

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

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL SOBRE
CATALISADORES BI E TRIMETÁLICOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE
VOLTAMETRIA CÍCLICA E DEMS**

Quésia Guedes da Silva

SÃO LUÍS

2006

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

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL SOBRE
CATALISADORES BI E TRIMETÁLICOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE
VOLTAMETRIA CÍCLICA E DEMS**

Quésia Guedes da Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Isaide de Araujo Rodrigues

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

SÃO LUÍS

2006

Silva, Quésia Guedes da,

Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores bi e trimetálicos através de técnicas de Voltametria Cíclica e DEMS / Quésia Guedes da Silva - São Luís, 2006.

58f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química Analítica – Universidade Federal do Maranhão.

1. Eletrooxidação. 2. Eletrodos. 3. Etanol. 4. Metanol

I. Título

CDU: 66.087.3

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL
SOBRE CATALISADORES BI E TRIMETÁLICOS ATRAVÉS DE
TÉCNICAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA E DEMS**

Quésia Guedes da Silva

Aprovada em: 24/07/2006

Banca examinadora:

**Prof^a. Dr^a. Isaide de Araújo Rodrigues (Orientadora)
DEQUI – CCET - UFMA**

**Prof^a. Dr^a. Sônia M. C. Neiva Tanaka
DETQUI – CCET - UFMA**

**Prof. Dr. Artur De Jesus Motheo
DFQ – IQSC - USP**

*É o sonho que liberta. De tudo: do mundo, dos outros,
de nós. É necessário crer no sonho. E salvá-lo sempre.
Para nos salvarmos. Para deixarmos a face radiosa de
nossa alegria no último ermo, e na última sombra,
onde outras vidas, depois, vierem um dia perguntar as
coisas que hoje andamos nos perguntando.*
(Cecília Meireles)

Dedico este trabalho

A meus queridos pais João Alves da Silva e Nésia Maria Guedes da Silva, a quem tenho uma admiração eterna, por seus exemplos de coragem e perspicácia, e pela paciência, amor, compreensão e carinho.

Ao Ridvan e família pelos exemplos de luta e coragem, além do carinho e respeito em todos os momentos.

Aos Professores:

*Sônia Maria C. Neiva Tanaka e Auro Atsushi Tanaka pelo apoio
e incentivo durante todo esse tempo*

*Isaide de Araujo Rodrigues, meu especial agradecimento pela amizade,
incentivo e orientação no decorrer de trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me concedeu o dom da vida, pela capacidade de superar as dificuldades, pela segurança e por tudo que fez e que ainda fará.

A minha família, pelo amor e incentivo na realização deste projeto.

Ao professor Francisco Carlos Nart pela atenção e orientação.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica da UFMA: Adilson, Aline, Anderson, Cindy, Cláudia, Cristiane, Hawbertt, Ilanna, Jaldyr, Jota, Jaira, Jéferson, Luíza, Manoel, Wilney e Wilton, pelas amizades construídas e companheirismo e aos amigos que me ajudaram quando aqui cheguei: Flávio, Alaercio, Iranaldo, Marcelo, Ângela, Paulo, Henrique.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica do IQSC da USP: Flávio, Kleber, Camilo, Roberto, Gustavo, Messias, também pelas amizades construídas, além da boa receptividade.

As secretárias da pós-graduação em química: Marise e Danielle pela atenção, paciência e pronto atendimento.

Ao Laboratório de Eletroquímica no IQSC na USP pela excelente receptividade.

A todos os alunos e professores da Pós-graduação em Química da UFMA.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO 2	13
2. PARTE EXPERIMENTAL	14
2.1 Célula Eletroquímica	14
2.2 Eletrodo de Trabalho	14
2.3 Reagentes e soluções	17
2.4 Equipamentos	18
2.4.1 Medidas Voltamétricas	18
2.4.2 Medidas de DEMS	19

CAPÍTULO 3	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
3.1 Análises micrográficas.....	23
3.2 Procedimento para normalização da área real dos eletrodos.....	26
3.3 Voltamogramas Cíclicos dos Eletrodos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn em HClO₄ 0,1M.L⁻¹.....	29
3.4 Voltamogramas Cíclicos para oxidação de metanol sobre os eletrodos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn	31
3.4.1 Medidas de Espectrometria de massas em metanol	35
3.5 Voltamogramas Cíclicos para oxidação de etanol sobre os eletrodos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn	38
3.5.1 Medidas de Espectrometria de massas em etanol.....	41
CAPÍTULO 4	46
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
CAPÍTULO 5	50
5. REFERÊNCIAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Desenho esquemático da célula eletroquímica.....	16
FIGURA 2:	Desenho esquemático do eletrodo de trabalho, onde: (a) Membrana de Ouro sem eletrodepósito e (b) membrana de ouro com eletrodepósito.....	17
FIGURA 3:	Desenho esquemático do sistema de DEMS utilizado.....	21
FIGURA 4:	Espectros EDX dos eletrodos de (A) Pt ₈₀ Ru ₂₀ , (B) Pt ₇₅ Sn ₂₅ e (C) Pt ₇₀ Ru ₂₅ Sn ₅	24
FIGURA 5:	Micrografias dos eletrodos: (A) Pt _{Ele} ; (B) Pt ₈₀ Ru ₂₀ ; (C) Pt ₇₅ Sn ₂₅ e (D) Pt ₇₀ Ru ₂₅ Sn ₅ . Ampliação de 10 000 vezes.....	25
FIGURA 6:	Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt _{Ele} em solução aquosa HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , v = 10 mV.s ⁻¹ , representando a área da região de hidrogênio para o cálculo da área real.....	27
FIGURA 7:	Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt _{Ele} em solução aquosa HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , v = 10 mV.s ⁻¹ , representando a área da região de oxidação de CO para o cálculo da área real.....	28
FIGURA 8:	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos: (a) Pt _{Ele} , (b) Pt ₈₀ Ru ₂₀ , (c) Pt ₇₀ Ru ₂₅ Sn ₅ e (d) Pt ₇₅ Sn ₂₅ em solução aquosa HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , v = 10 mV.s ⁻¹	30
FIGURA 9:	Voltamogramas cíclicos sobre os eletrodos de (a) Pt _{Ele} , (b) Pt ₈₀ Ru ₂₀ , (c) Pt ₇₀ Ru ₂₅ Sn ₅ e (d) Pt ₇₅ Sn ₂₅ em solução aquosa de CH ₃ OH 0,1 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , v = 10 mV.s ⁻¹	33
FIGURA 10:	Varredura positiva dos voltamogramas cíclicos sobrepostos dos eletrodos de Pt _{Ele} , Pt ₈₀ Ru ₂₀ , Pt ₇₀ Ru ₂₅ Sn ₅ e Pt ₇₅ Sn ₂₅ em solução	

- aquosa de CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ 34
- FIGURA 11:** Varredura positiva dos VCs e VCMs: (a) VCs em CH_3OH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) dos eletrodos de Pt_{Ele} , $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$, $v=10\text{mVs}^{-1}$; (b) VCMs do monitoramento da massa 44 referente ao dióxido de carbono (CO_2) e (c) VCMs do monitoramento da massa 60 referente ao metilformiato (HCOOCH_3)..... 37
- FIGURA 12:** Voltamogramas cíclicos sobre os eletrodos de (a) Pt_{Ele} , (b) $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, (c) $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e (d) $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}\text{Pt}_{\text{Ele}}$ em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ 39
- FIGURA 13:** Varredura positiva dos voltamogramas cíclicos sobrepostos dos eletrodos de Pt_{Ele} , $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ 40
- FIGURA 14:** Abundância relativa das massas provenientes da fragmentação do acetaldeído. (a) Dados do NIST com acetaldeído puro. (b) Gráfico feito sob condições do equipamento DEMS com solução de acetaldeído $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 42
- FIGURA 15:** Varredura positiva dos VCs e VCMs: (a) VCs em $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) dos eletrodos de Pt_{Ele} , $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$, $v=10\text{mVs}^{-1}$; (b) VCMs do monitoramento da massa 44 referente ao dióxido de carbono (CO_2) e (c) VCMs do monitoramento da massa 29 referente ao fragmento do acetaldeído $[\text{CHO}]^+$ 45

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Composição das soluções utilizadas na preparação dos eletrodos.	15
TABELA 2:	Parâmetros utilizados para a obtenção de melhores condições para as medidas voltamétricas.....	18
TABELA 3:	Porcentagens atômicas dos eletrodepósitos.....	24
TABELA 4:	Carga de oxidação de CO e fator de normalização dos eletrodos...	30

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1:	Mecanismo simplificado da eletro-oxidação de metanol	6
ESQUEMA 2:	Mecanismo simplificado da eletro-oxidação de etanol	7

LISTA DE ABREVIATURAS E FORMULAS QUÍMICA

CaCs	Células a combustível
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CH ₃ OH	Metanol
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
HCOOH	Ácido Fórmico
C1 _{ads} e C2 _{ads}	Adsorbatos do etanol com 1 e 2 átomos de carbono
CH ₃ CHO	Acetaldeído
CH ₃ COOH	Ácido Acético
Pt _{Ele}	Eletrodo de platina eletrodepositada
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectrometry
XRD	Difração de raio-X
TEM	Microscopia de Transmissão Eletrônica
RHE	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
SEM	Scanning Electron Microscopy
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Energia dispersiva de raio-X
Q _H	Carga da região de adsorção-dessorção de hidrogênio
Q _{CO}	Carga da região de oxidação do CO
VC	Voltamograma cíclico

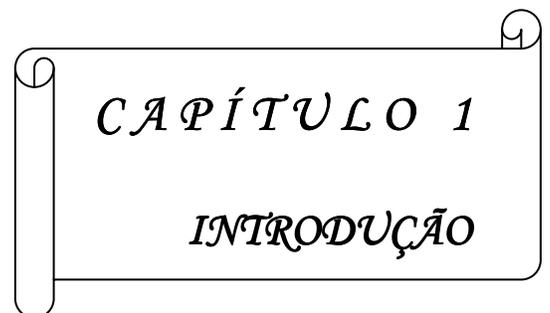
VCs	Voltamogramas cíclicos
VCM	Voltamograma cíclico de massas
VCMS	Voltamogramas cíclicos de massas
NIST	National Institute of Standards and Technology
m/z	massa / carga

Resumo

O interesse no uso do metanol e etanol como combustível em células a combustível é justificado pela crescente procura de novos conversores de energia mais eficientes e menos poluidores. Este trabalho apresenta estudos da reação de oxidação destes álcoois sobre catalisadores obtidos por deposição potencioestática de Pt, ou codeposição de PtRu, PtRuSn e PtSn, usando como substrato uma membrana porosa de Teflon GORE-TEK com sputtering de 600 nm de ouro e área geométrica de 1,11 cm². Foi utilizado como eletrodo de referência o reversível de hidrogênio e como contra eletrodo, uma placa de platina. Os experimentos foram feitos usando a combinação da voltametria cíclica com a espectrometria de massas. *on line*, chamada de espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS). Os eletrodepósitos foram examinados usando análise de energia dispersiva de raio-X (EDAX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados eletroquímicos mostraram que o catalisador de PtRu apresentou melhor atividade catalítica em potenciais mais baixos para oxidação de metanol, mostrando a seguinte sequência para a atividade eletrocatalítica: PtRu > PtRuSn \cong PtSn > Pt. Os dados de espectrometria de massas, mostraram resultados similares com melhor desempenho para o eletrodo de PtRu, na produção do CO₂ (m/z=44). No caso da oxidação do etanol, os dados eletroquímicos mostraram que os catalisadores PtSn e PtRuSn foram os mais ativos em baixos potenciais. Os resultados de espectrometria de massas mostraram que, quando comparado com os outros, o eletrodo de PtSn apresentou maior atividade, tanto na produção do CO₂ como de acetaldeído.

Abstract

The interest in the use of methanol and ethanol as fuels in a fuel cell is justified by the search for new energy converters, more efficient and less polluters. This work presents the study of the oxidation reaction these alcohols on catalysts obtained by potentiostatic deposition of Pt or codeposition of PtRu, PtRuSn e PtSn using as substrate a Teflon membrane GORE-TEK with sputtering of 600nm of gold and a geometric area of 1,11cm². The reference electrode used was the reversible of hydrogen, as an opposite electrode there was a platinum sheet. The experiments were made using the combination of cyclic voltammetry and *on line* mass spectrometry, called differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) The electropositis were examined using X-ray energy dispersive analysis (EDAX) and scanning electron microscopy (SEM) The electrochemistry results have shown that Pt-Ru catalyst presented better catalitic activity to methanol oxidation in lower potentials, showing the following sequence to catalitic activity: PtRu > PtRuSn \cong PtSn > Pt. The mass spectrometry data have shown similar results with better performance to PtRu electrode in the CO₂ (m/z = 44) production. In the case of the ethanol oxidation the electrochemistry data show that the catalyst Pt-Sn and Pt-Ru-Sn were the most active in lower potentials. The mass spectrometry results have shown that, when compared with others, the PtSn electrode presents greater activity both in the CO₂ production as well as in the acetaldehyde's.



CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade moderna se depara com grandes dificuldades no que se refere à disponibilidade energética, aos sérios problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, e ao comprometimento das reservas dos mesmos. Somado a estes fatores tem-se o aumento contínuo do custo e os interesses políticos que dificultam a disponibilidade e utilização desses combustíveis.

Do ponto de vista energético as matrizes utilizadas atualmente, como o petróleo, gás natural e carvão, se identificam como tipos de combustíveis que apresentam certas desvantagens. O petróleo é uma fonte limitada, o gás natural é difícil de transportar, e o carvão é extremamente agressivo ao meio ambiente.

Esta realidade demanda iniciativas para o desenvolvimento de formas alternativas de produzir energia. Neste contexto, uma tecnologia que tem despertado muito interesse a nível internacional, por exemplo, para a propulsão de motores, sem danificar o meio ambiente, é a das células a combustível [1].

Células a combustível (CaCs) são dispositivos que utilizam o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência, tendo como produto vapor d'água quente resultante do processo químico. A importância da célula está na sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro, além de ser silenciosa.

Este tipo de dispositivo se apresenta como promissor para, em um futuro próximo, constituir uma solução para a geração de energia no próprio local de consumo, a exemplo de indústrias, residências, centros comerciais, além de sua

utilização em automóveis, aviões, motos, ônibus e equipamentos portáteis, tal como o telefone celular e os laptops.

Em resumo, pode-se considerar como os principais benefícios do uso da CaCs o fato de: minimizar a dependência em produtos do petróleo para produzir energia; emitir menos gases causadores do efeito estufa; obter mais eficiência na geração de energia e no consumo da mesma; reduzir a quantidade de baterias recarregáveis nos aterros sanitários [2].

Com relação a este último, sabe-se que contaminação através dessas baterias pode prejudicar os lençóis freáticos e fontes de água potável, devido à presença de metais pesados no interior destas baterias. Este fato ganha importância pela realidade atual, onde a cada ano bilhões de baterias são compradas, usadas, e descartadas no Brasil e em todo o mundo, principalmente nos EUA. Estima-se que a cada ano, a demanda por baterias cresce de 5 a 6%, devido ao crescimento na venda de telefones celulares, câmeras de vídeo, computadores portáteis, ferramentas que utilizam baterias e brinquedos [3].

Pesquisas de desenvolvimento de células a combustível estão sendo realizadas em todo o mundo por empresas de energia, montadoras de automóveis, fabricantes de equipamentos eletrônicos, universidades e centros de pesquisa especializados em energia alternativa, com o objetivo de diminuir os custos, as dimensões, aumentar a eficiência dos equipamentos e, para muitos países, diminuir a dependência de combustíveis fósseis, como o petróleo.

No Brasil o interesse por esta tecnologia é expressa através dos centros acadêmicos, que realizam investigações e formam recursos humanos sobre o tema, e da ação governamental por meio do Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível, lançado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), no qual constam os primeiros subsídios para questões, referentes a normas sobre propriedade intelectual, ética e de segurança dos experimentos a serem realizados nesta área. [4]

Em termos de campo de investigação científica sobre o tema, a base está no fato de que, embora a célula a combustível que utiliza o hidrogênio seja considerada ideal, do ponto de vista ambiental, uma vez que o produto principal do processo químico é o vapor d'água, elas apresentam limitações quanto ao uso cotidiano devido a dificuldade no transporte e no armazenamento do combustível. Daí o interesse de setores da ciência em realizar estudos visando utilização direta de combustíveis líquidos a base de pequenas moléculas orgânicas tais como metanol e etanol, as quais, seriam oxidadas no ânodo e, juntamente com a redução de O_2 no cátodo, seria gerado corrente elétrica [5,6].

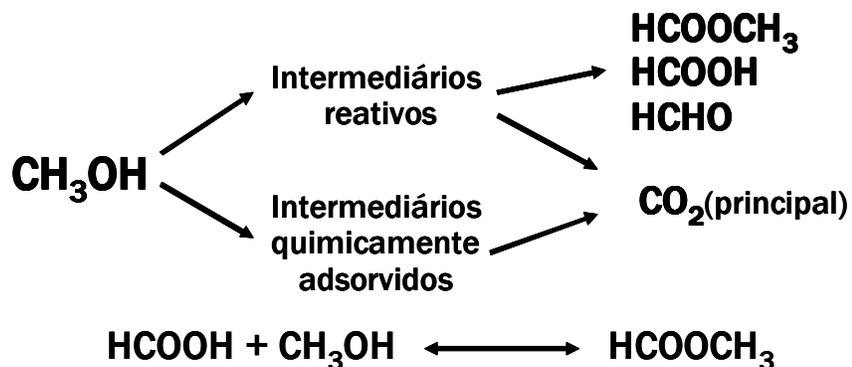
O uso destas moléculas orgânicas tem sido intensamente investigado nos aspectos que envolvem a identificação de materiais de eletrodos que funcionem, no ânodo, como eletrocatalisadores destas de modo a proporcionar maior eficiência no processo de produção de corrente elétrica. No entanto, algumas dificuldades são conhecidas no ambiente científico e estão associadas à baixa performance destes, no que se refere a promover oxidação das moléculas

orgânicas (álcoois) de forma ideal, ou seja, oxidação completa até CO_2 em um sobrepotencial o mais baixo possível.

Em razão disso, estes processos eletrocatalíticos, envolvidos na oxidação de compostos orgânicos, tornaram-se objeto de interesse crescente no início dos anos 60 [7]. Os primeiros trabalhos em eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas, dentre elas o metanol, foram realizadas por Babotzky e Vassilyev [8,9]. A partir de então, aspectos envolvendo a oxidação do metanol e etanol atraíram a atenção de diferentes grupos de pesquisa, em virtude das suas aplicações em células a combustível que operassem diretamente oxidando essas moléculas [4].

O uso do metanol como combustível nas células a combustível é dificultado na prática, pois a reação apresenta problemas cinéticos ainda não solucionados [10-12]. Esta reação, por sua vez, tem sido intensamente estudada com a utilização de métodos eletroquímicos e espectroscópicos [13-15].

Estes estudos revelam que a reação pode seguir diferentes caminhos de oxidação, dos quais o que tem recebido maior atenção é aquele que produz CO adsorvido como intermediário e CO_2 como produto final. Uma forma simplificada deste mecanismo pode ser apresentada no esquema que segue:



Esquema 1: Mecanismo simplificado da eletro-oxidação de metanol.

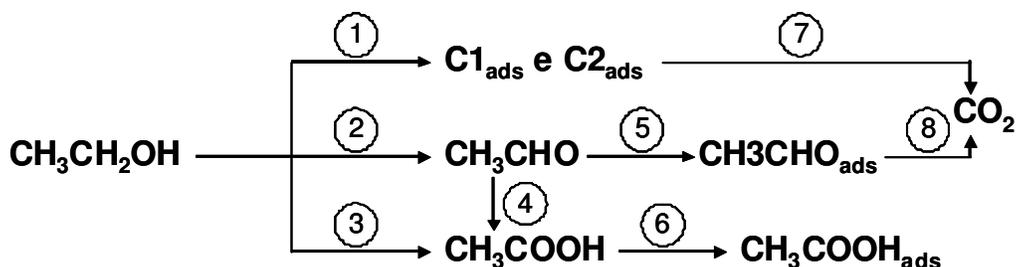
Pelo esquema, os intermediários “reativos” são aqueles fracamente adsorvidos, enquanto que os intermediários quimicamente adsorvidos estão fortemente ligados à superfície, sendo considerados como “veneno” catalítico. O produto principal de oxidação é o CO_2 , o qual, pode advir tanto de intermediários “reativos”, que se oxidam em sobrepotenciais mais baixos, ou dos intermediários quimicamente adsorvidos, que requerem um sobrepotencial mais elevado para sua oxidação. O ácido fórmico pode ser formado através dos intermediários reativos como também o formaldeído, e através da reação entre o ácido fórmico e metanol pode-se formar o metilformiato [16].

No caso do etanol, o interesse do uso deste como um combustível para células a combustível está associado ao fato de ser este produzido em grande escala no país e possuir uma infra-estrutura de distribuição bem estabelecida [17].

Do ponto de vista de estudos fundamentais, o processo de adsorção e os mecanismos de oxidação do etanol em superfícies eletrocatalíticas são de considerável interesse devido sua importância para eletrocatalise e também por ser este álcool, juntamente com o metanol, o mais simples membro da classe de

álcool alifático [18]. Por outro lado, os estudos eletroquímicos e espectroscópicos apontam o acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono como os produtos da oxidação, sendo o aldeído o produto majoritário em alta concentração de etanol, enquanto que para baixas concentrações predominam o ácido acético e CO_2 [19-22].

A quebra de ligações entre átomos de carbono, necessária para a completa oxidação da molécula a CO_2 , é o problema central da oxidação do etanol [23]. Estudos de adsorção e oxidação de etanol sobre platina, através de espectroscopia de massas e infravermelho, mostram que este álcool é adsorvido principalmente de forma dissociativa, nas espécies CO e COH e somente uma pequena parte do adsorbato mantém a ligação C-C intacta favorecendo a formação de grandes quantidades de acetaldeído durante a oxidação [24]. Um possível mecanismo é simplificado no esquema que segue [25]:



Esquema 2: Mecanismo simplificado da eletro-oxidação de etanol.

Todas as etapas propostas neste mecanismo 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

[21,26], sendo que a rota de formação do CO_2 deve passar pela formação de intermediários adsorvidos [24,27], representados por C1_{ads} e C2_{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 seqüência de etapas 5 e 8 só deve ocorrer, em extensão apreciável, a baixas concentrações de etanol, devido a competição com as etapas 1 e 7. A adsorção de CH_3COOH (etapa 6) foi recentemente proposta por Shin et al. [27] com base nos resultados de FTIR *in situ*.

Na formação de CH_3COOH , por exemplo, ainda é assunto 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 [24,26] (maior quantidade de espécies C2_{ads}). Já em outros trabalhos, foi concluído que os adsorbatos, predominantemente, devem conter apenas um átomo de carbono [24-27] (maior quantidade de espécies C1_{ads} , principalmente o CO_{ads}). Isto, de certa forma, reflete a complexidade das etapas reacionais envolvidas durante a eletro-oxidação do etanol.

De um modo geral, independente do combustível a ser utilizado, um aspecto importante a ser considerado em células a combustível é que a velocidade de conversão dos compostos orgânicos pela oxidação em dióxido de carbono deve ser tão alta quanto possível para se obter máxima energia disponível do combustível e assim máxima eficiência de uma célula [7, 28-30]. Dessa forma, a busca por um catalisador eficiente tornou-se o objetivo de inúmeros estudos realizados nos últimos anos [7, 36-39, 41, 42, 44-47]

A platina tem sido o catalisador por excelência para oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, entretanto, este metal possui sobrepotencial relativamente alto, para a oxidação de orgânicos, e é rapidamente desativado por bloqueios dos sítios ativos pelos intermediários fortemente adsorvidos, especialmente CO, os quais inibem a reação. [29-33]. Em razão disso, vários estudos vêm sendo realizados no sentido de modificar a superfície da platina e melhorar sua reatividade e sua resistência ao acúmulo de venenos.

O maior avanço alcançado, com este propósito, foi a modificação da Pt por um segundo componente [34-41]. Esta associação é sustentada na teoria bifuncional da eletrocatalise proposta por Watanabe e Motoo [42] a qual prevê que a atividade eletrocatalítica na eletrooxidação de uma substância orgânica aumenta com a colaboração de duas ou mais espécies de átomos metálicos (modificadores) misturados em escala atômicas e tendo diferentes propriedades de adsorção. Estes modificadores de alguma forma atuam para fornecer, na forma de espécie ativa oxigenada, o oxigênio necessário para a transformação do CO em CO₂ [42,43].

Em razão disso, vários estudos mostram que a atividade catalítica do eletrodo de platina aumenta sensivelmente na presença de átomos como Ru [41,42,44], Sn [45-47], Os [39] Mo [36-38], na forma de ligas, eletrodepósitos e outros. Neste contexto, alguns estudos revelam que, dentre os sistemas binários, os considerados mais ativos para a oxidação de metanol e etanol em meio ácido são os eletrodos de PtRu e PtSn [45-49].

Embora exista um número significativo de trabalhos que exploram o tema eletrodos binários e ternários baseado na platina para eletrooxidação do metanol, etanol e outros álcoois, os estudos ainda não são conclusivos nos aspectos que envolvem o grau de atividade das espécies modificadoras, as composições das mesmas e, principalmente, o mecanismo do processo de oxidação dos álcoois.

Assim, um trabalho recente explorando este tema, são encontrados na literatura. A exemplo, Zhou et al. [50] avaliaram as atividades catalíticas de Sn, Ru, Pd, W, baseado em Pt suportada em carbono ativado na eletrooxidação do etanol, no qual, a seqüência de atividade catalítica, vista por difração de raio X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foi da seguinte ordem: $Pt_1Sn_1/C > Pt_1Ru/C > Pt_1W_1/C > Pt_1Pd_1/C > Pt/C$. Neste estudo foi ainda avaliado que a combinação $Pt_1Ru_1Sn_1/C$ apresenta performance inferior a Pt_1Sn_1/C .

Um estudo da reação de oxidação de etanol através de DEMS [51], o qual, utiliza eletrodos comerciais de Pt suportada em carbono nas seguintes combinações, PtRu/C e Pt_3Sn/C , demonstrou que a performance destes é limitada pelas suas capacidades em quebrar a ligação C-C.

Em estudo voltamétrico que avaliou a influência da composição do sistema PtRu na eletrooxidação do etanol [52], foi observado um aumento de corrente com o aumento do conteúdo de Ru, num limite de até 40 % de presença deste, onde o maior valor de corrente foi observado no potencial de 0,5 V vs. ERH.

Um sistema eletrocatalítico ternário como PtRuMo, foi comparado com o sistema binário PtRu [53] na eletrooxidação do metanol e etanol, sendo observado que a introdução do Mo no sistema PtRu mostrou-se muito promissor para ambos os álcoois, com nítida vantagem para o etanol.

As combinações PtRu e PtRuSn suportado com titânio (Ti) com diferentes tamanhos de partículas, foram também estudadas na eletrooxidação do metanol. A superfície do eletrodo foi avaliada por imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e sua atividade catalítica por medidas de polarização galvanostática. Os resultados mostraram um aumento significativo na atividade catalítica quando foi usada a estrutura do suporte do tipo bi camada (Ti-Ti) [54].

A eletrooxidação do metanol também foi avaliada com eletrodo de chumbo modificado por micropartículas de Pt, Pt-Ru e Pt-Sn dispersas em filme de poli(o-feniladamina) [55]. Novamente foi observado que a atividade catalítica de Pt muda favoravelmente quando o Ru e, especialmente, o Sn, são co-depositados no filme de polímero.

Como mencionado anteriormente, ainda existe muito que se investigar cientificamente neste campo, de modo que, o objetivo do presente trabalho é estudar os processos de oxidação dos álcoois primários metanol e etanol sobre o

eletrodo eletrodepositado de platina, aqui denominado de Pt_{Ele} , e os codepositados de $Pt_{80}Ru_{20}$, $Pt_{75}Sn_{25}$ e $Pt_{70}Ru_{25}Sn_5$ através de técnicas de espectroscopia de massas eletroquímica diferencial (DEMS) *on line* e voltametria cíclica, além de averiguar as propriedades eletrocatalíticas desses materiais frente a essas reações.



CAPÍTULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Célula Eletroquímica

Para a realização das medidas eletroquímicas, utilizou-se uma célula eletroquímica de compartimento único de Teflon® (Figura 1). A mesma célula era adaptada para fazer medidas no espectrômetro de massa. Pela parte superior da célula foram introduzidos o eletrodo de referência, eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e os acessórios para entrada de gás. Na lateral foi inserido o contra-eletrodo, uma placa de platina. Na parte inferior encaixou-se o eletrodo de membrana (eletrodo de trabalho) com o contato elétrico, pressionado contra o suporte de entrada do espectrômetro de massa.

2.2 Eletrodo de Trabalho

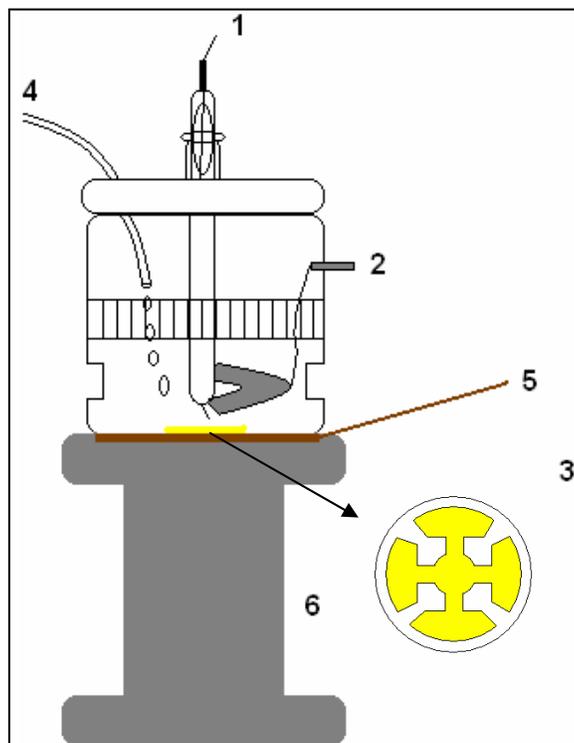
Os eletrodos de trabalho foram confeccionados depositando-se inicialmente uma camada de 600 nm de ouro sobre uma membrana de Teflon® porosa GORE-TEK (Figura 2), através de um processo chamado de *sputtering*. Neste processo a membrana é colocada em uma câmara evacuada e um feixe de íon de argônio bombardeia um alvo de ouro. Os átomos metálicos ejetados do impacto depositam-se sobre a membrana. Sobre o substrato de ouro preparado, resultando em uma área geométrica de 1,11 cm², foram realizados os eletrodepósitos dos metais.

As deposições foram feitas em 0,2 V, por 10 min para obtenção dos eletrodos de Pt_{Ele} e PtRu, e -0,5V por 10 min para o eletrodo de PtSn. No caso do trimetálico de PtRuSn utilizou-se um tempo de 5 min em 0,2V e mais 5 min em -0,5V, no intuito de depositar os metais de acordo com o potencial mais indicado para sua redução.

As soluções utilizadas nos eletrodepósitos com suas respectivas concentrações estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das soluções utilizadas na preparação dos eletrodos;

Eletrodos	Composição
Pt eletrodepositada	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + HClO_4 1molL^{-1}
Pt-Ru codepositado	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + HClO_4 1molL^{-1}
Pt-Sn codepositado	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + HClO_4 1molL^{-1}
Pt-Ru-Sn codepositado	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{molL}^{-1}$ + HClO_4 1molL^{-1}



(1) Eletrodo de referencia (ERH)

(2) Contra – eletrodo (Platina)

(3) Eletrodo de trabalho

(4) Entrada de gás

(5) Contato metálico

(6) Suporte metálico poroso

Figura 1: Desenho esquemático da célula eletroquímica.

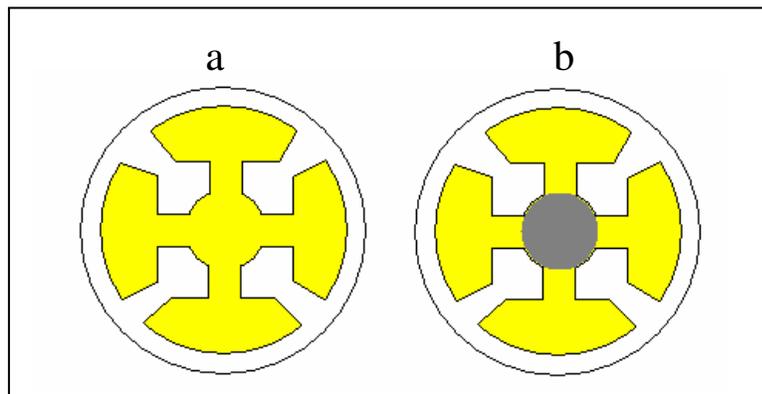


Figura 2: Desenho esquemático do eletrodo de trabalho, onde: (a) Membrana de Ouro sem eletrodeposição e (b) membrana de ouro com eletrodeposição.

2.3 Reagentes e soluções

Os reagentes HClO_4 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram adquiridos da ISOFAR (Rio de Janeiro - Brasil); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OH , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram adquiridos da MERCK (Darmstadt - Alemanha).

As soluções de HClO_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e CH_3OH foram preparadas na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As soluções estoques de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas com concentrações de $0,0382$; $0,076$ e $0,0886 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico, e a água purificada utilizada foi obtida através do sistema Mili-Q Academic da Milipore (18,2 M Ω cm).

2.4 Equipamentos

2.4.1 Medidas Voltamétricas

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas com auxílio de um potenciostato PGSTAT12 da Autolab Echo Chemie (Utrecht-Nederlands) acoplado a um microcomputador dotado de uma interface GPES. Os voltamogramas foram registrados de acordo com os parâmetros da Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para a obtenção de melhores condições para as medidas voltamétricas.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÃO DE VALOR
Potencial Inicial	0,03 V
Potencial Final	1,0 V
Velocidade de Varredura	0,01 V/s
Tempo de desaeração	15 min

2.4.2 Medidas de Espectrometria de massas (DEMS)

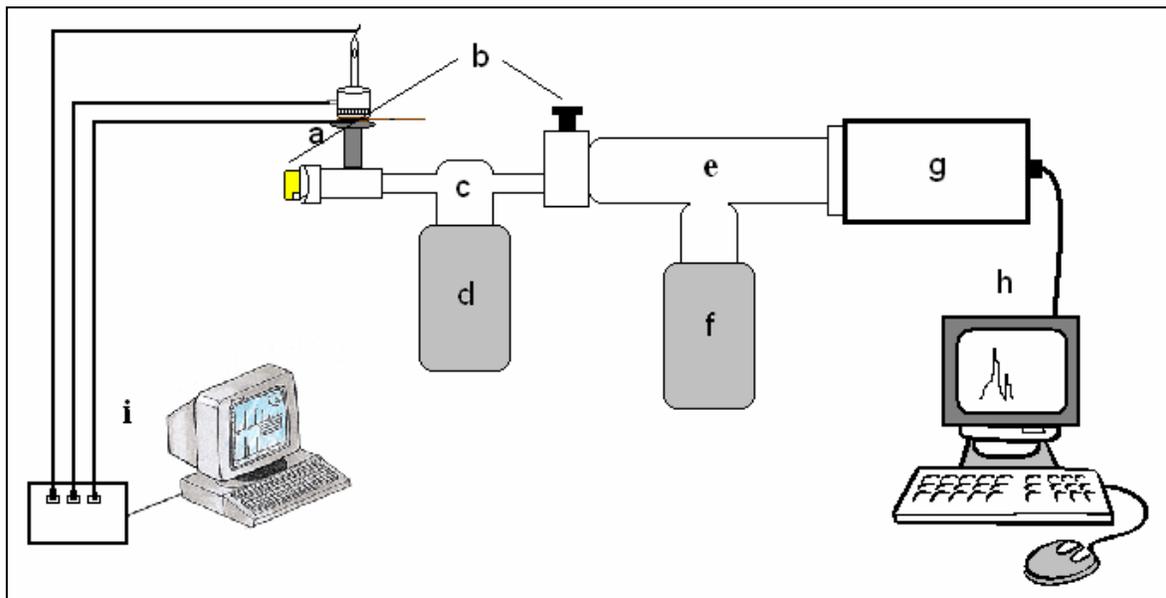
Utilizou-se um espectrômetro de massas quadrupolar PPT da MKS Instrument. As análises espectroscópicas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

Um espectrômetro de massas contém três partes fundamentais: uma fonte de íons, um analisador ou filtros de massas e um detector de íon. Assim, num processo de análise a amostra sofre ionização na fonte de íons. Os íons moleculares ou moléculas carregadas formados são, então, eletrostaticamente impulsionadas em direção ao analisador de massas, o qual os separa de acordo com sua razão carga/massa.

A amostra é introduzida diretamente da célula eletroquímica, pela difusão dos produtos voláteis através da membrana porosa hidrofóbica. Os produtos voláteis produzidos sobre o eletrodo são vaporizados sob baixa pressão devido ao alto vácuo existente no espectrômetro.

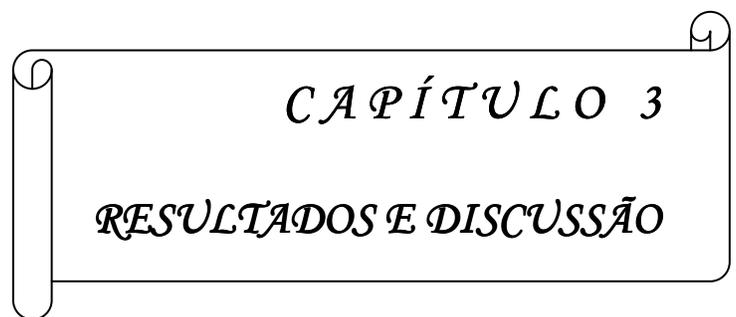
A representação esquemática do equipamento utilizado neste trabalho é mostrada na Figura 3. O sistema eletroquímico (célula) é acoplado *on line* ao DEMS. (a). As substâncias voláteis difundem-se através da membrana de Teflon® porosa, que funciona como interface entre a célula eletroquímica e o espectrômetro de massa. A primeira câmara (c), a pressão é mantida em torno de 10^{-4} torr, através de uma bomba turbomolecular (d). Nesta câmara, a maioria dos gases que entram no espectrômetro de massas, principalmente moléculas do solvente, são eliminados e uma porção menor entra em uma segunda câmara (e), onde o analisador de massas do espectrômetro de massas está localizado. Uma

segunda bomba turbomolecular (f) evacua esta câmara rapidamente e a pressão pode ser controlada mudando-se a abertura do orifício existente entre ambas as câmaras (c) e (e) respectivamente. O sinal obtido, bem como o controle do quadrupolo é processado pela unidade eletrônica (g), conectada ao computador (h).



- (a)** onde é acoplada a célula
- (b)** válvulas
- (c)** câmara
- (d)** bomba turbomolecular
- (e)** segunda câmara
- (f)** segunda bomba turbomolecular
- (g)** detector
- (h)** computador registrador
- (i)** potenciostato

Figura 3: Desenho esquemático do sistema de DEMS utilizado.



CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises Micrográficas

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX) feita para os eletrodos de trabalho foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP), com microscópio eletrônico LEO-440 e detector EDX modelo 9070.

A composição dos eletrodos nas ligas está listada na Tabela 3. Estes dados foram extraídos da Figura 4, onde estão apresentados os espectros EDX dos eletrodos de (A)Pt₈₀Ru₂₀, (B) Pt₇₅Sn₂₅ e (C) Pt₇₀Ru₂₅Sn₅.

Para complementação das análises físicas dos eletrodepósitos de Pt, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obtenção de imagens superficiais de cada eletrodo e verificação das distribuições dos elementos como mostrado na Figura 5.

Observou-se que a superfície do eletrodo de Pt_{Ele} (Figura 4 A) está menos rugosa que os demais eletrodos. Há uma semelhança entre os eletrodos de PtSn (Figura 4 c) e PtRuSn (Figura 4 d), provavelmente devido à presença do Sn na superfície. Para o eletrodo de PtRu (Figura 4 b) vimos uma distribuição homogênea dos elementos na superfície.

Tabela 3: Porcentagens atômicas dos eletrodepósitos.

Eletrodos	Relação Atômica dos eletrodepósitos através das medidas de EDX
PtRu (70:30)	80:20
PtSn (50:50)	75:25
PtRuSn (40:30:30)	70:25:5

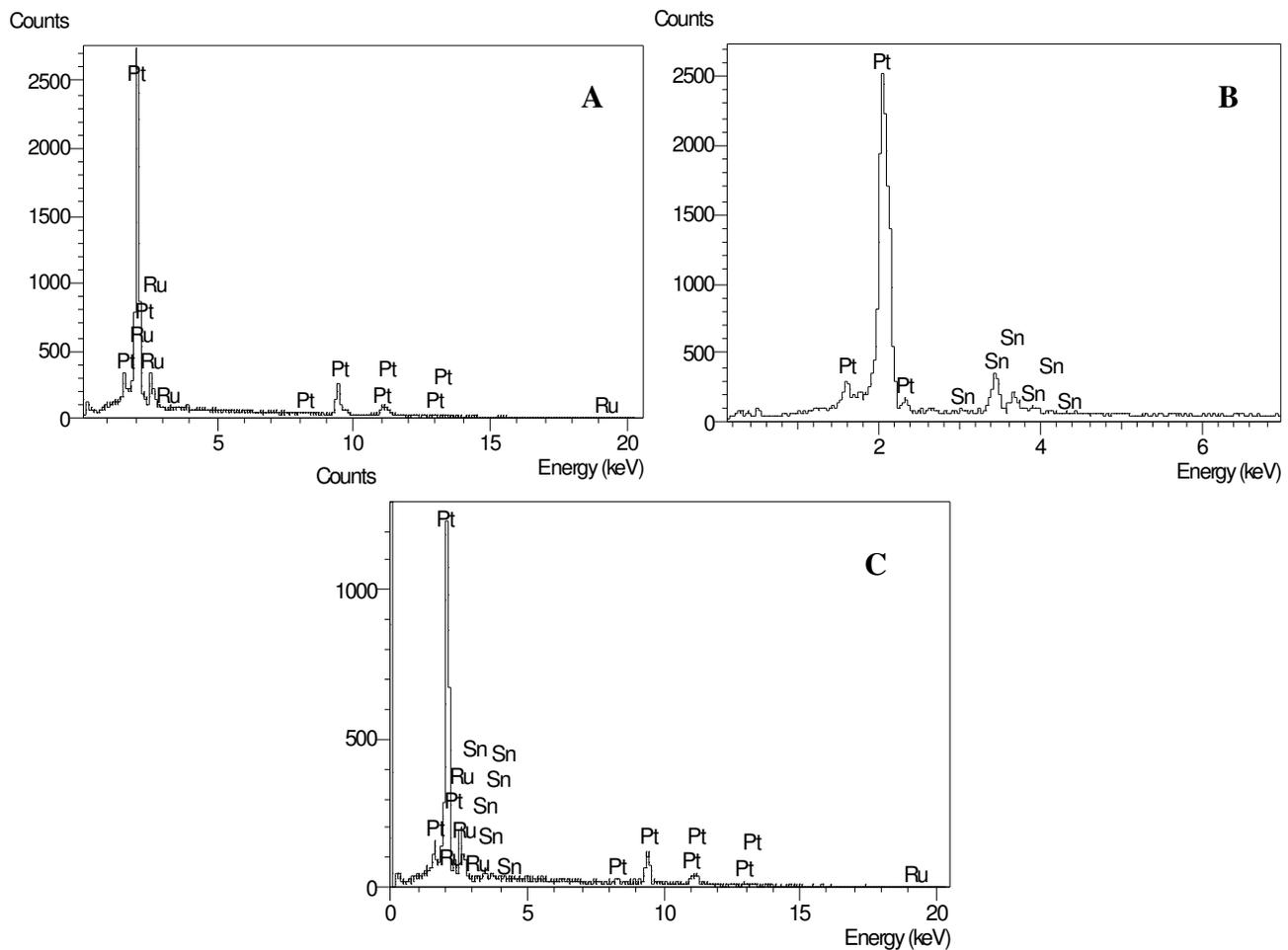


Figura 4: Espectros EDX dos eletrodos de (A) $Pt_{80}Ru_{20}$, (B) $Pt_{75}Sn_{25}$ e (C) $Pt_{70}Ru_{25}Sn_5$.

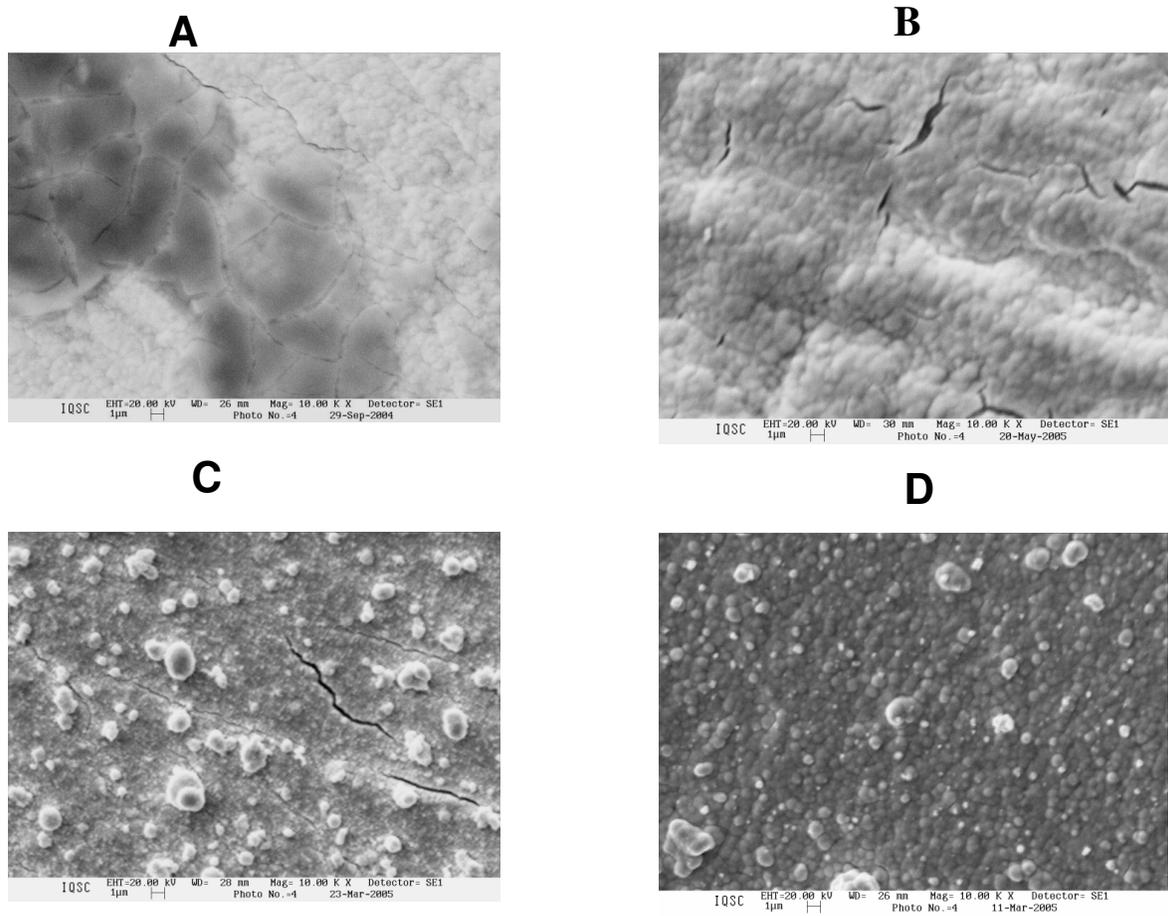


Figura 5: Micrografias dos eletrodos: (A) Pt_{Ele}; (B) Pt₈₀Ru₂₀; (C) Pt₇₅Sn₂₅ e (D) Pt₇₀Ru₂₅Sn₅. Ampliação de 10 000 vezes.

3.2 Procedimento para normalização da área real dos eletrodos

No intuito de comparar a atividade catalítica dos diferentes eletrodos, é preciso que a área efetiva ou número de sítios ativos sejam levados em consideração para avaliação da resposta dos eletrodos. Para os eletrodos de Pt, por exemplo, normalmente obtém-se a área real através da medida da carga, Q_H , na região de adsorção-dessorção de hidrogênio [56] (Figura 6). Neste caso, a carga Q_H é dividida por $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, correspondente a oxidação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido, obtendo-se um valor para a área do eletrodo. A normalização das medidas de corrente eletroquímica entre os diferentes eletrodos de Pt foi feita, então, dividindo-se as correntes pelos valores de área efetiva obtidos das medidas de Q_H .

Para o caso de eletrodos bimetálicos, como o de PtRu e PtSn, já não se pode utilizar o mesmo método aplicado à Pt, sendo necessário normalizar as respostas destes quanto à sua área real ou número de sítios ativos superficiais. Uma das principais razões está no fato de que, na mesma região de potencial para adsorção de hidrogênio sobre Pt, o Ru, já começa a adsorver oxigênio [57]. Dessa forma, o método de normalização usado foi o mais atual discutido na literatura [56].

Para estimar a área real da superfície dos eletrodos eletrodepositados, saturou-se os mesmos com monóxido de carbono durante 10 min, a 0,20 V. O excesso de CO foi retirado borbulhando N_2 durante 10 min, sendo feito um voltamograma cíclico em $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0,03-1,0V. O

primeiro ciclo foi feito para determinar a carga total de oxidação do CO, e o segundo ciclo para obter o voltamograma original no eletrólito suporte (Figura 7).

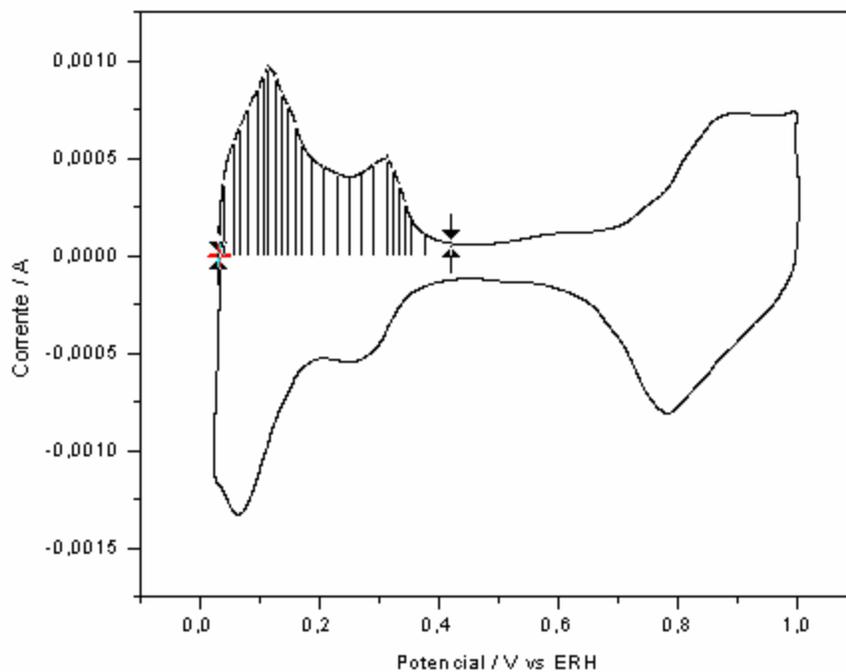


Figura 6: Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt_{Ele} em solução aquosa HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, representando a área da região de hidrogênio para o cálculo da área real.

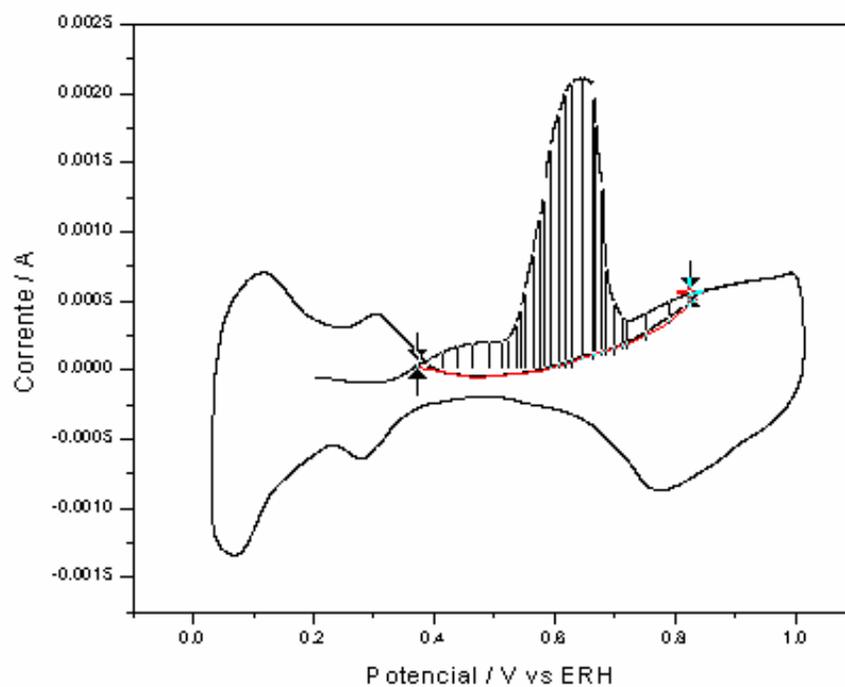


Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt_{Ele} em solução aquosa HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, representando a área da região de oxidação de CO para o cálculo da área real.

3.3 Voltamogramas Cíclicos dos Eletrodos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn em HClO_4 0,1M.L⁻¹

A caracterização eletroquímica dos eletrodos estudados foi feita através de voltametria cíclica no eletrólito suporte. Os voltamogramas cíclicos estão apresentados na Figura 8.

Pode-se observar que o eletrodo de Pt tem um perfil bastante conhecido [58,59], mostrando a região de adsorção e desorção de hidrogênio com seus picos bem definidos e a região da dupla camada elétrica com correntes próximas de zero. Por outro lado os eletrodos bi e trimetálicos apresentam elevadas correntes nessa região devido a uma possível formação de óxidos já nessa região. O valor do potencial de inversão de 1,0 V foi adotado para evitar ou minimizar alterações na composição superficial dos eletrodos durante as varreduras de potencial, já que em potenciais superiores há o enriquecimento superficial do segundo metal por estas ligas [60].

De uma maneira geral as correntes para os eletrodos de PtRu e PtRuSn (Figura 8 b e c respectivamente) são maiores quando comparadas aos outros dois eletrodos. Isso se reflete ao maior acúmulo de CO na superfície desses catalisadores, conforme as cargas de oxidação de CO a CO₂, mostrados na Tabela 4. A menor carga de oxidação de CO refere-se ao eletrodo de Pt₇₅Sn₂₅ significando que sobre essa superfície há uma menor adsorção dessa molécula, o que sugere que há pouco envenenamento deste catalisador proporcionando assim um melhor processo de oxidação total a CO₂ para algumas moléculas orgânicas a exemplo o etanol.

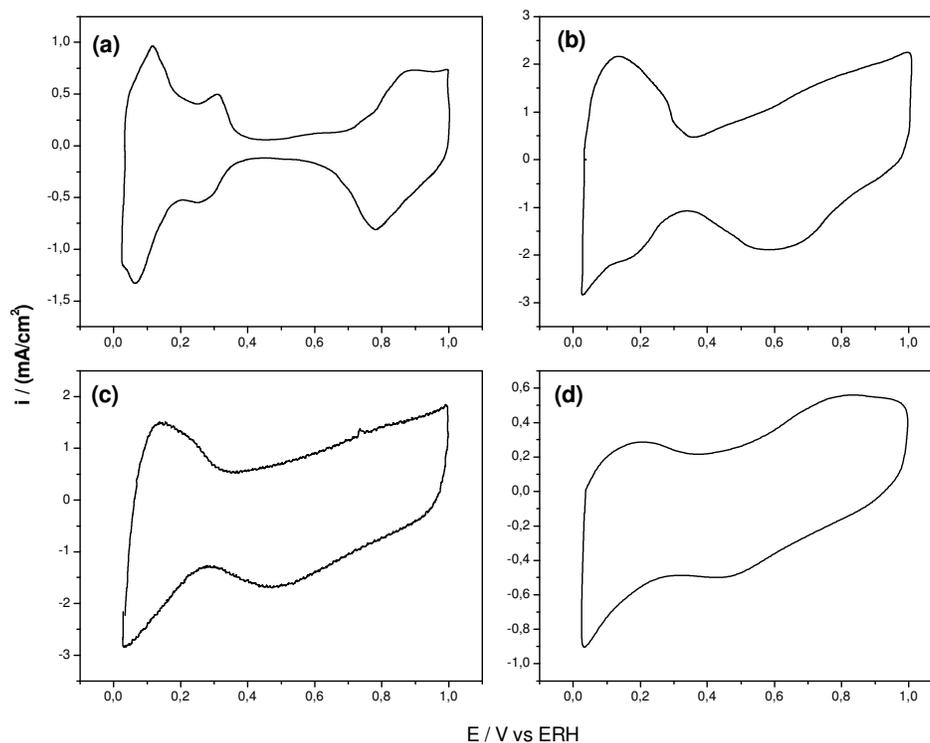


Figura 8: Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos: (a) Pt_{Ele} , (b) $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, (c) $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e (d) $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ em solução aquosa HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tabela 4: Carga de oxidação de CO e fator de normalização dos eletrodos.

ELETRODO	CARGA Q_{CO} (C)	Fator de normalização (cm^2)
Pt_{Ele}	$3,9454 \times 10^{-2}$	93,9380
$\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$	$10,4934 \times 10^{-2}$	249,8445
$\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$	$13,6322 \times 10^{-2}$	324,5761
$\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$	$2,2338 \times 10^{-2}$	53,186

3.4 Voltamogramas cíclicos para oxidação de metanol sobre os eletrodos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn

A Figura 9 mostra o comportamento voltamétrico dos quatro eletrodos estudados, em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em presença de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para melhor visualização a Figura 10 mostra apenas a varredura positiva dos Voltamogramas Cíclicos (VCs) sobrepostos, aonde pode-se observar que o início da reação de oxidação do metanol ocorre primeiro para o eletrodo de PtRu, em torno de $0,45 \text{ V}$, com o máximo de corrente em $0,75\text{V}$. Já para os dois eletrodos contendo Sn em sua composição (PtSn e PtRuSn), pode-se observar que eles possuem densidades de corrente da mesma ordem, porém são menos ativos do que o de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$ tanto em intensidade de corrente como no potencial de início da reação de oxidação, que ocorre, em torno de $0,55 \text{ V}$.

Pode-se também observar uma maior intensidade na atividade da Pt_{Ele} em potenciais mais elevados (acima de $0,8 \text{ V}$). Isto ocorre provavelmente devido à forte adsorção da molécula de CO a baixos potenciais sobre a sua superfície, quando comparada à superfície de Sn, que adsorve preferencialmente mais espécies oxigenadas [14].

Considerando-se que a faixa de potenciais para o uso desses catalisadores em células a combustível está entre $0,4$ e $0,5 \text{ V}$, pode-se dizer que o eletrodo de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$ é o mais ativo para reação de oxidação do metanol. Esses resultados estão de acordo com estudos já mencionados na literatura [61-66], os quais comprovam que, o catalisador de PtRu se apresenta como o mais ativo para eletro-oxidação do metanol. Neste caso, há a necessidade de um número máximo

de átomos de platina para adsorção do metanol e também de átomos de rutênio o qual fornece espécies oxigenadas em sítios adjacentes, necessários para oxidação completa do álcool [67]. Isso é explicado através do mecanismo bifuncional, proposto por Watanabe e Motoo [42], o qual prevê que a eletrooxidação de uma substância orgânica é aumentada com a colaboração de duas espécies de átomos metálicos, misturados em escala atômica e tendo diferentes propriedades de adsorção.

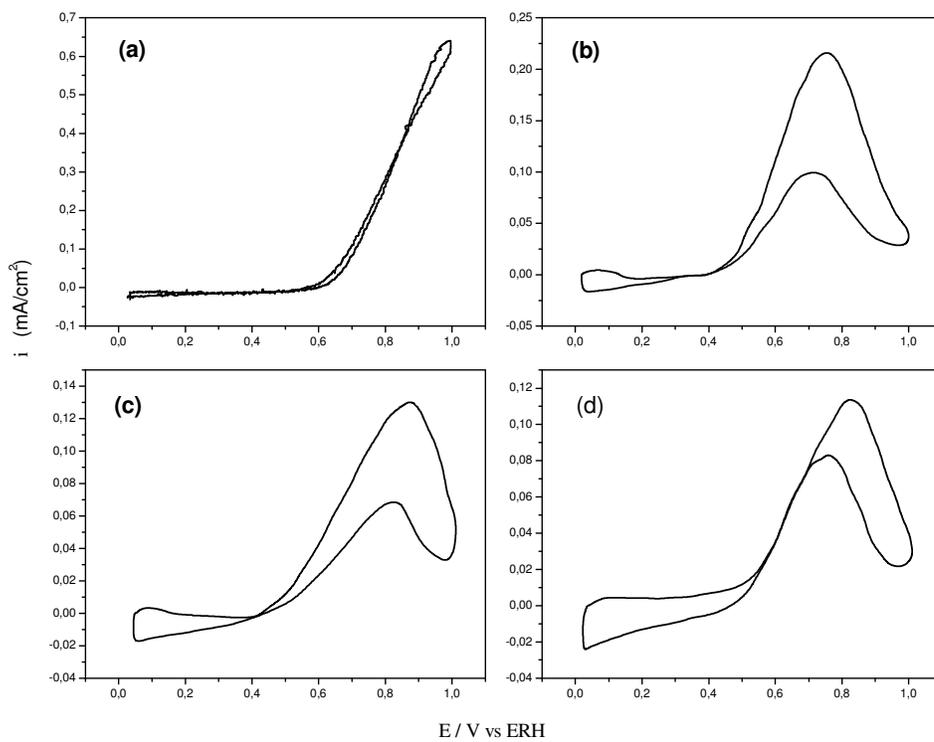


Figura 9: Voltamogramas Cíclicos sobre os eletrodos de (a) Pt_{Ele}, (b) Pt₈₀Ru₂₀, (c) Pt₇₀Ru₂₅Sn₅ e (d) Pt₇₅Sn₂₅ em solução aquosa de CH₃OH 0,1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

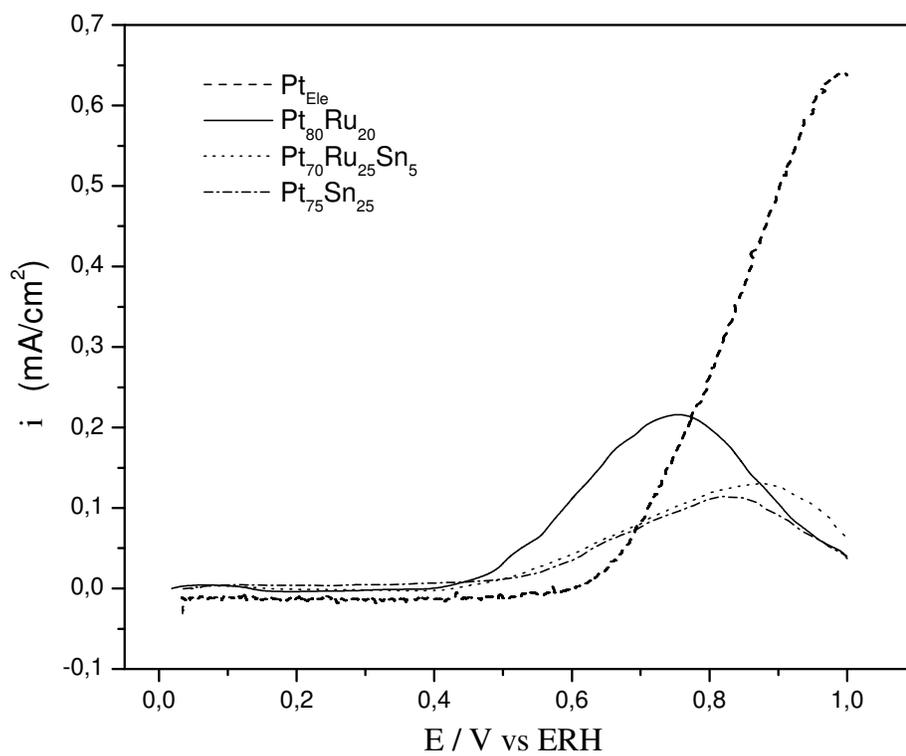


Figura 10: Varredura positiva dos voltamogramas cíclicos sobrepostos dos eletrodos de Pt_{Ele} , $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ em solução aquosa de CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.1 Medidas de Espectrometria de massas em metanol

No experimento de DEMS, os íons moleculares ou moléculas carregadas formadas são eletrostaticamente impulsionados em direção ao analisador de massas, onde são separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z), sendo assim detectados através de diferentes razões m/z selecionados.

No caso do metanol foram selecionadas as razões $m/z=44$ e $m/z=60$, correspondentes a dióxido de carbono (CO_2) e metilformiato (HCOOCH_3) respectivamente.

A Figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos de massa (VCMs) relativos à produção desses íons moleculares. No caso do $[\text{CO}_2]^+$, $m/z=44$ (Figura 11a), pode ser observado que novamente o eletrodo de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$ apresenta maior atividade frente aos demais catalisadores no intervalo de potenciais de 0,4 a 0,8 V. Ao se analisar os resultados sobre os eletrodos bi e trimetálicos contendo estanho na faixa de 0,4 a 0,7 V, é possível observar que mesmo não apresentando uma atividade tão boa quanto sobre o de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, eles mostraram performance superior ao de platina pura, a qual somente acima de 0,8V, passa a exibir maior produção de CO_2 .

Observou-se ainda que, tanto para os VCs, quanto para os VCMs no intervalo de potencial de 0,4 a 0,75 V o eletrodo de PtRu apresentou maior atividade do que a Pt. A ordem de atividades neste intervalo de potencial foi: $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20} > \text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5 \cong \text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25} > \text{Pt}_{\text{Ele}}$.

Quanto à formação de metilformiato ($m/z = 60$), observa-se que as intensidades de massas obtidas em todos os catalisadores são muito baixas, quando comparado à produção de CO_2 . Para o eletrodo de $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$, entretanto, não foi observado nenhum sinal dessa massa. Este comportamento indicou que o produto principal da eletro-oxidação do metanol é o CO_2 sobre esses catalisadores [65].

Considerando-se que as etapas de reação possam ser similares para os eletrodos de Pt e PtRu, pode-se dizer que ocorre um menor envenenamento por espécies fortemente adsorvidas nos eletrodos de PtRu. Isso deve ocorrer porque ou há uma menor formação dessas espécies, ou porque elas são removidas mais eficientemente (em potenciais mais baixos) da superfície destes eletrodos.

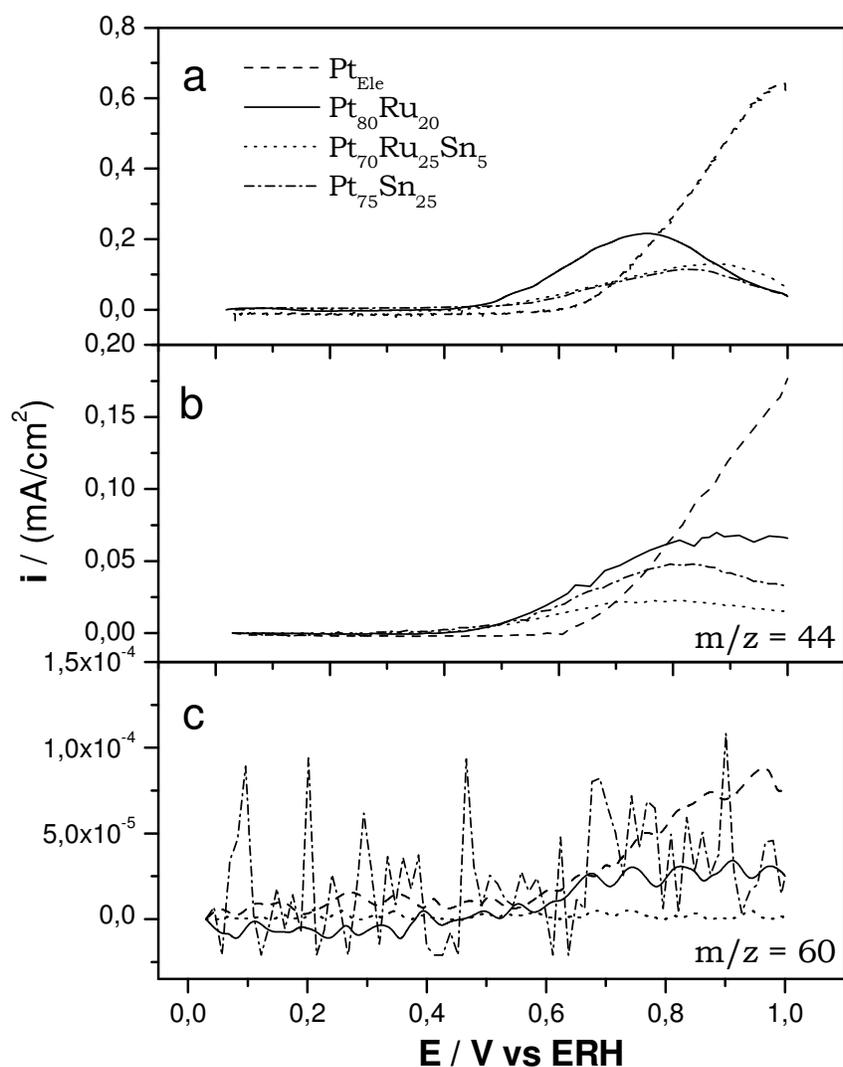


Figura 11: Varredura Positiva dos VCs e VCMs: (a) VCs em CH₃OH (0,1 mol L⁻¹) contendo HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) dos eletrodos de Pt_{Ele}, Pt₈₀Ru₂₀, Pt₇₀Ru₂₅Sn₅ e Pt₇₅Sn₂₅, $v=10mVs^{-1}$; (b) VCMs do monitoramento da massa 44 referente ao dióxido de carbono (CO₂) e (c) VCMs do monitoramento da massa 60 referente ao metilformiato (HCOOCH₃).

3.5 Voltamogramas Cíclicos para oxidação de etanol sobre os eletrodos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn

A Figura 12 mostra o comportamento voltamétrico dos quatros eletrodos estudados, em etanol na presença de solução aquosa ácida.

Para uma melhor análise, os voltamogramas cíclicos foram sobrepostos num intervalo de 0,03 a 0,6V (Figura 13). Observou-se que os eletrodos contendo estanho em sua composição se sobressaem frente aos demais. O eletrodo que mais se destacou de acordo com os voltamogramas foi o trimetálico de PtRuSn, atingindo um início de reação em torno de 0,15V e densidades de corrente apreciáveis em torno de 0,04 mA, o segundo melhor em termo de início de reação foi o de PtSn com início em 0,2 V. O Ru associado a Pt não foi um bom catalisador para oxidação de etanol, como aconteceu no caso do metanol, como pode ser observado, através das baixas densidades de corrente desse catalisador a baixos potenciais.

Foi observada a seguinte ordem de atividades na região de potencial 0,03 – 0,6 V: $Pt_{70}Ru_{25}Sn_5 \geq Pt_{75}Sn_{25} > Pt_{80}Ru_{20} > Pt$.

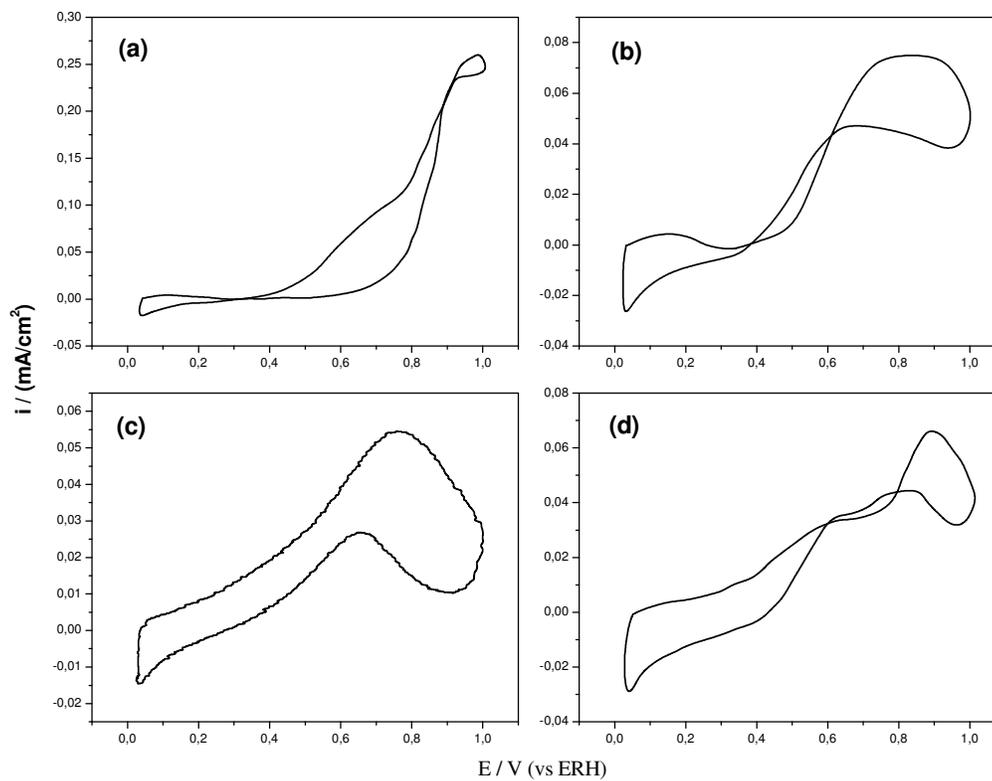


Figura 12: Voltamogramas Cíclicos sobre os eletrodos de (a) Pt_{Ele} , (b) $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, (c) $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e (d) $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}\text{Pt}_{\text{Ele}}$ em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

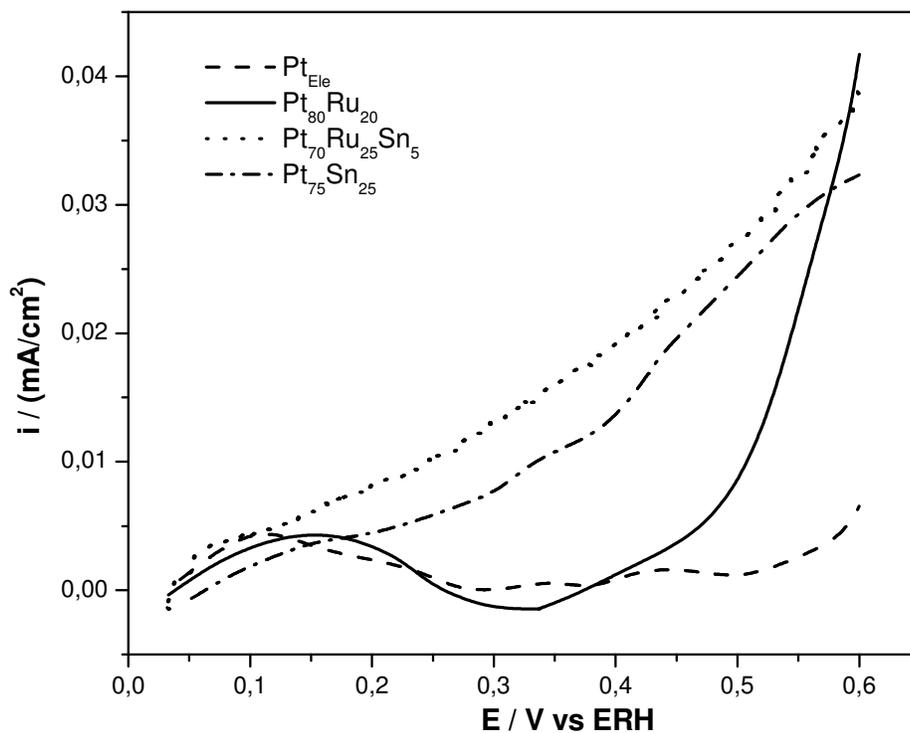


Figura 13: Varredura positiva dos voltamogramas cíclicos sobrepostos para os eletrodos de Pt_{Ele} , $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.5.1 Medidas de Espectrometria de massas em etanol

Na oxidação de etanol, a corrente iônica de $m/z=44$ é proveniente tanto do íon $[\text{CO}_2]^+$, como também do íon molecular do acetaldeído, $[\text{CH}_3\text{CHO}]^+$. Dessa forma, para que o sinal de $m/z=44$ indique somente a produção verdadeira de CO_2 , faz-se necessário subtrair desse sinal de massa ($m/z=44$) a parte correspondente à intensidade de massa (corrente iônica) do íon molecular do acetaldeído $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$. Para tanto, foi feito um experimento visando calcular a porcentagem de CO_2 proveniente do íon molecular do acetaldeído, no qual uma solução de acetaldeído $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi usada no experimento de DEMS. Dados do NIST (National Institute of Standards and Technology) [68] usando acetaldeído puro, foram obtidos como parâmetros de comparação, mostrando que a fragmentação do acetaldeído a $m/z=44$ correspondente a 82% da $m/z=29$ (Figura 14a). O resultado obtido da fragmentação sobre as condições experimentais do presente trabalho, a $m/z=44$ correspondeu a 57% da $m/z=29$. (Figura 14b). Assim, este valor (57%) foi subtraído do sinal de intensidade de massa 44, obtendo-se o sinal de intensidade de massa 44 correspondente somente à formação de CO_2 (43%), de acordo com a equação abaixo:

$$\frac{m}{z} [\text{CO}_2]_{44} = \frac{m}{z} (\text{Total})_{44} - \frac{m}{z} [\text{CH}_3\text{CHO}]_{44}$$

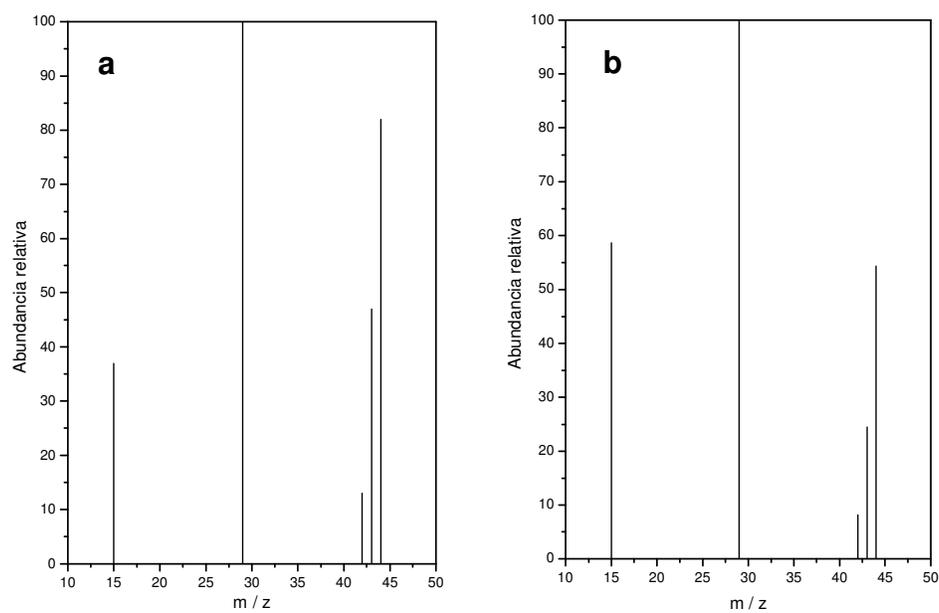


Figura 14: Abundância relativa das massas provenientes da fragmentação do acetaldeído. (a) Dados do NIST com acetaldeído puro. (b) Gráfico feito sob condições do equipamento DEMS com solução de acetaldeído 0,1 mol.L⁻¹.

Na Figura 15 são mostradas as varreduras positivas dos VCs e VCMs relativo à produção dos radicais catiônicos de $[\text{CO}_2]^+$ ($m/z=44$) e $[\text{CHO}]^+$ ($m/z=29$) para oxidação do etanol $0,1\text{mol.L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. Para produção de CO_2 (Figura 15b), observou-se que nos intervalos de potenciais 0,4 a 0,8 V o eletrodo de $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ possuiu maior atividade que os demais, tanto em início de reação como nas densidades correntes. Neste caso, o segundo melhor eletrodo foi o de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$. No entanto, acima de 0,7 V sua corrente se estabiliza e o eletrodo de Pt_{Ele} passa a ser, então, o mais ativo, atingindo correntes maiores até mesmo que $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$, em potenciais acima de 0,8 V.

Este comportamento também foi observado quando se comparou a atividade dos eletrodos para formação de acetaldeído $m/z=29$. O eletrodo bimetalico de $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ possuiu uma intensidade de massa superior em toda faixa de potencias. Além disso, a formação do acetaldeído começou em torno de 0,25 V, ou seja, em menores potenciais, enquanto para os eletrodos de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e Pt_{Ele} , os potencias de produção de acetaldeído foram de 0,35, 0,45 e 0,6 V respectivamente. Os eletrodos de $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ não mostraram atividades significativas em termos de corrente, quando comparadas ao de $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$. O eletrodo de platina apresentou correntes altas somente acima de 0,7 V, o que seria um comportamento esperado para esse eletrodo.

Dessa forma, pode-se dizer que o Sn favoreceu a oxidação de etanol em baixos potenciais além de aumentar a velocidade da reação. Esse resultado foi confirmado também na literatura [69] promovendo aumento na atividade catalítica para eletro-oxidação deste álcool. Trabalho usando catalisadores de PtSn/C

mostraram que a adição de Sn a Pt aumenta consideravelmente o desempenho para reação de eletrooxidação de etanol [69].

De um modo geral, os resultados de DEMS indicaram que nos potenciais iniciais (0,35-0,8 V) o eletrodo de Pt-Sn apresentou o melhor desempenho catalítico em relação à produção de CO_2 e acetaldeído. Por outro lado, observando-se os valores de corrente, a influência de Ru como segundo ou terceiro metal não apresentou atividade em todo intervalo de potenciais estudados tanto para CO como para acetaldeído.

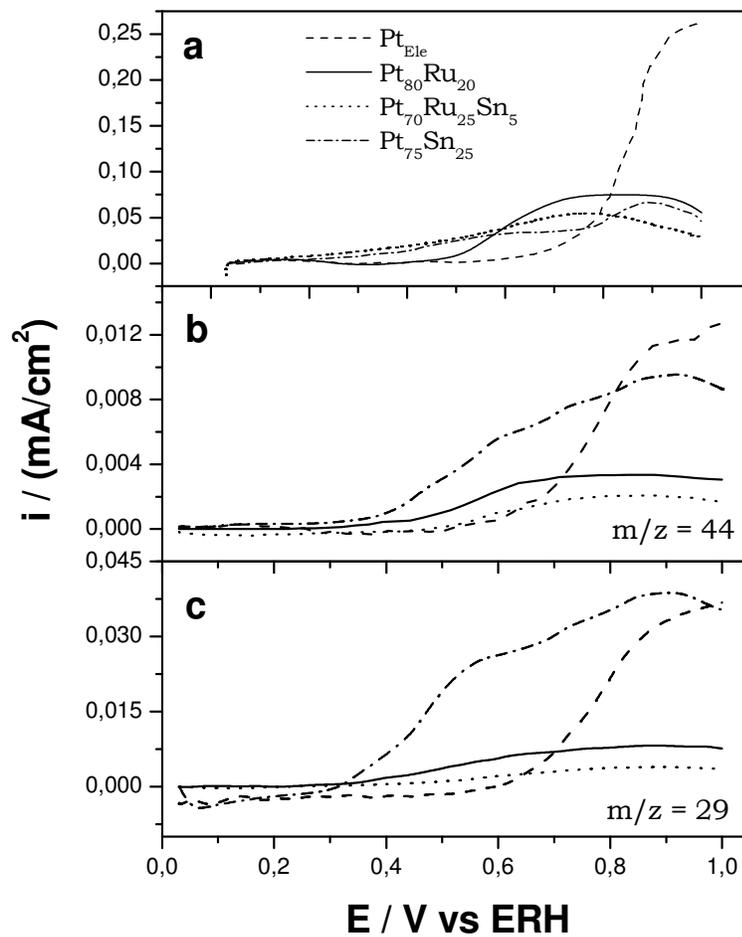
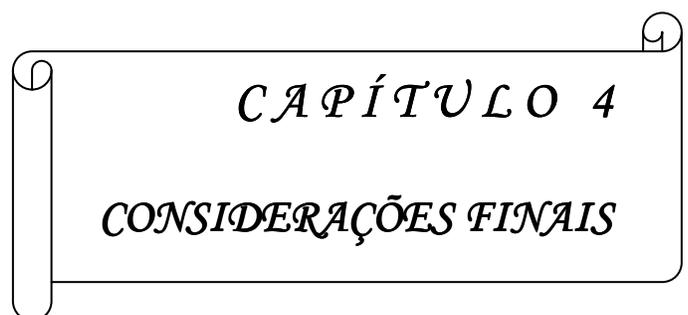


Figura 15: Varredura positiva dos VCs e VCMs: (a) VCs em $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) dos eletrodos de Pt_{Ele} , $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{25}\text{Sn}_5$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$, $v=10\text{mVs}^{-1}$; (b) VCMs do monitoramento da $m/z=44$ referente radical catiônico $[\text{CO}_2]^+$ e (c) VCMs do monitoramento da $m/z= 29$ referente ao fragmento do acetaldeído ($[\text{CHO}]^+$).



CAPÍTULO 4
CONSIDERAÇÕES FINAIS

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As reações de oxidação dos álcoois metanol e etanol foram estudadas sobre os eletrodepósitos de Pt, PtRu, PtSn e PtRuSn e monitorados através de voltametria cíclica e Espectrometria de massas *on line*.

No caso do metanol, foi observado que, de acordo com resultados de voltametria cíclica, em baixos potenciais, 0,4 - 0,75 V, o eletrodo de PtRu, apresentava maior atividade que o de PtEle, PtRuSn e PtSn. Uma seqüência aproximada das atividades nesta região de potencial foi: $Pt_{80}Ru_{20} > Pt_{70}Ru_{25}Sn_5 \cong Pt_{75}Sn_{25} > Pt_{Ele}$. Para os resultados de espectrometria de massas, levando-se em conta o potencial de início de subida do sinal de m/z 44 e os valores da intensidade de massa na região de 0,4 – 0,7 V, a seguinte ordem aproximada de atividades para a produção de CO_2 foi estabelecida: $Pt_{80}Ru_{20} > Pt_{75}Sn_{25} > Pt_{70}Ru_{25}Sn_5 > Pt_{Ele}$.

Para etanol, os dados de voltametria cíclica mostraram um maior destaque para os eletrodos trimetálico e bimetálico de $Pt_{70}Ru_{25}Sn_5$ e $Pt_{75}Sn_{25}$, com início de reação em 0,15 V e 0,2 V respectivamente a densidades de correntes semelhantes. Os eletrodos de $Pt_{80}Ru_{20}$ e Pt_{Ele} , quando comparados aos demais, não apresentaram eficiência satisfatória na oxidação de etanol. No caso da produção de CO_2 ($m/z=44$) o eletrodo de $Pt_{75}Sn_{25}$ apresentou maior atividade entre todos, com ordem de atividade de: $Pt_{75}Sn_{25} > Pt_{80}Ru_{20} > Pt_{70}Ru_{25}Sn_5 > Pt_{Ele}$.

Para a produção de acetaldeído, o eletrodo de Pt₇₅Sn₂₅ foi o que mais se destacou, apresentando inícios de reação em baixos potenciais e densidades de correntes apreciáveis em toda a faixa de potenciais estudados.

De um modo geral, observou-se razoável concordância entre os resultados obtidos com voltametria cíclica e espectrometria de massas, comparando-se os eletrodos e suas atividades catalíticas em relação às reações oxidação do metanol e etanol.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o desempenho do eletrodo de PtRu foi superior a dos demais eletrodos para oxidação do metanol, em potenciais de interesse para células á combustível. Do ponto de vista teórico, a boa atividade catalítica do eletrodo de PtRu, apontou para uma interpretação via mecanismo bifuncional da ação promotora do rutênio no eletrodo. Quanto aos produtos da eletro-oxidação do metanol, os resultados indicam que o CO₂ é o produto principal, ou seja, que a oxidação ocorre via formação de intermediários fortemente adsorvidos, como CO. A obtenção da massa 60 sugere que a oxidação do metanol pode ocorrer via um mecanismo paralelo onde o ácido fórmico reage com o metanol formando metilformiato ($m / z = 60$).

O Sn é capaz de adsorver moléculas de água dissociadas para formar espécies OH, dessa forma o catalisador de PtSn permite a formação de CO₂, CH₃COOH e CH₃COH a menores potenciais do que sobre a Pt, através da oxidação de espécies CO adsorvidas e CH₃CO respectivamente, de acordo com o mecanismo bifuncional. Dessa forma, observou-se o desempenho do Sn no processo de oxidação de etanol em baixos potenciais, promovendo também o

aumento da velocidade da reação. Os resultados de DEMS indicaram que nos potenciais iniciais (0,35-0,5V), o eletrodo de Pt-Sn foi o que melhor se comportava em relação à produção de CO₂ e acetaldeído. Por outro lado a influência do Ru foi mínima neste intervalo, o que foi constatado pelos baixos valores de densidades de corrente apresentados.



CAPÍTULO 5
REFERÊNCIAS

5. REFERÊNCIAS

- [1] GONZALEZ, E. R. Eletrocatalises e Poluição ambiental, **Química Nova**, v. 23, p. 262-266, 2000.
- [2] Célula a Combustível. Disponível em: <<http://www.celulaacombustivel.com.br>>. Acesso em: Abril / 2006
- [3] Célula a Combustível. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: Abril / 2006.
- [4] WENDT, H.; GOTZ, M. E.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível, **Química Nova**, v. 23 (3), p. 538-546, 2000.
- [5] SRINIVASAN, S. Fuel cell for electric utility and transportation applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 118, p. 51-69, 1981.
- [6] KORDESCH, K. The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology. **Berlin Bunsenges fur Physical chemistry**, v. 94, p. 902-12, 1990.
- [7] KAURANEN, P. S.; SKOU, E.; MUNK, Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt+Ru catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, p. 1-13, 1996.
- [8] BAGOTZKY, V. S. e VASSILYEV, Y. B., Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 9, p. 869-882, 1964.
- [9] BAGOTZKY, V. S. e VASSILYEV, Y. B, Absorption of organic substances on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 11, p. 1439-1461, 1966.
- [10] 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.
- [11] 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, 2003, v. 4, p. 847-855.
- [12] 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 Publishers**, 2001, v. 34, p. 53-118.

- [13] 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, VCH, v. 1, p. 127-170, 1990.
- [14] 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.
- [15] HAMNETT, A. Mechanism of methanol electro-oxidation. In: WIECKOWSKI, A., Ed. **Interfacial Electrochemistry: Accomplishments and Challenges**, New York, Marcel Dekker, p. 843-882, 1999.
- [16] BEDEN, B.; LAMY, C. Electro-oxidation of small organic molecules. New York, **Plenum Publishers**, v.22, p.97, 1992. (Modern Aspects of Electrochemistry)
- [17] 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. 4218-24, 1995.
- [18] BEDEN, B.; MORIN, M. C.; HAHN, F.; LAMY, C. "In- situ" analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electroadsorption of ethanol on platinum in acid medium. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 229, p. 353-66, 1987.
- [19] 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. 1339-44, 1981.
- [20] IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A. SNIFTIR study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v.34, n. 8, p. 1073-79, 1989.
- [21] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-7, 1994.
- [22] SCHMIEMANN, U.; MULLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 99-107, 1995.
- [23] XIA, X. H.; 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. 233-40, 1997.

[24] 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. 1210-18, 1988.

[25] 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.

[26] SHIN, J.W.; TORNQUIST, 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.122-30, 1996.

[27] SCHMIEMANN,U.; MULLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surfaces-structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v.40, p.99-107, 1995.

[28] MUNK, J.; CHRITENSEN, P. A.; SKOU, E. The Eletrochemical oxidation of methanol on platinum + ruthenium particulate electrodes studied by in-situ FTIR spectroscopy and electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 401, p. 215-22, 1996.

[29] 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. 3419-22, 1995.

[30] KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-14, 1994.

[31] 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. 251-8, 1994.

[32] IWASITA, T.; NART, F. C.; VIELSTICH, W. An FTIR study of the catalytic activity of a 85:15 Pt/Ru alloy for methanol oxidation. **Berichte Der Bunsen Gesellschaft fur Physikalische Chemie**, v. 94, p. 1030-4, 1990.

[33] WILDE, C. P.; ZHANG, M. Chemisorption and oxidation of methanol at polycrystalline Pt in acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 347-54, 1994.

[34] SHIM, J.; YOO, D.-Y.; LEE, J.-S. Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen-oxygen adsorption on platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.45, p.1943-1951, 2000.

[35] ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v.78, p.563-573, 2003.

[36] BALL, S.; HODGKINSON, A.; HOOGERS, G.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; WONG, B. The Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance of a Carbon Supported PtMo Catalyst Operating on Reformate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.5, p.A31-A34, 2002.

[37] GRGUR, B .N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N. Electrooxidation of H₂/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt₇₅Mo₂₅ Alloy Surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v.101, p.3910-3913, 1997.

[38] IOROI, T.; FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide. **Electrochemistry Communications**, v.4, p.442-446, 2002.

[39] LIU, R.; IDDIR, H.; FAN, Q.; HOU, G.; BO, A.; LEY, K. L.; SMOTKIN, E. S.; SUNG, Y.-E.; KIM, H.; THOMAS, S.; WIECKOWSKI, A. Potential-Dependent Infrared Absorption Spectroscopy of Adsorbed CO and X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Arc-Melted Single-Phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru Electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, Section B, v.104, p.3518-3531, 2000.

[40] TELLE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v.414, p.345-352, 2001.

[41] GE, Q.; DESAI, S.; NEUROCK, M.; KOURTAKIS, K. CO Adsorption on Pt-Ru Surface Alloy and on the Surface of Pt-Ru Bulk Alloy. **Journal of Physical Chemistry**, Section B, v.105, p.9533-9536, 2001.

[42] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part I. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 259-66, 1975.

[43] SHIROISHI, H.; AYATO, Y.; KUNIMATSU, K.; OKADA, T. Study of adsorbed water on Pt during methanol oxidation by ATR-SEIRAS (surface-enhanced infrared adsorption spectroscopy). **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 132-138, 2005

[44] GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N. H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects. **Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.8290-8301, 1995.

[45] HABLE, C. T.; WRIGHTON, M. S. Electro-catalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalysis in a conducting polyaniline matrix. **Surface Science**, v. 9, p. 3284-90, 1993.

[46] MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 95-100, 1998.

[47] ARAMATA, A.; TOYOSHIMA, I.; ENYO, M. Study of methanol electrooxidation on Rh-Sn oxide, Pt-Sn oxide, and Ir-Sn oxide in comparison with that on the Pt metals. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 8, p. 1317-20, 1992.

[48] 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 Power Source**, In press, 2005.

[49] JIANE, L.; SUN, G. et al. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5384-5389, 2005.

[50] ZHOU, W. J. et al. Bi and tri-metallic Pt-base anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 217-223, 2004.

[51] WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Source**, v. 154, p. 351-359, 2006.

[52] CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Journal Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.

[53] NETO, O. A. et al. Electrooxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bonnemann's method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2987-2992, 2003.

[54] YANG, L. X. et al. A comparative study of PtRu and PtRuSn thermally formed on titanium mesh for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 257-263, 2004.

[55] GOLIKAND, A. N. et al. Electro-catalytic oxidation of methanol on (Pb) lead modified by Pt, Pt-Ru and Pt-Sn microparticles dispersed into poly (o-phenylenediamine) film. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 116-123, 2005.

[56] F. C. NART AND W. VIELSTICH, **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications**, v. 2, p. 302-315, 2003.

[57] TICIANELLI, E., BERRY, J. G., PAFFET, M.T., GOTTESFELD, S. An electrochemical, ellipsometric, and surface science investigation of the PtRu bulk alloy surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 258, p. 61-77, 1989.

[58] CLAVILIER, J.; ARMAND, D. E.; WU, B. Electrochemical study of the initial surface conditions of platinum surface with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 135, p. 159-166, 1982.

[59] BEWICK, A.; KUNIMATSU, K.; ROBINSON, J.; RUSSEL, J. W. IR vibrational spectroscopy of species in the electrode-electrolyte solution interphase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 119, p. 175-185, 1981.

[60] RAND, D.A.J.; WOODS, R. Determination of the surface composition of smooth noble metal alloys by cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.36, p.57-69, 1972.

[61] GASTEIGER, H. A., MERKOVIC, N., ROSS JR, P. N., CAIRNS, E. J. Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 7, p. 1795-803, 1994.

[62] IWASITA, T. et al. Methanol oxidation on Pt-Ru electrodes. Influence of Surface structure and Pt-Ru atom distribution. **Langmuir**, v. 16, p. 522-529, 2000.

[63] JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHN, R. J. Methanol Electrooxidation over Pt/C Fuel Cell Catalysts: dependence of product yields on catalyst loading. **Langmuir**, v. 19, p. 6759-6769, 2003.

[64] GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS JUNIOR, P. N., CAIRNS, E. J. Methanol Electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12020-9, 1993.

[65] OLIVEIRA N. A.; LINARDI, M.; GONZÁLEZ, 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.

[66] LISCANO VALBUENA, W. H., PAGANIN, V. A., GONZALEZ, E. R., Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-22, 2002.

[67] KABBABI, A., FAURE, R., DURAND, R., BEDEN, B., HAHN, F., LEGER, J. M., LAMY, C. In situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum ruthenium bulk alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 144, p. 41-53, 1998.

[68] National Institute of Standards and Technology – NIST. Disponível em: <<http://www.nist.gov>>. Acesso em: Maio / 2005.

[69] W. J. ZHOU, W. Z. LI, H. ZHOU, S. Q. SUN, Q. XIN, S. DOUVARTZIDES, M. GOULA, P. TSIKARAS. Performance compararison of low-temperature direct alcohol fuel cell with different anode catalysts. **Journal of the Power Source**, v. 126, p. 16-22, 2004.