eletrocatalisadores bimetálicos apresentaram uma dimensão média das partículas um pouco superior ao da platina pura. A boa reprodutibilidade e as semelhanças entre os tamanhos das partículas analisadas e as estreitas faixas de distribuição evidenciam a eficácia do procedimento experimental que utiliza a redução por álcool para a síntese dos eletrocatalisadores.

3.1.2. Platina (Pt/C) e Platina-Molibdênio (PtMo/C)

3.1.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 3.4, são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25). O pico de difração mostrado no ângulo de aproximadamente 25° corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono (Vulcan XC – 72R) [59].

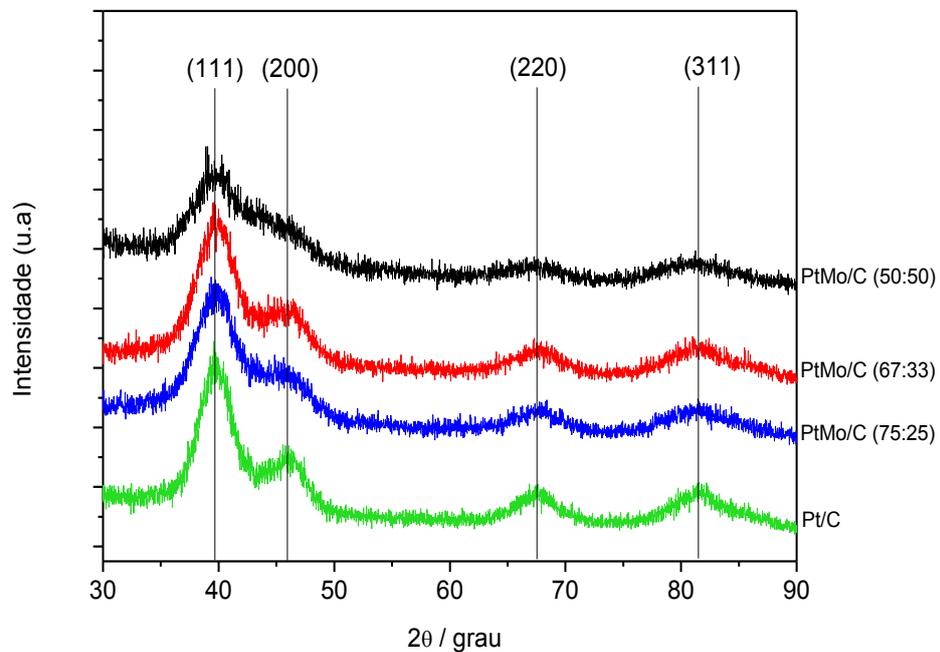


Figura 3.4: Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) sintetizados pelo método de redução por álcool.

Pode-se observar nos difratogramas, que a intensidade do sinal aumenta à medida que a quantidade de platina aumenta nos eletrocatalisadores. Este fato também foi observado por ORDÓÑEZ et al [61]. Tal observação fica mais evidente quando observa-se o eletrocatalisador PtMo/C (50:50), no plano (200) em 46° , onde o pico característico da platina é praticamente ausente, isto devido à menor

quantidade da platina no eletrocatalisador. Os difratogramas não apresentaram picos distintos, o que caracteriza que tais picos estão associados somente aos picos da platina e que o molibdênio pode estar numa forma pouco cristalina.

Os valores dos parâmetros de rede obtidos, para os catalisadores da série PtMo/C, são ligeiramente menores do que para Pt/C, indicando que houve uma pequena mudança na estrutura cfc da platina, devido à adição do molibdênio. Uma pequena mudança dos ângulos de Bragg, para PtMo/C, foi comparada com Pt/C, e a possibilidade de segregação do molibdênio em fase amorfa não deve ser descartada [62].

Observa-se na Tabela 3.2 que o eletrocatalisador PtMo/C (50:50) apresentou um valor de parâmetro de rede um pouco maior do que o da Pt/C, e que, à medida que a quantidade de molibdênio vai aumentando, o parâmetro de rede também aumenta – embora que de forma quase insignificante – indicando interações diferentes entre eles. Estes resultados confirmam a não formação da liga PtMo/C.

Tabela 3.2: Parâmetro de rede, grau de liga e tamanho das partículas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25).

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristal (nm)	Grau (%) de liga	Tamanho da partícula (nm) (MET)
Pt/C	0,3923	2,21	0,0	2,36
PtMo/C (50:50)	0,3929	1,18	0,5	0,84
PtMo/C (67:33)	0,3923	1,97	0,0	
PtMo/C (75:25)	0,3919	1,54	0,0	

SPINACÉ et al [25] registra valores do diâmetro médio para Pt/C de 2,5 nm. Comparando-se este resultado com os que se encontram na Tabela 3.2, verifica-se que o diâmetro tanto da Pt/C quanto dos eletrocatalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) estão um pouco abaixo do valor de 2,5 nm. Estes valores baixos e muito próximos entre si demonstraram que as partículas se apresentam bem dispersas e suportadas no carbono e que o método de redução de álcool para obtenção de partículas nanométricas é bastante eficiente.

3.1.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 3.5, são mostradas imagens representativas dos padrões morfológicos dos eletrocatalisadores Pt/C e PtMo/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool. Foram adquiridas imagens de diferentes regiões da amostra e os histogramas de distribuição médios das partículas foram construídos a partir de medidas de ao menos 200 partículas.

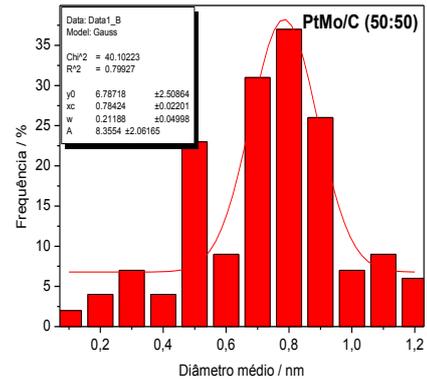
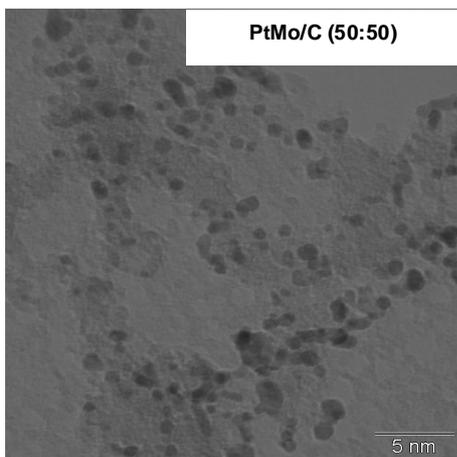
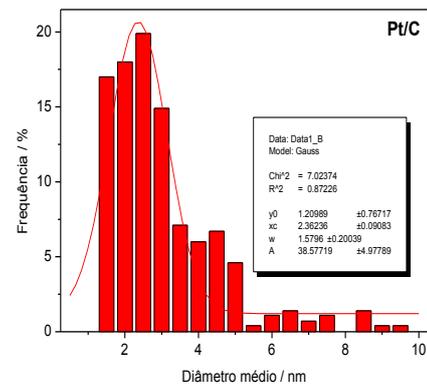
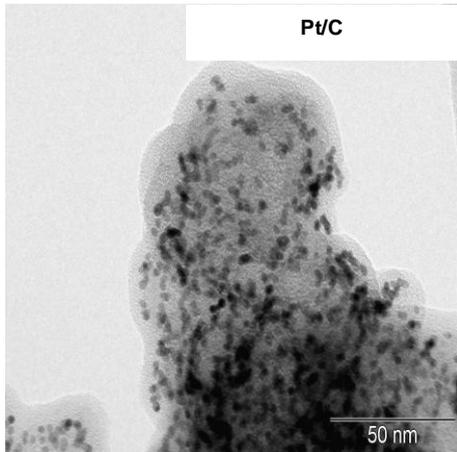


Figura 3.5: Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores Pt/C e PtMo/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool.

Observa-se que os eletrocatalisadores Pt/C e PtMo/C (50:50) apresentaram boa dispersão das partículas e uma distribuição estreita do tamanho médio das partículas. Algumas partículas, em números pouco significantes, apresentaram resultados grandes em torno de 7 nm. Os eletrocatalisadores Pt/C e PtMo/C (50:50) apresentaram tamanho médio das partículas em torno de 2,36 nm e 0,84 nm, respectivamente, na maior parte das partículas analisadas.

As imagens de MET para os eletrocatalisadores Pt/C e PtMo/C (50:50) mostram que os materiais apresentam pequenas partículas de dimensões em uma distribuição restrita e uma distribuição uniforme em suporte de carbono. O eletrocatalisador PtMo/C (50:50) apresentou uma dimensão média das partículas muito inferior ao da platina pura. A boa reprodutibilidade e as semelhanças entre os tamanhos das partículas analisadas e as estreitas faixas de distribuição evidenciam a eficácia do procedimento experimental que utiliza a redução por álcool para a síntese dos eletrocatalisadores.

3.1.3. Platina (Pt/C) e Platina-Ródio-Molibdênio (PtRhMo/C)

3.1.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 3.6 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) suportados em carbono de alta área superficial.

Pode-se observar que todos os eletrocatalisadores da série PtRhMo/C apresentam um pequeno deslocamento no sentido positivo de 2θ . Com maior deslocamento para o eletrocatalisador PtRhMo/C (50:25:25), indicando que esta composição poderá ser um indício de um maior percentual de formação de liga.

Pode-se notar também a ausência de picos característicos de ródio, molibdênio, seus óxidos e hidróxidos. Isto sugere a formação de ligas com a platina, ou a formação de óxidos em forma amorfa, tais resultados são concordantes com WANG et al [63].

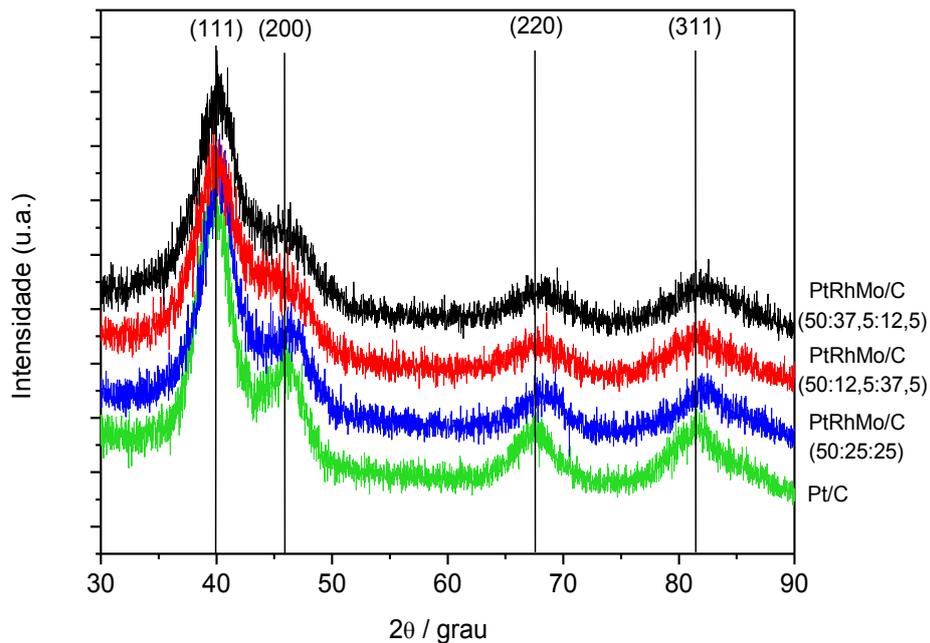


Figura 3.6: Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) sintetizados pelo método de redução por álcool.

Conclui-se então que, por não ser observado nenhum outro pico de reflexão em todos os outros difratogramas, pode-se sugerir que em todos os eletrocatalisadores sintetizados prevaleceu a estrutura do cristal fcc. As ligas trimetálicas, PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5), apresentaram a mesma estrutura cristalográfica do componente da platina pura.

Os valores dos parâmetros de rede obtidos, para os eletrocatalisadores da série PtRhMo/C, são ligeiramente menores do que para o eletrocatalisador Pt/C, indicando que houve uma pequena mudança na estrutura da cfc da platina, devido à adição do ródio e do molibdênio. A diminuição do parâmetro de rede dos eletrocatalisadores corresponde ao aumento da incorporação dos metais secundário (Rh) e ternário (Mo). Os eletrocatalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) apresentaram parâmetros de rede menores que o esperado para a platina, sugerindo a formação de liga. Todavia, não é possível afirmar se é uma liga ternária ou binária, e muito menos qual a composição desta fase; tais valores dependem muito do método de preparação dos eletrocatalisadores.

Tabela 3.3: Parâmetro de rede e tamanho das partículas dos eletrocatalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5).

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristal (nm)	Tamanho da partícula (nm) (MET)
Pt/C	0,3923	2,21	2,36
PtRhMo/C (50:25:25)	0,3888	1,48	1,75
PtRhMo/C (50:12,5:37,5)	0,3918	1,36	
PtRhMo/C (50:37,5:12,5)	0,3888	1,60	

Não foi observada nenhuma diferença significativa no que diz respeito ao tamanho de partículas entre os eletrocatalisadores da série PtRhMo/C. Na Tabela 3.3, pode-se verificar que o diâmetro tanto da Pt/C quanto dos outros eletrocatalisadores estão um pouco abaixo dos valores de 2,5 nm. Estes valores baixos e 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.

3.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 3.7, são mostradas imagens representativas dos padrões morfológicos dos eletrocatalisadores Pt/C e PtRhMo/C (50:25:25) preparados pelo método da redução por álcool. Foram adquiridas imagens de diferentes regiões da amostra e os histogramas de distribuição médios das partículas foram construídos a partir de medidas de ao menos 200 partículas.

O tamanho de partícula do PtRhMo/C (50:25:25) ficou na faixa de 1,0 a 3,5 nm, apresentando, como média de tamanho de partícula, 1,75 nm. O eletrocatalisador PtRhMo/C (50:25:25) apresentou uma dimensão média das partículas um pouco inferior ao da platina pura. A boa reprodutibilidade, as semelhanças entre os tamanhos das partículas analisadas e as estreitas faixas de distribuição evidenciam a eficácia do procedimento experimental que utiliza a redução por álcool para a síntese dos eletrocatalisadores.

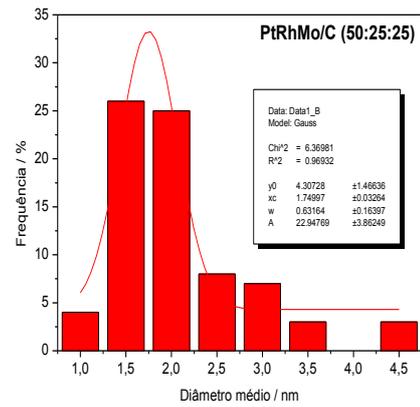
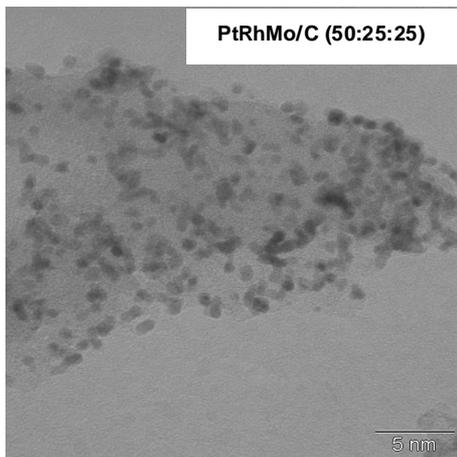
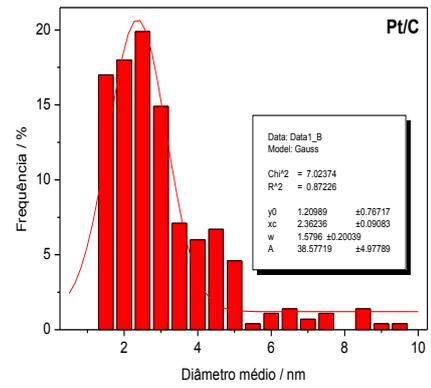
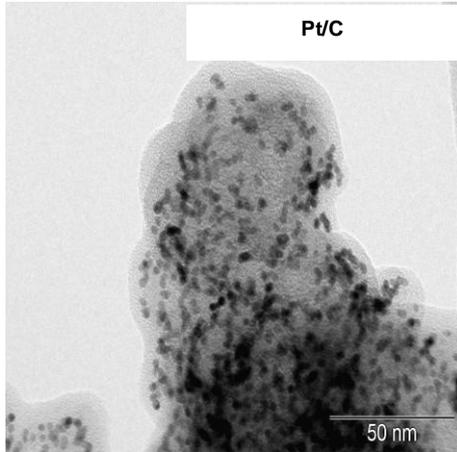


Figura 3.7: Micrografias Eletrônicas de Transmissão e histogramas dos catalisadores Pt/C e PtRhMo/C (50:25:25) preparados pelo método de redução por álcool.

3.2. Caracterização Eletroquímica

3.2.1. Platina-Ródio (PtRh/C)

3.2.1.1. Voltametria Cíclica

Através de medidas eletroquímicas, determinou-se o perfil voltamétrico dos electrocatalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) em solução 0,5 molL⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹, cujos voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 3.8.

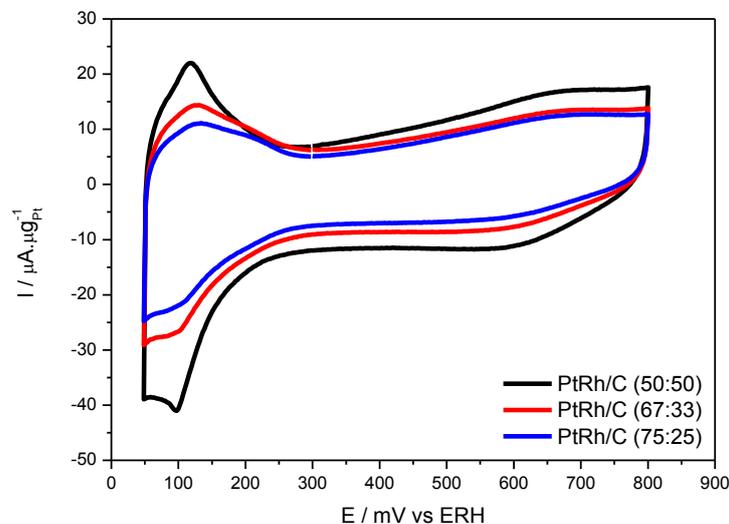


Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) em solução 0,5 molL⁻¹ de H₂SO₄, saturada com N₂, a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹.

Nos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 3.8, pode-se sugerir duas regiões: a região de adsorção/dessorção de hidrogênio e a da dupla camada elétrica, onde já há formação/redução de óxidos. Não há uma separação clara entre a região de adsorção/dessorção de hidrogênio e a região da dupla camada, indicando que a dessorção do hidrogênio continua na região da dupla camada e

que, nesse mesmo intervalo de potencial, também começa a formação de óxidos; semelhantemente, o processo de redução do óxido de ródio não é concluído antes que a adsorção de hidrogênio comece.

Observa-se, claramente, no potencial de 100 mV o pico característico do ródio no eletrocatalisador PtRh/C (50:50); e, à medida que a quantidade de ródio vai diminuindo nos eletrocatalisadores PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25), respectivamente, o pico característico observado no PtRh/C (50:50) vai diminuindo sua intensidade. Os eletrocatalisadores apresentam a região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida o que é característico de materiais contendo ligas de platina [64].

Na região de formação de óxidos, observa-se uma expansão da área, principalmente para o PtRh/C (50:50), que ocorre com o aumento da quantidade de ródio nos eletrocatalisadores. Isto sugere que há mais espécies oxigenadas disponíveis, mas não é possível avaliar a extensão de formação destes óxidos através de voltamogramas cíclicos. O processo de formação de óxidos sobre platina [65] tem sido proposto de acordo com as reações:



Analogamente, para os óxidos de ródio [66] têm-se as reações:



A extensão da oxidação do metal na superfície da nanopartícula provavelmente tem um efeito importante no mecanismo ou na rota de reações de

eletro-oxidação, por exemplo, em monóxido de carbono (CO), metanol (CH₃OH) e etanol (CH₃CH₂OH). Tem sido relatado que o crescimento da primeira camada de óxido sobre ródio se forma a partir de 550 mV, e sobre platina a partir de 850 mV para superfícies estendidas em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹. No caso de nanopartículas, o potencial inicial de formação de óxidos parece ser menor. A presença de óxidos na superfície da nanopartícula metálica pode influenciar o mecanismo e a cinética de uma reação anódica na superfície, afetando a energética da reação na dupla camada elétrica, mudando as propriedades eletrônicas do metal na superfície e influenciando o comportamento de adsorção de intermediários e/ou produtos da reação na superfície do eletrocatalisador [20].

SCHMICKLER et al [67] observou que a estrutura da banda de valência da superfície de um metal oxidado difere daquela do metal “nativo”, resultando em propriedades de adsorção distintas dos intermediários e produtos, e o aparecimento de uma barreira à transferência de carga. Portanto, pode-se inferir que, no caso de uma oxidação anódica de CO e/ou CH₃OH, por exemplo, a região de potencial na qual o processo ocorre pode se sobrepor àquela da formação do óxido. Assim, a corrente total medida experimentalmente corresponde a ambos os processos ocorrendo simultaneamente no eletrodo.

3.2.1.2. Cronoamperometria

As análises de desempenho dos eletrocatalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) em função do tempo para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol foram realizadas utilizando-se a técnica de cronoamperometria.

A Figura 3.9 mostra os resultados obtidos para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, num tempo de 1800 s e com salto de potencial de 50 mV a 600 mV. As correntes foram normalizadas pela carga da platina.

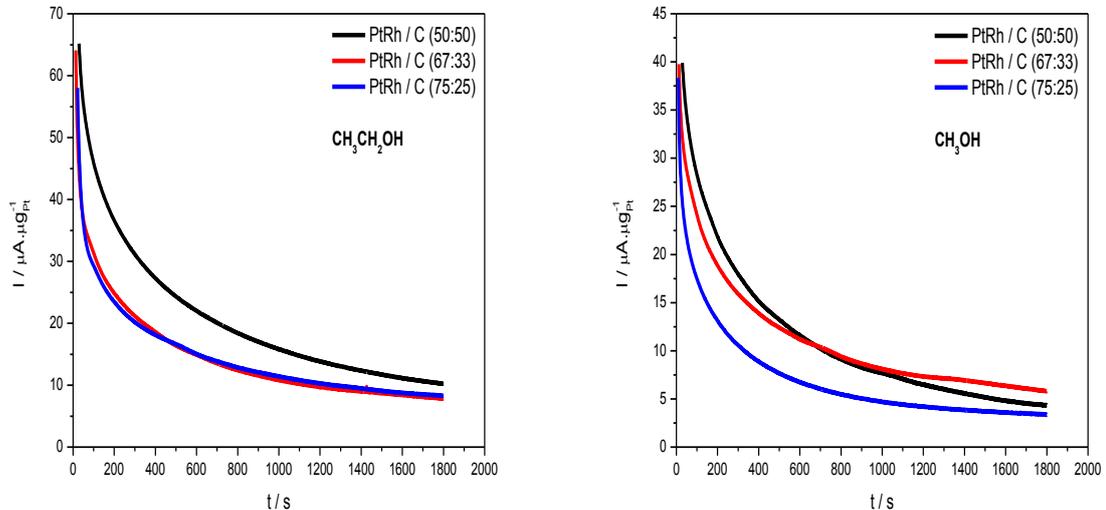


Figura 3.9: Curvas de corrente-tempo da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 , durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH.

Para a oxidação do etanol, observa-se que a corrente faradáica decresceu em função da diminuição do teor de ródio nos eletrocatalisadores, com os eletrocatalisadores PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) apresentando sempre valores menores e semelhantes de corrente. Já o PtRh/C (50:50) se destaca com uma corrente acima dos demais, indicando que este sofreu desativação mais lenta e menor, sendo o de melhor desempenho e estabilidade.

Para a oxidação do metanol, o PtRh/C (75:25) revelou-se o catalisador de pior desempenho, enquanto o PtRh/C (50:50) mostra-se o melhor até o tempo de 660 s, sendo, a partir desse instante, superado em desempenho e estabilidade pelo PtRh/C (67:33).

Observa-se, ainda, na Tabela 3.4 que a série de eletrocatalisadores PtRh/C ofereceu condições para que as correntes obtidas durante a reação de eletro-oxidação do etanol fossem maiores do que para a reação do metanol.

Tabela 3.4: Comparação das correntes de oxidação do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25). E = 600 mV vs ERH. Tempo = 1800 s. Normalização pela carga da platina.

Eletrocatalisador	Etanol	Metanol
	Corrente ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Corrente ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtRh/C (50:50)	10,24	4,35
PtRh/C (67:33)	7,84	5,82
PtRh/C (75:25)	8,29	3,39

Portanto, com base nos resultados obtidos nas medidas de cronoamperometria, ao final das três análises, dentro das condições experimentais descritas, entre os eletrocatalisadores da série PtRh/C, o PtRh/C (50:50) foi o que apresentou melhor desempenho e estabilidade frente à reação de oxidação eletroquímica do etanol. Este perfil de catalisador, para a reação de eletro-oxidação do metanol, foi apresentado pelo PtRh/C (67:33).

3.2.1.3. Curvas de Polarização em Estado Estacionário

As curvas de polarização das reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) são apresentadas na Figura 3.10.

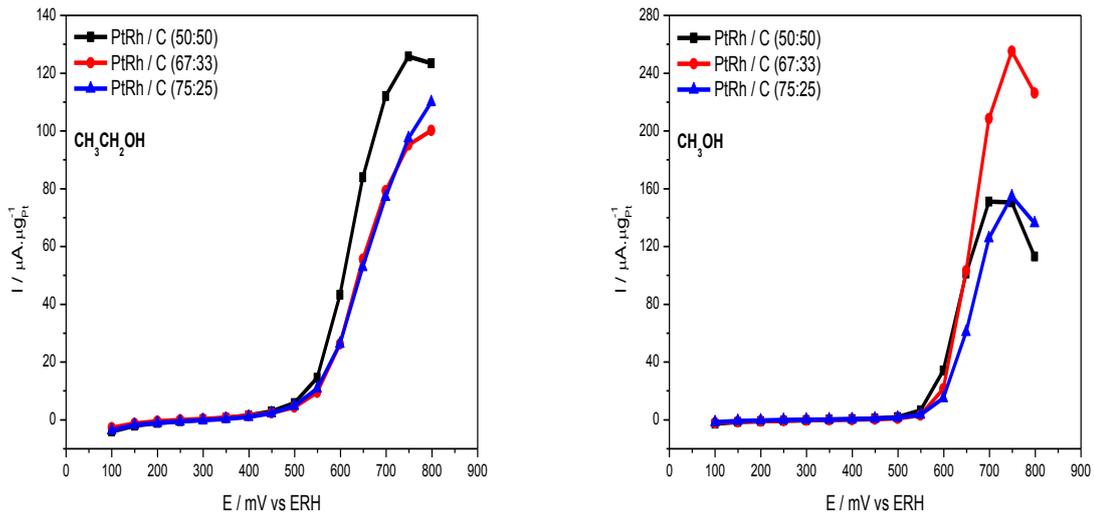


Figura 3.10: Curvas de polarização para a eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

Para a reação de oxidação eletroquímica do etanol, de acordo com a Figura 3.10, é possível afirmar que o acréscimo da corrente faradáica ocorreu em função do aumento do teor de ródio na liga. Isto fica evidente para o PtRh/C (50:50), visto que os eletrocatalisadores PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25) revelam valores de corrente idênticos entre si.

Todos os eletrocatalisadores da série PtRh/C apresentaram atividade catalítica semelhante, independente da quantidade de ródio, pois o potencial inicial de oxidação do etanol não sofreu alteração entre eles. A diferença consiste apenas na corrente, com destaque para o PtRh/C (50:50), que revelou os maiores valores ao longo do intervalo de potencial estudado.

Para a oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33) e PtRh/C (75:25), como mostra a Figura 3.10, não há uma relação

clara entre o teor de ródio nos eletrocatalisadores e o papel destes frente à reação de eletro-oxidação do metanol, revelando uma independência da atividade catalítica desta reação perante a quantidade de ródio nos eletrodos. Verifica-se ainda uma alternância de valores máximos de corrente ao longo do intervalo de potenciais, com destaque para o PtRh/C (67:33), que exibiu maior corrente, a partir de 650 mV.

Além disso, uma análise destes dados sugere que a reação de eletro-oxidação do etanol só ocorre efetivamente em potenciais a partir de 400 mV, e a reação de oxidação eletroquímica do metanol a partir de 500 mV, quando os catalisadores apresentaram valores de corrente consideravelmente maiores.

Os resultados obtidos através das curvas de polarização estão de acordo com os resultados alcançados por cronoamperometria, os quais habilitam o PtRh/C (50:50), dentro da série PtRh/C, como o eletrocatalisador mais apropriado para a reação de oxidação eletroquímica do etanol, e o PtRh/C (67:33) para o metanol, sob as condições estudadas. Estes fatos estão de acordo com estudos anteriores [20,30,38].

3.2.2. Platina-Molibdênio (PtMo/C)

3.2.2.1. Voltametria Cíclica

Através de medidas eletroquímicas, determinou-se o perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) em solução 0,5 molL⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹, cujos voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 3.11.

Tal como foi observado para os eletrocatalisadores da série PtRh/C, de modo semelhante verifica-se para a série PtMo/C duas regiões: a de

adsorção/dessorção de hidrogênio e a da dupla camada elétrica, onde já ocorre formação/redução de óxidos. Além de ser pouco definida [64], a região de adsorção/dessorção de hidrogênio não apresenta uma separação clara da região da dupla camada, indicando que a dessorção do hidrogênio continua na região da dupla camada e que também começa a formação de óxidos nesta região de potencial. Nesta série também pode-se observar um alargamento na região da dupla camada o que pode ser associado à formação de espécies oxigenadas, ocasionado pela adição de molibdênio à platina. No entanto, não é possível avaliar a extensão de formação destes óxidos através de voltamogramas cíclicos.

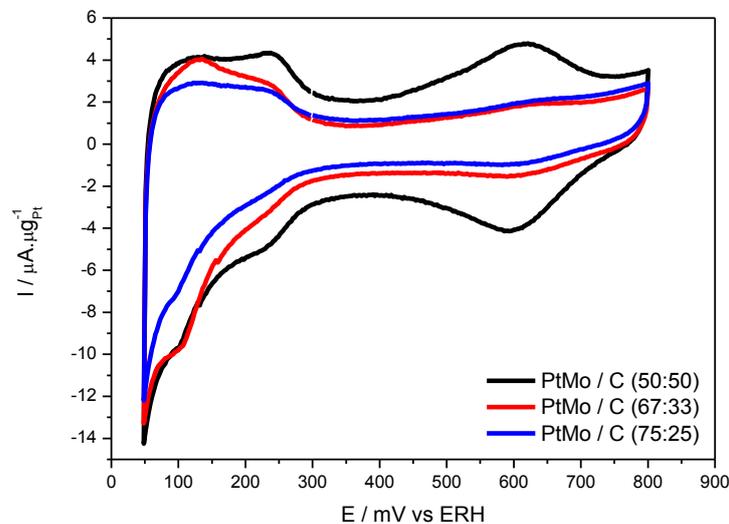


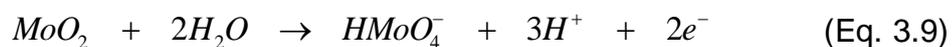
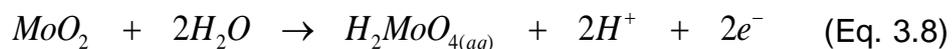
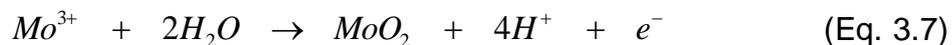
Figura 3.11: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os picos são mais evidentes para o PtMo/C (50:50). LEBEDEVA et al [22] comentam que voltamogramas cíclicos de ligas PtMo/C são 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. Deste modo, aceita-se

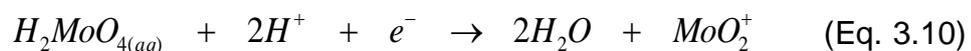
que os picos entre 50 e 300 mV e entre 450 e 700 mV correspondem a processos redox, já que análises de catalisadores de PtMo/C por espectroscopia de absorção de raios X indicaram a presença de camadas de óxido de molibdênio em potenciais tão baixos quanto 100 mV, e que é provável que a mudança no estado de oxidação do molibdênio de $\text{Mo}^{+5} \leftrightarrow \text{Mo}^{+6}$ seja responsável pelo pico na região de maior potencial (entre 450 e 700 mV) [68].

O Molibdênio está presente em diferentes estados de oxidação com os respectivos aumentos de potenciais, ou seja, ele sofre oxidação em todo o intervalo de potencial. Segundo MUKERJEE et al [21], o molibdênio está presente na forma oxidada Mo^{+5} no potencial compreendido entre 0,0V e 0,24V e então se oxida a Mo^{+6} , com o aumento do potencial.

DOS ANJOS et al [24] sugerem que a oxidação do molibdênio envolve diferentes estados de oxidação, cujo processo seria do seguinte modo:



E que algumas espécies solúveis de molibdênio, como H_2MoO_4 , podem ser reduzidas de acordo com a seguinte equação:



3.2.2.2. Cronoamperometria

As análises de desempenho dos eletrocatalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) em função do tempo para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol foram realizadas utilizando-se a técnica de cronoamperometria.

A Figura 3.12 mostra os resultados obtidos para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, num tempo de 1800 s e com salto de potencial de 50 mV a 600 mV. As correntes foram normalizadas pela carga da platina.

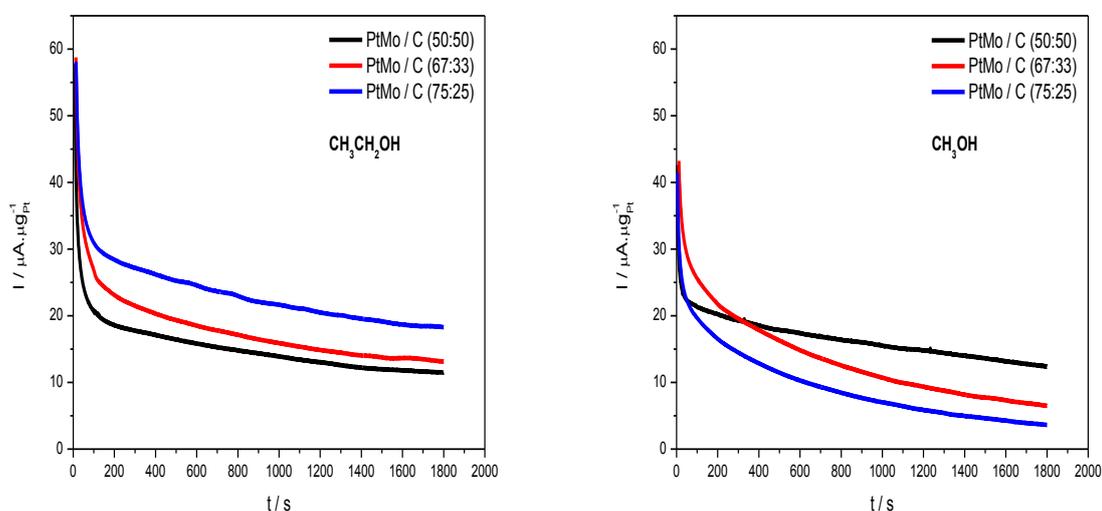


Figura 3.12: Curvas de corrente-tempo da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 , durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH.

A Figura 3.12 mostra que, para a reação de oxidação eletroquímica do etanol, a corrente faradáica vai diminuindo à medida que a quantidade de molibdênio vai aumentando na formação dos catalisadores. Esse mesmo efeito não é observado para o metanol, ou seja, à medida que se aumenta a dosagem de

molibdênio nos catalisadores, a corrente faradáica também aumenta na reação de eletro-oxidação do metanol, embora o PtMo/C (67:33) apresente melhor desempenho até o tempo de 322 s. Na Tabela 3.5, essas observações são comprovadas, quando são analisados os valores de corrente para ambas as reações de oxidação.

Tabela 3.5: Comparação das correntes de oxidação do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25). E = 600 mV vs ERH. Tempo = 1800 s. Normalização pela carga da platina.

Eletrocatalisador	Etanol	Metanol
	Corrente ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Corrente ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtMo/C (50:50)	11,51	12,36
PtMo/C (67:33)	13,13	6,49
PtMo/C (75:25)	18,27	3,62

Logo, com base nos resultados obtidos nas medidas de cronoamperometria, ao final das três análises, dentro das condições experimentais descritas, entre os eletrocatalisadores da série PtMo/C, o PtMo/C (75:25) foi o que apresentou melhor desempenho e estabilidade frente à reação de oxidação eletroquímica do etanol. Para a reação de eletro-oxidação do metanol, essas propriedades foram apresentadas pelo PtMo/C (50:50).

3.2.2.3. Curvas de Polarização em Estado Estacionário

As curvas de polarização das reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) são apresentadas na Figura 3.13.

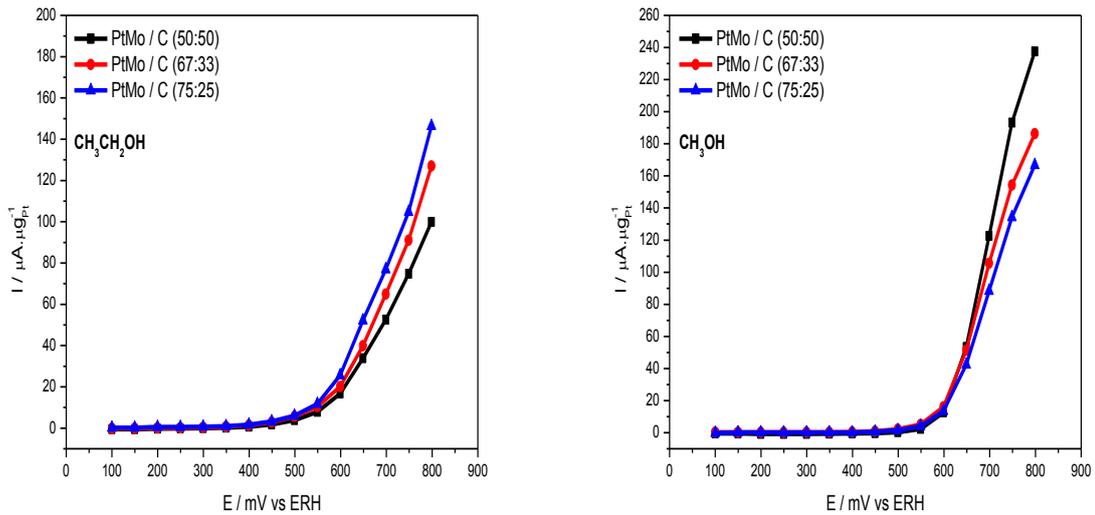


Figura 3.13: Curvas de polarização para a eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

Para a reação de oxidação eletroquímica do etanol, de acordo com a Figura 3.13, é possível afirmar que o acréscimo da corrente faradáica ocorreu em função da diminuição do teor de molibdênio na liga.

Dentre os eletrocatalisadores da série PtMo/C, o de menor dosagem de molibdênio na liga, PtMo/C (75:25), apresentou a maior atividade catalítica, pois o potencial inicial de oxidação do etanol sofreu uma ligeira alteração. Além disso, ele revelou os maiores valores de corrente ao longo do intervalo de potencial estudado.

Para a oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25), como mostra a Figura 3.13, ocorreu o inverso do que aconteceu com a reação de oxidação do etanol, isto é, o acréscimo da corrente faradáica se deu em função do aumento do teor de molibdênio na liga.

Todos os eletrocatalisadores da série PtMo/C apresentaram atividade catalítica semelhante, independente da quantidade de molibdênio, pois o potencial inicial de oxidação do metanol não sofreu alteração entre eles. A diferença consiste apenas na corrente, com destaque para o PtMo/C (50:50), que revelou os maiores valores a partir de 600 mV, pois abaixo deste potencial o PtMo/C (67:33) prevaleceu com maiores correntes.

Além disso, uma análise destes dados sugere que a reação de eletro-oxidação do etanol só ocorre efetivamente em potenciais a partir de 400 mV, e a reação de oxidação eletroquímica do metanol a partir de 500 mV, quando os catalisadores apresentaram valores de corrente consideravelmente maiores.

Os resultados obtidos através das curvas de polarização estão de acordo com os resultados alcançados por cronoamperometria, os quais habilitam o PtMo/C (75:25), dentro da série PtMo/C, como o eletrocatalisador mais apropriado para a reação de oxidação eletroquímica do etanol; para a reação de eletro-oxidação do metanol, sob as condições estudadas, o PtMo/C (50:50) mostrou-se o catalisador mais adequado. Este fato está de acordo com estudos anteriores [23,24].

3.2.3. Platina-Ródio-Molibdênio (PtRhMo/C)

3.2.3.1. Voltametria Cíclica

Através de medidas eletroquímicas, determinou-se o perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , cujos voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 3.14.

Assim como foi observado para os eletrocatalisadores da série PtRh/C e PtMo/C, de modo semelhante verifica-se para a série PtRhMo/C, ou seja, duas regiões: a de adsorção/dessorção de hidrogênio e a da dupla camada elétrica, onde já se verifica a formação/redução de óxidos. Além de ser pouco definida [64], a região de adsorção/dessorção de hidrogênio não apresenta uma separação clara da região da dupla camada, indicando que a dessorção do hidrogênio continua na região da dupla camada e que também começa a formação de óxidos nesta região de potencial.

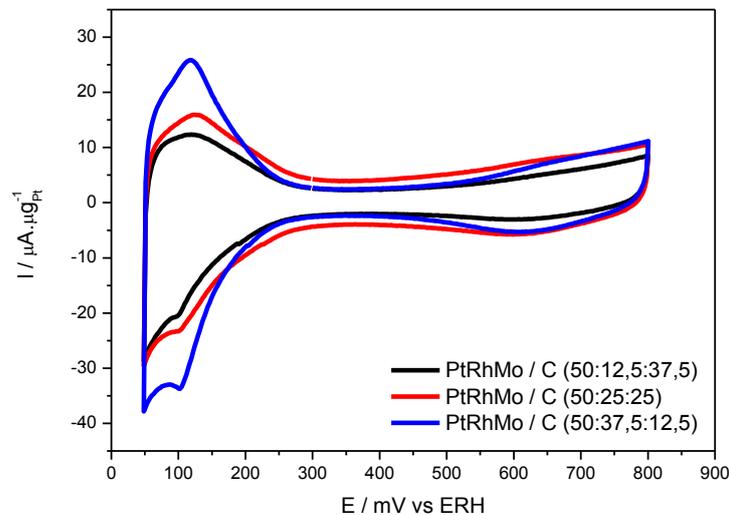


Figura 3.14: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturada com N_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Na Figura 3.14 verifica-se, claramente, no potencial de 100 mV o pico característico do ródio no eletrocatalisador PtRhMo/C (50:37,5:12,5), assim como foi observado para o catalisador PtRh/C (50:50) na Figura 3.8. Vale ressaltar que em ambos os eletrodos a dosagem de ródio é maior que nos demais componentes das séries (PtRhMo/C e PtRh/C), e que, à medida que a quantidade de ródio vai

diminuindo nos eletrocatalisadores das duas séries, o pico característico observado vai diminuindo sua intensidade. E, enquanto o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) revela a maior área de adsorção/dessorção de hidrogênio, o PtRhMo/C (50:25:25) apresenta um alargamento que se estende por toda a região da dupla camada. Isto sugere que há maior formação e, conseqüentemente, disponibilidade de espécies oxigenadas, mas não é possível avaliar a extensão de formação destes óxidos através de voltamogramas cíclicos.

Dentre os catalisadores da série PtRhMo/C, o PtRhMo/C (50:12,5:37,5) foi o que manifestou menores áreas de adsorção/dessorção de hidrogênio e de formação de óxidos. Já o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) só evidencia seu processo de formação de óxidos a partir de 500 mV.

3.2.3.2. Cronoamperometria

As análises de desempenho dos eletrocatalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em função do tempo para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol foram realizadas utilizando-se a técnica de cronoamperometria.

A Figura 3.15 mostra os resultados obtidos para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, num tempo de 1800 s e com salto de potencial de 50 mV a 600 mV. As correntes foram normalizadas pela carga da platina.

A Figura 3.15 mostra que, para a reação de oxidação eletroquímica do etanol, não há uma relação clara entre os teores de ródio e molibdênio na formação dos eletrocatalisadores e as correntes obtidas durante o processo. Pois, se forem analisados os resultados obtidos sobre os catalisadores das séries binárias, ver-se-á

que era de se esperar que o eletrodo de maior dosagem de ródio e menor dosagem de molibdênio – neste caso o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) – fosse o de melhor comportamento para esta reação, já que o PtRh/C (50:50) e o PtMo/C (75:25) foram os que revelaram melhor comportamento frente à reação de oxidação do etanol. Entretanto, surpreendentemente, foi sobre o PtRhMo/C (50:25:25) que a reação mostrou melhor desempenho, manifestando maior valor de corrente.

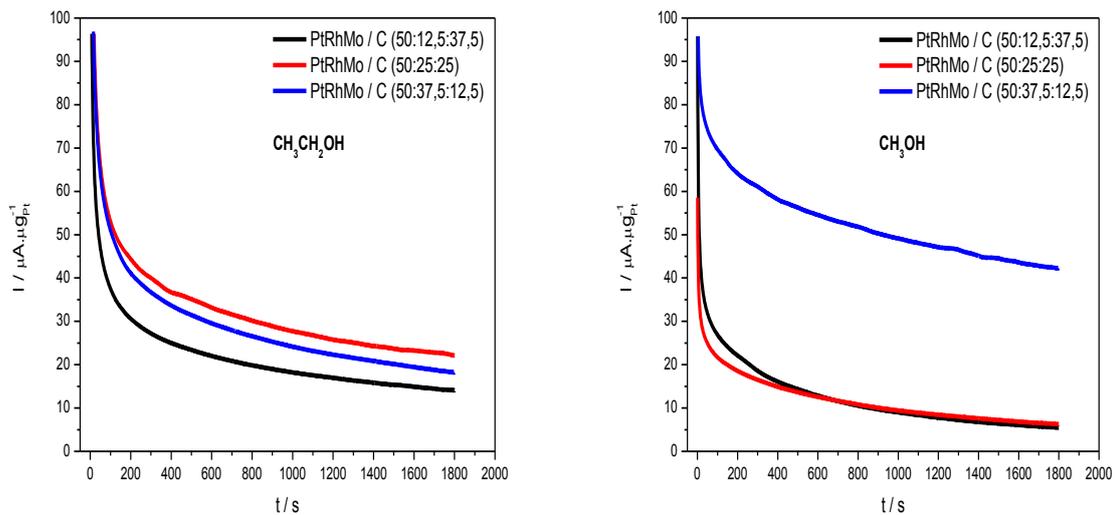


Figura 3.15: Curvas de corrente-tempo da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 , durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH.

A Figura 3.15 mostra ainda que, para a reação de eletro-oxidação do metanol, também não há uma relação clara entre os teores de ródio e molibdênio na formação dos electrocatalisadores e as correntes obtidas durante o processo. Porém, neste caso, a surpresa é parcial. Afinal, se forem verificados os resultados obtidos sobre os catalisadores das séries binárias, ver-se-á que era de se esperar que o eletrodo de média dosagem de ródio e maior dosagem de molibdênio fosse o de

melhor comportamento para esta reação, já que o PtRh/C (67:33) e o PtMo/C (50:50) foram os que revelaram melhor comportamento frente à reação de oxidação do metanol; e, dentro da série PtRhMo/C, o que mais se aproxima dessa possibilidade é o PtRhMo/C (50:37,5:12,5). E foi sobre o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) que a reação mostrou melhor desempenho, manifestando maior e significativo valor de corrente, diante dos demais componentes da série.

Tabela 3.6: Comparação das correntes de oxidação do etanol e do metanol sobre os catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5). E = 600 mV vs ERH. Tempo = 1800 s. Normalização pela carga da platina.

Eletrocatalisador	Etanol	Metanol
	Corrente ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Corrente ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtRhMo/C (50:12,5:37,5)	14,11	5,48
PtRhMo/C (50:25:25)	22,09	6,27
PtRhMo/C (50:37,5:12,5)	18,20	42,25

Sendo assim, com base nos resultados obtidos nas medidas de cronoamperometria e resumidos na Tabela 3.6, ao final das três análises, dentro das condições experimentais descritas, entre os eletrocatalisadores da série PtRhMo/C, o PtRhMo/C (50:25:25) foi o que apresentou melhor desempenho e estabilidade frente à reação de oxidação eletroquímica do etanol. Para a reação de eletro-oxidação do metanol, essas propriedades foram apresentadas pelo PtRhMo/C (50:37,5:12,5).

3.2.3.3. Curvas de Polarização em Estado Estacionário

As curvas de polarização das reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) são apresentadas na Figura 3.16. Esta figura revela que, para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, não há uma relação clara entre os teores de ródio e molibdênio na formação dos catalisadores e as correntes obtidas durante essas reações.

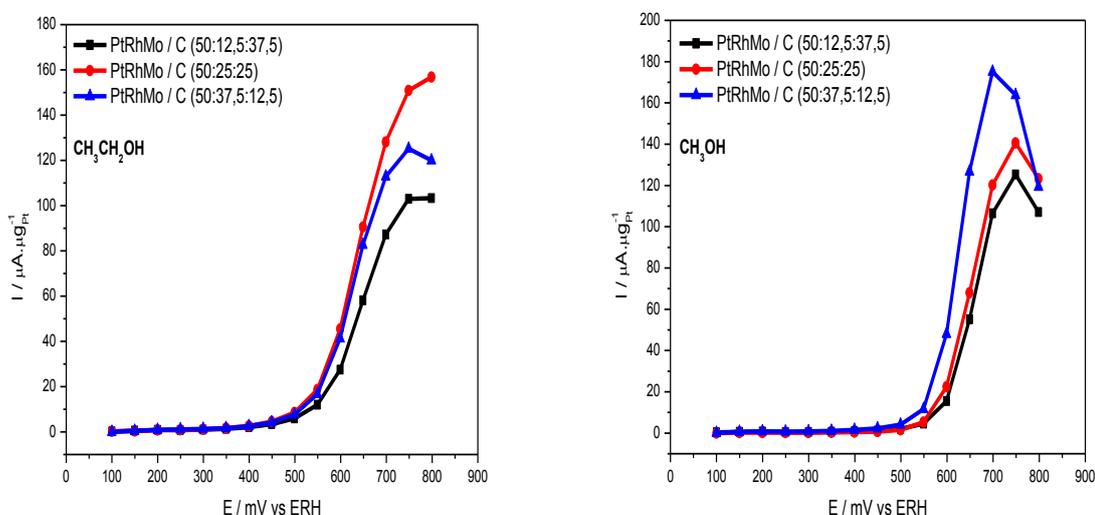


Figura 3.16: Curvas de polarização para a eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e do metanol (CH_3OH) sobre os catalisadores PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

Na Figura 3.16 observa-se que, para o etanol, o PtRhMo/C (50:25:25) e o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) apresentam potencial inicial de oxidação e corrente semelhantes, com destaque para PtRhMo/C (50:25:25) que, a partir de 650 mV, desenvolveu maior corrente. O PtRhMo/C (50:12,5:37,5) teve o pior desempenho ao longo de todo o intervalo de potencial estudado.

Com base na Figura 3.16, é possível afirmar que para o metanol, o destaque é dado ao PtRhMo/C (50:37,5:12,5) que, além de apresentar maior corrente, demonstrou melhor atividade catalítica, ao iniciar a oxidação em menor potencial. Os demais constituintes da série tiveram comportamentos menos expressivos e semelhantes entre si.

Os resultados obtidos através das curvas de polarização estão de acordo com os resultados alcançados por cronoamperometria, os quais habilitam o PtRhMo/C (50:25:25), dentro da série PtRhMo/C, como o eletrocatalisador mais apropriado para a reação de oxidação eletroquímica do etanol; para a reação de eletro-oxidação do metanol, sob as condições estudadas, o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) mostrou-se o catalisador mais adequado.

3.2.4. Estudo Comparativo entre Platina (Pt/C), Platina-Ródio (PtRh/C), Platina-Molibdênio (PtMo/C) e Platina-Ródio-Molibdênio (PtRhMo/C)

Após a apresentação, a análise e a discussão dos resultados obtidos, individualmente, para as reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol frente aos eletrocatalisadores binários – PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33) e PtMo/C (75:25) – e ternários – (PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) – far-se-á agora um estudo comparativo entre a platina (Pt/C) e aqueles que exibiram melhor desempenho nas séries.

3.2.4.1. Etanol

Empregando-se as técnicas de cronoamperometria e de curvas de polarização em estado estacionário, avaliou-se o desempenho dos catalisadores

Pt/C, PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25) para a reação de eletro-oxidação do etanol. Os resultados são apresentados na Figura 3.17. As correntes foram normalizadas pela carga da platina.

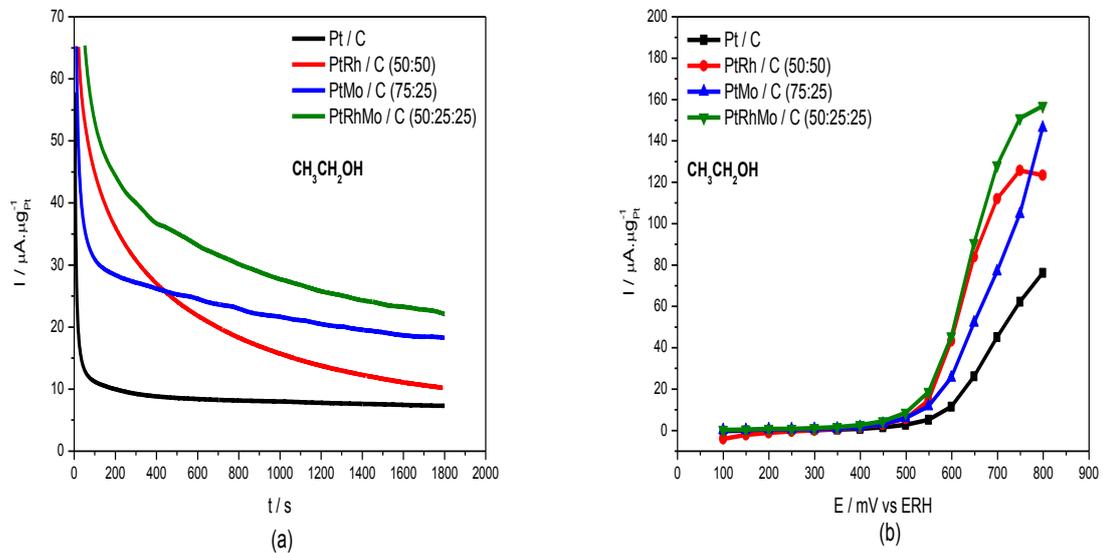


Figura 3.17: Curvas – (a) de corrente-tempo, durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) de polarização – da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

Conforme a Figura 3.17(a), todos os catalisadores testados tiveram desempenho superior à platina (Pt/C), frente à reação de oxidação do etanol. Dentre todos os selecionados, o PtRhMo/C (50:25:25) mostrou o melhor comportamento.

De acordo com a Figura 3.17(b), o maior efeito catalítico é apresentado pelo PtRhMo/C (50:25:25). A platina (Pt/C) teve o menor efeito catalítico e a menor corrente entre todos os eletrodos comparados, frente à reação de oxidação do etanol.

Centrando-se a atenção na região de baixo potencial (de 300 a 600 mV vs ERH), que é a região de interesse tecnológico, para utilização em células a

combustível que usam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell) [53], fica ainda mais evidente a importância do papel exercido e o destaque dado ao PtRhMo/C (50:25:25), perante a reação de oxidação do etanol. Basta ver a Figura 3.18, que confirma os resultados obtidos por cronoamperometria e pelas curvas de polarização.

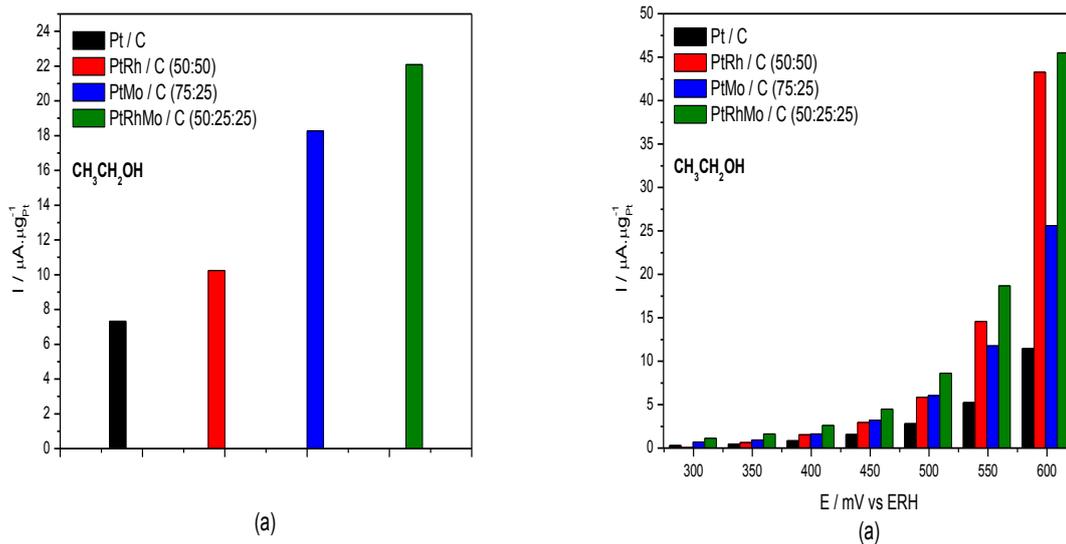


Figura 3.18: Comparativo – (a) das correntes em 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) das correntes de polarização, entre 300 e 600 mV – da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

Logo, com base nos resultados obtidos, dentro das condições experimentais descritas, entre os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25), o PtRhMo/C (50:25:25) foi o que apresentou melhor desempenho e estabilidade frente à reação de oxidação eletroquímica do etanol.

3.2.4.2. Metanol

Empregando-se as técnicas de cronoamperometria e de curvas de polarização em estado estacionário, avaliou-se o desempenho dos catalisadores Pt/C, PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) para a reação de eletro-oxidação do metanol. Os resultados são apresentados na Figura 3.19. As correntes foram normalizadas pela carga da platina.

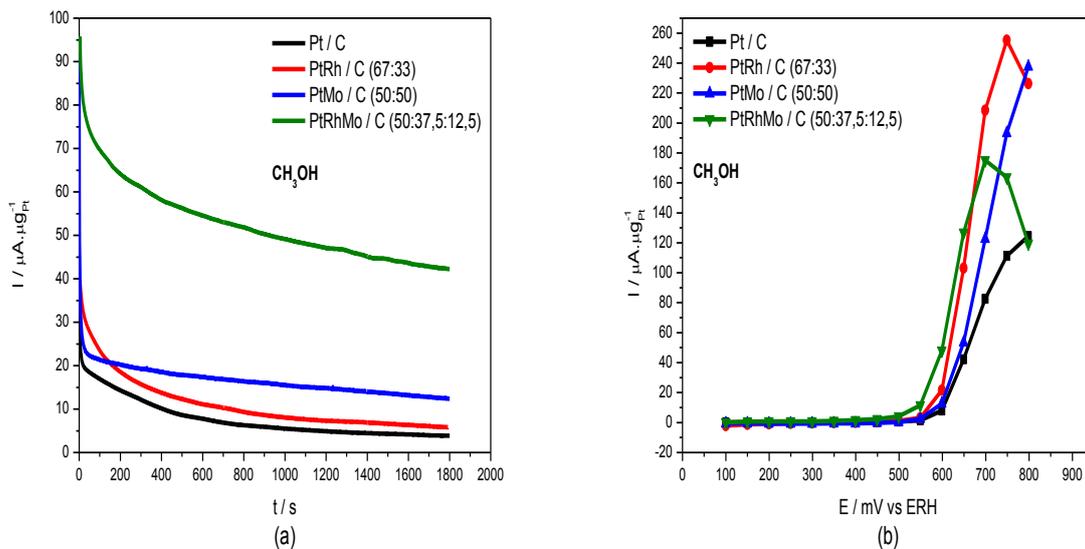


Figura 3.19: Curvas – (a) de corrente-tempo, durante 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) de polarização – da eletro-oxidação do metanol (CH₃OH) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em soluções 0,5 molL⁻¹ de H₂SO₄ contendo 0,5 molL⁻¹ do álcool, saturadas com N₂.

Conforme a Figura 3.19(a), todos os catalisadores testados tiveram desempenho superior à platina (Pt/C), frente à reação de oxidação do metanol. Dentre todos os selecionados, o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) mostrou o melhor comportamento. E, segundo a Figura 3.19(b), o maior efeito catalítico é apresentado pelo PtRhMo/C (50:37,5:12,5). A platina (Pt/C) teve o menor efeito catalítico e a menor corrente entre todos os eletrodos comparados, frente à reação de oxidação do metanol.

Centrando-se, novamente, a atenção na região de baixo potencial (de 300 a 600 mV vs ERH), que é a região de interesse tecnológico, para utilização em células a combustível que usam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell) [53], fica ainda mais evidente a importância do papel exercido e o destaque dado ao PtRhMo/C (50:37,5:12,5), perante a reação de oxidação do metanol. Basta ver a Figura 3.20, que confirma os resultados obtidos por cronoamperometria e pelas curvas de polarização.

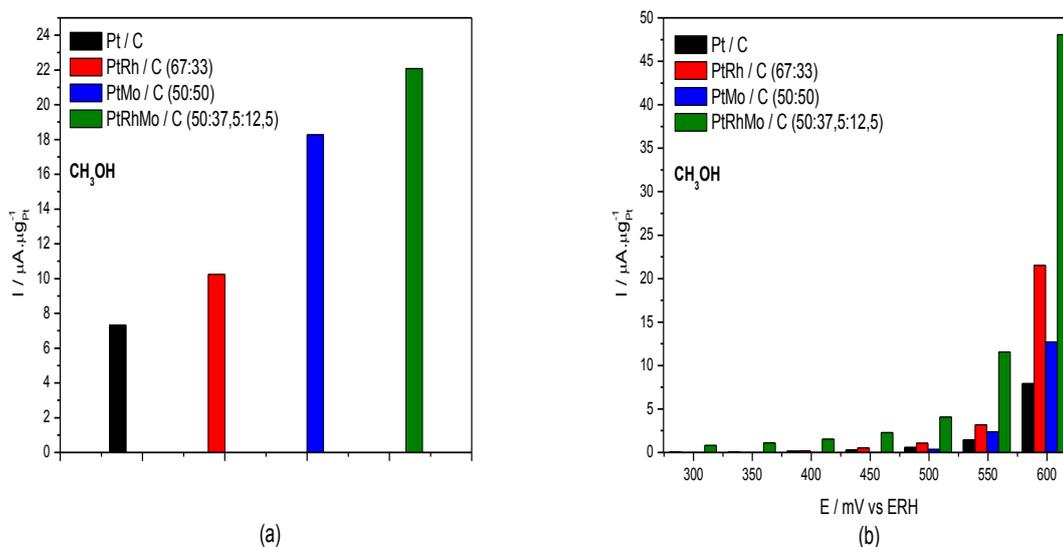


Figura 3.20: Comparativo – (a) das correntes em 1800 s, a um potencial de 600 mV vs ERH e (b) das correntes de polarização, entre 300 e 600 mV – da eletro-oxidação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre os catalisadores Pt/C, PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5) em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ do álcool, saturadas com N_2 .

Logo, com base nos resultados obtidos, dentro das condições experimentais descritas, entre os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5), o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) foi o que apresentou melhor desempenho e estabilidade frente à reação de oxidação eletroquímica do metanol.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a síntese dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C (50:50), PtRh/C (67:33), PtRh/C (75:25), PtMo/C (50:50), PtMo/C (67:33), PtMo/C (75:25), PtRhMo/C (50:12,5:37,5), PtRhMo/C (50:25:25) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5), os quais foram empregados e se revelaram ativos para a eletro-oxidação do etanol e do metanol.

Os difratogramas de raios-X de todos os eletrocatalisadores preparados mostraram a estrutura cúbica de face centrada. Esta estrutura é bem peculiar à platina e às ligas de platina.

Através dos difratogramas dos catalisadores da série PtRh/C, observou-se um deslocamento do ângulo de difração no sentido mais positivo, o que indica a formação de ligas. Isto ficou mais evidente no catalisador PtRh/C (50:50).

Na série de catalisadores PtMo/C, não se verificou nenhum deslocamento angular, impossibilitando a identificação do molibdênio no catalisador e revelando a ausência de caráter de liga nesses eletrocatalisadores.

Na série de eletrodos PtRhMo/C, identificou-se uma pequena mudança no ângulo de fase, porém não se pode afirmar se há ou não formação de liga.

As Micrografias Eletrônicas de Transmissão e os histogramas mostraram uma distribuição uniforme em todos os catalisadores, evidenciando a alta eficácia do método de redução por álcool.

Os estudos com as técnicas eletroquímicas mostraram que a oxidação do etanol apresentou as maiores correntes e os menores potenciais iniciais de oxidação

sobre os catalisadores PtRh/C (50:50), PtMo/C (75:25) e PtRhMo/C (50:25:25). Para a reação de eletro-oxidação do metanol, as maiores correntes e os menores potenciais iniciais de oxidação ocorreram sobre os eletrodos PtRh/C (67:33), PtMo/C (50:50) e PtRhMo/C (50:37,5:12,5). Além disso, todos estes catalisadores se revelaram mais ativos que a platina (Pt/C) frente às duas reações estudadas. E, após a comparação feita entre os eletrodos selecionados em casa série, o PtRhMo/C (50:25:25) e o PtRhMo/C (50:37,5:12,5) apresentaram o melhor perfil diante das reações de oxidação eletroquímica do etanol e do metanol, respectivamente.

5. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- a. 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);
- b. Comparar as razões atômicas nominais com as reais, através de análises por EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy);
- c. 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).
- d. Realizar testes em células a combustível alimentadas diretamente com os alcoóis (etanol e metanol) sobre os melhores eletrocatalisadores para verificar a estabilidade e a atividade em função do tempo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOUGHTON, J. (2004) In: **Global Warning – The Complete Briefing**. Third Edition – Cambridge University Press.
- [2] KENSKI, RAFAEL. O começo do fim. **Revista Super Interessante**, São Paulo, edição n. 218, ano 19, n. 10, p. 44-54, 2005.
- [3] POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.
- [4] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.
- [5] DIAS, R.R.; SILVA, RWRV; SPINACE, ESTEVAM VITORIO; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Preparation of PtSn/C, PtRh/C and PtSnRh/C electrocatalysts using na alcohol-reduction process for ethanol oxidation. In: **VII Encontro SBPMAT, 2008, Guarujá. 7th Brazilian MRS Meeting 2008** – Program, 2008. p. F519-F519.
- [6] BASHA, S.A.; GOPAL, K.R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1628-1634, 2008.
- [7] AGARWAL, A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233-271, 2007.
- [8] DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661-4670. 2007.
- [9] FIDELIS, C. H. V.; DONATE, P. M.; ANDRADE, A. R. de. Eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO₂. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 43-46, 2001.
- [10] BEDEN, B.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1992, v. 22, p. 97-264.

- [11] CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; MUNK, J.; TROUGHTON, G. L. An in situ FTIR study of the electrochemical oxidation of methanol at small platinum particles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 370, p. 251-258, 1994.
- [12] FRELINK, T.; VIELSTICH, W.; COX, A. P.; VAN VEEN, J. A. R. Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru and Sn promoted Pt. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 1537-1543, 1995.
- [13] SHIN, J.; KORZENIEWSKI, C. Infrared spectroscopic detection of CO formed at step and terrace sites on a corrugated electrode surface plane during methanol oxidation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3419-3422, 1995.
- [14] BATISTA, E. A.; HOSTER, H.; IWASITA, T. Analysis of FTIRS data and thermal effects during methanol oxidation on UHV-cleaned PtRu alloys. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 554-555, p. 265-271, 2003.
- [15] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: principles and applications**. New York: John Wiley, p. 226, 2000.
- [16] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 98-103, 2006.
- [17] LIMA, R. B. Estudo da eletroxidação de etileno glicol e de seus produtos e oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu. 99f. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2006.
- [18] IWASITA, T. In: **Advance in Electrochemical Sciences and Engineering**, H. Gerischer, Ch. Tobias (Eds.), Verlag Chemie: Weinheim, v. 1, p. 127, 1990.
- [19] GURAU, B.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.; LAFRENZ, T. J.; LEY, K. L.; SMOTKIN, E. S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B. C.; MALLOUK, T. E.; SARANGAPANI, S. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 49, p. 9997-10003, 1998.

- [20] BERGAMASKI, K. Dependência da seletividade da eletro-oxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C. 139f. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2005.
- [21] 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. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 19, p. 3219-3231, 2002.
- [22] 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.
- [23] OLIVEIRA NETO, A.; 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, n. 2, p. 55-62, 2003.
- [24] 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.
- [25] GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**. John Wiley & Sons, New York, cap. 6, p. 378, 1992.
- [26] SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; 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**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- [27] CASTRO, A. M. L.; CÂMARA, G. A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 4, p. 222-225, 2000.

- [28] PAIVA, S. V. Preparação de anodos para pilhas de células a combustível usando catalisadores bimetálicos de platina. 95f. Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [29] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- [30] DIAS, R. R. Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- [31] WANG, J.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Evaluation of ethanol, 1 – propanol and 2 – propanol in a direct oxidation polymer – electrolyte fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4218-4224, 1995.
- [32] SNELL, K. D.; KEENAN, A. G. Chloride inhibition of ethanol electrooxidation at a platinum in aqueous acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 26, n. 9, p. 1339-1344, 1981.
- [33] IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A sniffir study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 8, p. 1073-1079, 1989.
- [34] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.
- [35] SCHMIEMANN, U.; MULLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface structure on the adsorption of ethane, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 99-107, 1995.
- [36] XIA, X. J.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electrochemical Chemistry**, v. 437, p. 233-240, 1997.

- [37] BITTINS-CATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid solution. **Berichte Der Bunsen Gesellschaft Physikalische Chemie**, v. 92, p. 1210-1218, 1988.
- [38] SOUZA, J. P. I. Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu. Um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR in situ e DEMS on-line. 159f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 1999.
- [39] SHIN, J.; TORNQUIST, W. J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C. S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, p. 122-130, 1996.
- [40] McNICOL, B.D. Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 118, p. 71–87, 1981.
- [41] GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, p. 5076-5082, 1996.
- [42] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [43] BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B. Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 9, p. 869-882, 1964.
- [44] BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B. Absorption of organic substances on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 11, p. 1439-1461, 1966.
- [45] WENDT, H.; GOTZ, M. E.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 538-546, 2000.

- [46] IWASITA, T. Methanol and CO oxidation. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. Eds. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications**. Chichester, Wiley, v. 2, p. 603-624, 2003.
- [47] MÜLLER, J.; FRANK, G.; COLBOW, K.; WILKINSON, D. Transport/Kinetic limitations and efficiency losses. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. Eds. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications**. Chichester, Wiley, v. 4, p. 847-855, 2003.
- [48] LAMY, C.; LÉGER, J-M.; SRINIVASAN, S. Direct methanol fuel cells: from a twentieth century electrochemist's dream to a twenty-first century emerging technology. In: BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. Eds. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, Plenum Press, 2001, v. 34, p. 53-118.
- [49] IWASITA, T. Progress in the study of methanol oxidation by in situ, ex situ and on-line methods. In: GERISCHER, H.; TOBIAS, Ch. Eds. **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. Weinheim, VHC, v. 1, p. 127-170, 1990.
- [50] XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 711-718, 1996.
- [51] HAMNETT, A. Mechanism of methanol electro-oxidation. In: WIECKOWSKI, A. Eds. **Interfacial Electrochemistry: Accomplishments and Challenges**. New York, Marcel Dekker, p. 843-882, 1999.
- [52] BEDEN, B.; LAMY, C. Electro-oxidation of small organic molecules. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, Plenum Press, 1992, v. 22, p. 97.
- [53] 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. 81-88, 2006.
- [54] DO CARMO, M. Preparação, caracterização e avaliação de carbono funcionalizado para aplicações em células a combustível tipo PEMalcoóis em células

a combustível tipo PEM. 99f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

[55] ZAGAL, J. H.; AGUIRRE, M. J.; PARODE, C. G.; STURM, J. Electrocatalytic activity of vitamin B₁₂ adsorbed on graphite electrode for the oxidation of cysteine and glutathione and the reduction of cystine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 374, p. 215-222, 1994.

[56] YE, J. S.; LIU, X.; CUI, H. F.; ZHANG, W. D.; SHEU, F. S.; LIM, T. M. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 249–255, 2005.

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

[58] CULLITY, B. D. In: **Elements of X-Ray diffraction**. Addison-Wesley, San Francisco, p. 102, 1978.

[59] 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.

[60] HARGREAVES, J. S. J. Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis. **Crystallography Reviews**, v. 11, p. 21-34, 2005.

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

[62] SANTIAGO, E. I.; CÂMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3527-3534, 2003

- [63] WANG, Z. B.; YIN, G. P.; LIN, Y. G. Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 242-250, 2007.
- [64] 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.
- [65] LU, G. Q.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Catalytic methanol decomposition pathways on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5566-5572, 2000.
- [66] OLIVEIRA, R. T. S.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; SANTOS, M. C. Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 569, n. 2, p. 233-240, 2004.
- [67] SCHMICKLER, W.; SCHULTZE, J. W. Electron transfer reactions on oxide-covered metal electrodes. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. (Eds.). **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1986. v. 17, p. 357-410.
- [68] MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; McBREEN, 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.