

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

WANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

**ELETROCATÁLISE DA OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE CATALISADORES À
BASE DE Pt-SnO₂: UM ESTUDO DE DEMS**

SÃO LUIS

2013

WANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

**ELETROCATÁLISE DA OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE CATALISADORES À
BASE DE Pt-SnO₂: UM ESTUDO DE DEMS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Isaide de Araujo Rodrigues

SÃO LUIS

2013

Silva, Wanderson Oliveira da.

Eletrocatalise da oxidação de etanol sobre catalisadores a base de Pt-SnO₂: um estudo de DEMS / Wanderson Oliveira da Silva – São Luís, 2013.

81 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Isaide de Araujo Rodrigues.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Oxidação de etanol. 2. Eletrocatalisadores de Pt-SnO₂. I. Título.

CDU 547.262

WANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

**ELETROCATÁLISE DA OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE CATALISADORES À
BASE DE Pt-SnO₂: UM ESTUDO DE DEMS**

Aprovada em: 18 / 02 / 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Isaide de Araujo Rodrigues (Orientadora)

DEQUI – UFMA

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

DEQUI – UFMA

Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva

DQI - UFMS

“Podemos facilmente perdoar uma criança que tem medo do escuro; a real tragédia da vida é quando os homens têm medo da luz”.

Platão

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e família maravilhosa.

A minha orientadora a Prof^a. Dra. Isaide de Araujo Rodrigues pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho e por abrir várias portas na área científica para a minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima pela colaboração e oportunidade de desenvolvimento desse trabalho no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

Aos meus pais Maria de Lourdes Oliveira da Silva e Vagno Pereira da Silva pela minha vida, educação, apoio, carinho e amor nos momentos alegres e tristes em que passei.

Aos meus irmãos Luciano, Lidiana, Anderson, Vânia e Marielle pelo carinho e amor.

A minha namorada Jaisa pelo apoio, carinho, compreensão e principalmente pelo amor que ao longo desses 5 anos vêm demonstrando por mim.

Aos meus amigos Railson, José Francisco, Henderson, Aldeir, Eduardo, Romaily, Romário e Aldenice pela amizade e momentos de alegria que passamos juntos.

Aos meus colegas de laboratório Isaias, Carol, Quésia, Cindy, Wanderson, Marcos Vinícius e em especial Iratã Charles pelos bons momentos juntos.

Aos meus colegas do laboratório de eletroquímica do IQSC da USP Adriana, Daniel, Jairo, Edvan, Driely, Thairo, Elenice, Liliane, Bruno, Emerson pela ajuda na realização desse trabalho.

A UFMA pelo espaço cedido

Ao CNPQ pela bolsa concedida para o desenvolvimento desse projeto de pesquisa.

À FINEP e a FAPEMA pelos auxílios concedidos ao laboratório de eletroquímica da UFMA.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
CAPÍTULO 1.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Considerações gerais sobre células combustíveis.....	16
1.2 Reação de oxidação do etanol.....	19
1.3 Catalisadores à base de platina e estanho.....	21
1.4 Trabalhos na literatura.....	23
1.5 Técnicas Eletroquímicas.....	27
1.6 <i>Stripping</i> de CO.....	28
1.7 Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial <i>on line</i> (DEMS).....	29
CAPÍTULO 2.....	30
2 OBJETIVOS.....	31
2.1 Geral.....	31
2.2 Específicos.....	31
CAPÍTULO 3.....	32
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Limpeza do material.....	33
3.2 Reagentes e soluções.....	33
3.3 Materiais e equipamentos utilizados.....	34
3.4 - Método de impregnação/decomposição térmica com redução química via borohidreto de sódio (DTB).....	35
3.4.1 - Síntese do óxido de estanho (SnO ₂ /C).....	35
3.4.2 Preparação dos eletrocatalisadores de Pt/SnO ₂ /C, Pt ₂ /SnO ₂ /C e Pt ₃ /SnO ₂ /C.....	35
3.5 - Método de impregnação/decomposição térmica (DT).....	36
3.5.1 – Preparação dos eletrocatalisadores PtSnO ₂ /C, Pt ₂ SnO ₂ /C e Pt ₃ SnO ₂ /C.....	36
3.6 Medidas Eletroquímicas.....	36
3.7 Métodos de caracterização física.....	37

3.7.1 Energia dispersiva de raios X (EDX).....	37
3.7.2 Difractometria de raios X (DRX)	38
3.8 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial <i>on line</i> (DEMS).....	38
CAPÍTULO 4.....	41
4 RESULTADOS.....	42
4.1 Estudo comparativo dos eletrocatalisadores.....	42
4.1.1 Caracterização física	42
4.1.2 – Caracterização eletroquímica	46
4.2 Experimentos potenciodinâmicos.....	51
4.2.1 Teste de estabilidade.....	51
4.2.2 – Estudo eletroquímico e de DEMS	52
4.3 Experimentos potencioestáticos	61
4.3.1 – Estudo eletroquímico e de DEMS	61
CAPÍTULO 5.....	69
5 CONCLUSÕES	70
CAPÍTULO 6.....	71
6. TRABALHOS FUTUROS.....	72
CAPÍTULO 7.....	73
7. REFERÊNCIAS.....	74

LISTA DE SIGLAS

AFC = Célula combustível alcalina

PEMFC = Célula combustível com membrana trocadora de prótons

PAFC = Célula combustível de ácido fosfórico

MCFC = Célula combustível de carbonatos fundidos

SOFC = Célula combustível de óxidos sólidos

DAFC = Célula combustível de álcool direto

DEFC = Célula combustível de etanol direto

ERH = Eletrodo reversível de hidrogênio

DEMS = Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on line*

EDX = Energia Dispersiva de Raios-X

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MET = Microscopia eletrônica de transmissão

DRX = Difractometria de raios X

DSC = Calorimetria de varredura diferencial

XPS = Espectroscopia de fotoelétrons por raios X

DXAS = Espectroscopia de absorção dispersiva de raios X

MEA = Conjunto membrana/eletrodo

PTFE = Politetrafluoretileno

m/z = Massa/carga

MSCV = Voltamograma cíclico de massa

cfc = Cúbico de face centrada

CO_{ads} = Monóxido de carbono adsorvido

i_f = Corrente faradaica

i_i = Corrente iônica

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema simplificado de uma célula combustível do tipo PEMFC 18
- Figura 2.** Esquema das possíveis vias de oxidação de etanol 20
- Figura 3.** Mecanismo de reação proposto para a oxidação do etanol sobre Platina em meio ácido 21
- Figura 4.** Determinação dos fatores de normalização. (a) Voltamograma cíclico da oxidação de CO sob eletrodo de platina porosa (eletrodo de DEMS) em 10 mV s^{-1} , mostrando a carga Q_{ox} obtida após a oxidação de uma monocamada saturada com CO, (b) Voltamograma cíclico de sinais de massas *online* da oxidação de CO como na figura (a). O sinal integrado Q_m servindo como fator de normalização 28
- Figura 5.** Célula utilizada nas análises eletroquímicas e de espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS). a) eletrodo de trabalho, b) eletrodo de referência, c) eletrodo auxiliar, d) entrada de gás, e) controlador de temperatura 34
- Figura 6.** Equipamento de DEMS utilizado nas análises. 1) entrada para célula eletroquímica, 2) pré-câmara de vácuo, 3) bomba turbomolecular da pré-câmara de vácuo 4) câmara principal com analisador quadrupolar, 5) bomba turbomolecular da câmara principal 6) válvulas, 7) unidade eletrônica de controle e 8) computador 40
- Figura 7.** Difratomogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores Pt/SnO₂/C (1), Pt/SnO₂/C (2) e Pt/SnO₂/C (3) e Pt/C E-TEK 43
- Figura 8.** Difratomogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C e Pt/C E-TEK 45
- Figura 9.** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores sintetizados pelos métodos: (a) DTB e (b) DT, comparados a Pt/C E-TEK, em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), saturadas com argônio (15 minutos) a uma velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ 47

- Figura 10.** Stripping de CO para diferentes electrocatalisadores: (a), (c) correntes faradáicas e (b), (d) correntes iônicas do sinal de CO_2^+ ($m/z = 44$).....48
- Figura 11.** Oxidação eletroquímica de etanol para a concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os electrocatalisadores sintetizados pelos métodos: (-) DTB e (-) DT, comparados com Pt/C E-TEK50
- Figura 12.** Cronoamperogramas para a oxidação eletroquímica de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sobre os electrocatalisadores sintetizados pelos métodos: (-) DTB e (-) DT, comparados com Pt/C E-TEK50
- Figura 13.** Voltametria cíclica para o catalisador PtSnO_2/C na presença de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e velocidade de varredura $0,01 \text{ V s}^{-1}$52
- Figura 14.** Correntes faradáicas para a oxidação de etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para os electrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , 25°C , $0,01 \text{ V s}^{-1}$ 53
- Figura 15.** Sinais de massas registrados para a formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+} e $m/z = 44$, CO_2^+), acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+ e $m/z = 44$, CH_3CHO^+) e ácido acético ($m/z = 61$, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) durante a oxidação de etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,01 \text{ V s}^{-1}$54
- Figura 16.** Correntes faradáicas para a oxidação de etanol na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os electrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 25°C , a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ 55
- Figura 17.** Sinais de massas registrados para a formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+} e $m/z = 44$, CO_2^+), acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+ e $m/z = 44$, CH_3CHO^+) e ácido acético ($m/z = 61$, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) durante a oxidação de etanol na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,01 \text{ V s}^{-1}$56
- Figura 18.** Correntes faradáicas para a oxidação de etanol na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os electrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 25°C , a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ 57

- Figura 19.** Sinais de massas registrados para a formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+} e $m/z = 44$, CO_2^+), acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+ e $m/z = 44$, CH_3CHO^+) e ácido acético ($m/z = 61$, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) durante a oxidação de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,01 \text{ V s}^{-1}$58
- Figura 20.** Distribuição da eficiência de corrente para a formação de CO_2 em um ciclo voltamétrico completo para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$ 61
- Figura 21.** Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.....62
- Figura 22.** Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Monitoramento do sinal (m/z) 22, 29, 44 e 61, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.....63
- Figura 23.** Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.....64
- Figura 24.** Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Monitoramento do sinal (m/z) 22, 29, 44 e 61, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.....65
- Figura 25.** Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.....66
- Figura 26.** Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Monitoramento do sinal (m/z) 22, 29, 44 e 61, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.....67
- Figura 27.** Esquema geral para as possíveis vias de oxidação de etanol sobre os catalisadores à base de Pt- SnO_2 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de células combustíveis	17
Tabela 2 - Informações sobre os reagentes utilizados.....	33
Tabela 3 - Razões atômicas dos eletrocatalisadores.....	42
Tabela 4 - Parâmetro de rede e tamanho do cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, Pt/SnO ₂ /C (1), Pt/SnO ₂ /C (2) e Pt/SnO ₂ /C (3).....	44
Tabela 5 - Parâmetro de rede e tamanho do cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, Pt/SnO ₂ /C, Pt ₂ /SnO ₂ /C e Pt ₃ /SnO ₂ /C	46
Tabela 6 - Eficiência de corrente para a formação de CO ₂ em um ciclo voltamétrico completo sobre os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO ₂ /C, Pt ₂ SnO ₂ /C e Pt ₃ SnO ₂ /C	60

RESUMO

A reação de oxidação de etanol foi investigada usando a espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS), sobre eletrocatalisadores de Pt-SnO₂ suportados em carbono Vulcan, com razão atômica 1:1, 2:1 e 3:1 em função da concentração de etanol e análises combinadas dos produtos reacionais e medidas de corrente eletroquímica. Os materiais foram preparados por dois métodos: impregnação/decomposição térmica com e sem redução química via borohidreto de sódio. Eles foram caracterizados pelas técnicas de energia dispersiva de raios X (EDX) e difratometria de raios X (DRX). Um estudo comparativo mostrou que o segundo método foi mais eficiente na síntese desses materiais, sendo escolhido para os estudos eletroquímicos e de DEMS. As medidas eletroquímicas mostraram melhores correntes faradáicas em menores potências, indicando melhor atividade para a oxidação de etanol sobre os catalisadores PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C comparado com Pt/C E-TEK. A Pt/C E-TEK apresentou a melhor razão entre CO₂ e acetaldeído em etanol 0,01 mol L⁻¹, mostrando que esse eletrodo favorece a via de formação de CO₂. Quando a concentração de etanol é aumentada, a razão CO₂/acetaldeído diminui para todos os catalisadores estudados, principalmente Pt/C E-TEK. Esse aumento na formação de acetaldeído foi o grande responsável pelo perfil de corrente faradáica, tendo em vista o início da reação de formação do acetaldeído coincidir com o início da reação de oxidação de etanol. Em geral, os catalisadores à base de Pt-SnO₂ apresentaram melhor desempenho para a reação de oxidação de etanol em relação a Pt/C E-TEK, confirmando assim a capacidade do SnO₂ em fornecer espécies oxigenadas para oxidar intermediários adsorvidos tais como CH_x e OH_{ads}, em potenciais mais baixos.

Palavras-chave: Oxidação de etanol, Pt-SnO₂ e DEMS

ABSTRACT

The ethanol oxidation reaction was investigated using on line differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) on carbon-supported Pt-SnO₂ electrocatalysts at atomic ratio 1:1, 2:1 and 3:1 as a function of ethanol concentration and combined analysis of the reaction products and electrochemical measurements. The materials were prepared by two methods: impregnation/thermal decomposition with and without chemical reduction via sodium borohydride. They were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD) techniques. A comparative study showed that the second method was more efficient to synthesize of these materials, which were chosen for DEMS and electrochemistry studies. Electrochemical measurements showed better faradaic current in lower potentials, indicating better activity to ethanol oxidation on PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C and Pt₃SnO₂/C catalysts compared to Pt/C E-TEK. Pt/C E-TEK presented the best ratio between the CO₂ and acetaldehyde production in 0.01 mol L⁻¹ ethanol, showing that this electrode favors the reaction via CO₂ production. When the ethanol concentration is increased, the ratio CO₂ /acetaldehyde decreases for all catalysts studied, mainly for Pt/C E-TEK. This increasing formation of acetaldehyde was largely responsible for the profile of faradaic currents in view of the onset for the formation of acetaldehyde to coincide with the beginning of the ethanol oxidation reaction. In general, the catalysts based on Pt-SnO₂ showed better performances for the ethanol reaction compared to Pt/C E-TEK, thus confirming the ability of SnO₂ to provide oxygen species for oxidize adsorbed intermediates such as CH_x and OH_{ads}, at lower potentials.

Key words: Ethanol oxidation, Pt-SnO₂/C, DEMS.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais sobre células combustíveis

Atualmente, a sociedade vem enfrentando sérias dificuldades no que diz respeito tanto aos impactos ambientais gerados pela queima de combustíveis fósseis, quanto ao esgotamento de suas matrizes energéticas. Tais problemáticas sinalizam para a necessidade de substituição desses combustíveis, presentes principalmente em veículos e que são fontes de energia potencialmente poluidoras, por tecnologias que proporcionem menos impactos à atmosfera, visto que tais veículos são os principais responsáveis pela emissão de gases poluentes em todo o mundo, tais como: CO_2 , CO , NO_x , SO_x e hidrocarbonetos. Estes poluentes causam danos ao meio ambiente, como a chuva ácida e o efeito estufa [1,2]. Nas grandes cidades, onde há um fluxo maior de veículos movidos a combustíveis fósseis, a problemática envolvendo a poluição atmosférica e o alto consumo mundial da queima desses combustíveis têm alcançado elevados níveis [3-5]. Dessa forma, nas últimas décadas tem havido um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias alternativas [6], que sejam mais eficientes, menos poluentes e menos nocivas a saúde humana, tendo em vista o controle da poluição ambiental e principalmente o esgotamento desses combustíveis fósseis, os quais não são fontes renováveis de energias.

Nesse contexto, destacam-se as células combustíveis, que são dispositivos eletroquímicos capazes de converter, de forma eficiente, a energia química em energia elétrica, gerando também calor e água [7-10]. A eficiência destes dispositivos é de até 80% da energia gerada, muito superior a dos motores movidos à gasolina, os quais alcançam, em média, 18%. Além disso, o processo de conversão de energia não fica limitado à eficiência das máquinas térmicas [11].

As células combustíveis são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado ou ainda a partir da temperatura de operação (Tabela 1). Dentre estas destacam-se: a) célula combustível alcalina (AFC), b) célula combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC) e c) célula combustível de ácido fosfórico (PAFC), as quais operam em baixas temperaturas. Pode-se destacar ainda d) a

célula combustível de carbonatos fundidos (MCFC) e e) a célula combustível de óxidos sólidos (SOFC), as quais por sua vez operam em altas temperaturas [4,5,12,13].

Tabela 1 – Tipos de células combustíveis [13]

Tipo*	Faixa de Temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Eletrólito AFC* KOH (OH ⁻)	65-220	- Cinética de redução de oxigênio favorável;	- Sensível a CO ₂ ; - Gases ultrapuros;	- Espaçonaves; - Aplicações militares;
PEMFC* Nafion® H ₃ O ⁺	40-80	- Alta densidade de potência; - Operação flexível;	- Custo da membrana; - Contaminação do catalisador com CO;	- Veículos; - Espaçonaves; - Unidades estacionárias;
(PAFC)* H ₃ PO ₄ (H ⁺)	205	- Maior desenvolvimento tecnológico; Tolerância a CO (até 1 %);	- Vida útil limitada pela corrosão; - Sensibilidade a CO;	- Unidades estacionárias;
(MCFC)* Carbonatos Fundidos (CO ₃ ⁻²)	650	- Tolerância a CO/CO ₂ ; - Eletrodos a base de níquel; - Reforma interna;	- Corrosão do catodo; - Interface trifásica de difícil controle;	- Unidades estacionárias; - Co-geração de eletricidade/calor;
(SOFC)* ZrO ₂ (O ²⁻)	600-1000	- Alta eficiência (cinética favorável); - Reforma interna;	- Problemas de materiais; - Expansão térmica;	- Unidades estacionárias; - Co-geração de eletricidade/calor; - Veículos

Dentre as células combustíveis a mais promissora para a aplicação em veículos urbanos é a Célula Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC), Figura 1. O seu princípio de funcionamento é bastante simples, no eletrodo negativo ou ânodo ocorre o processo de oxidação do combustível, geralmente hidrogênio, e posterior formação de prótons que migram através do eletrólito em direção ao cátodo. No eletrodo positivo ocorre a reação de redução do oxigênio do ar, gerando água e calor. No circuito externo ocorre a formação de trabalho elétrico, através da circulação de elétrons provenientes na reação de oxidação do combustível no eletrodo negativo. As reações da PEMFC são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na

superfície dos eletrodos de difusão gasosa, que utilizam principalmente platina como catalisador [14,15].

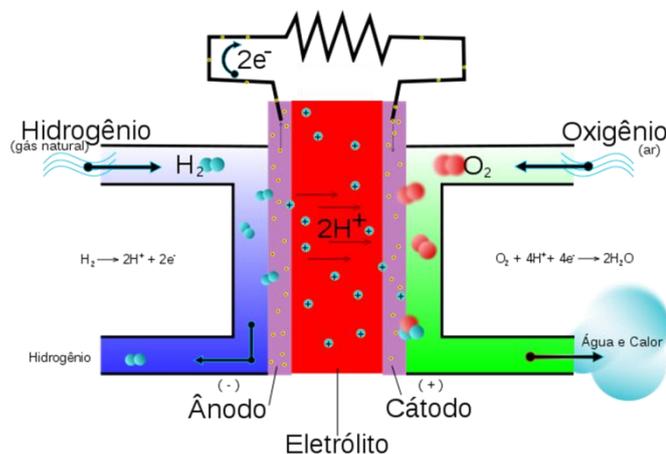


Figura 1 - Esquema simplificado de uma célula combustível do tipo PEMFC.

No entanto, a utilização de hidrogênio como combustível nesse tipo de célula apresenta alguns inconvenientes de operação, dentre estes destacam-se as dificuldades de armazenamento e transporte do combustível, devido a este ser gasoso, altamente inflamável e por ocupar um grande volume ao ser estocado, o que aumenta o risco de acidentes com explosões. Nesse sentido, nos últimos anos muitos estudos têm sido desenvolvidos no intuito de solucionar tal problemática [16,17]. Entretanto, apesar de tais avanços, ainda há a necessidade de uma rede de postos para distribuição de hidrogênio e toda uma infraestrutura para seu armazenamento e transporte, além da necessidade de obtenção desse combustível com alto grau de pureza, o que é dificultado pela sua obtenção a partir da reforma do gás natural, tornando elevados os gastos de produção. Outro problema é a necessidade da utilização de metais nobres como catalisadores, principalmente platina (Pt), o que acaba dificultando a aplicação em sistemas práticos devido o alto custo final da PEMFC ($\$ 61 \text{ KW}^{-1}$) [18]. Assim, diante desse contexto e com o objetivo de minimizar tais problemas têm-se proposto à substituição do hidrogênio por combustíveis líquidos (célula combustível de álcool direto - DAFC). Dentre estes destaca-se o etanol, o qual é objeto de estudo deste trabalho.

1.2 Reação de oxidação do etanol

A eletrocatalise da oxidação de etanol tem sido estudada nos últimos anos [19,20]. Esse interesse em estudar o etanol é justificado pelo fato deste ser um biocombustível renovável, menos poluidor do que os demais alcoóis, não inflamável, apresentar facilidade de armazenamento e transporte, não apresentar impactos ao meio ambiente (pois tem como produto o CO_2 que por sua vez é reutilizado pelas plantas no processo da fotossíntese), ser produzido pelo processo simples de fermentação e destilação da biomassa, além de possuir uma alta densidade de energia teórica de massa ($8,0 \text{ kWh Kg}^{-1}$) [21-33]. No Brasil, o etanol é produzido a partir da cana de açúcar, e sua utilização na DEFC (Célula combustível de etanol direto) oferece várias vantagens para aplicação, devido ao país possuir uma produção em larga escala e redes de distribuição bem estruturadas [34].

No entanto, apesar de todos esses aspectos favoráveis, a oxidação direta de etanol apresenta vários desafios que ainda necessitam ser superados. Dentre esses problemas, destaca-se a cinética lenta de sua reação, a qual é provocada pela dificuldade da quebra da ligação C-C, necessária para produzir intermediários com apenas um átomo de carbono que permitem sua posterior oxidação a dióxido de carbono (CO_2). Além disso, a oxidação eletroquímica do etanol apresenta diversas etapas complexas, envolvendo a formação de produtos como monóxido de carbono, acetaldeído e ácido acético, o que acaba interferindo diretamente no rendimento da reação para a conversão completa a CO_2 [35-37] (Figura 2).

O mecanismo para as possíveis vias de oxidação de etanol (Figura 2) propõe que a formação de CO_2 ocorre obrigatoriamente pela etapa de formação de dois intermediários adsorvidos (C1_{ads} e C2_{ads}), os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono (**etapas 1 e 7** - liberação de $12e^-$), respectivamente. A produção de acetaldeído (**etapa 2** - liberação de $2e^-$) pode levar tanto à formação de CO_2 , (**etapa 8** - liberação de $10e^-$), pela via de acetaldeído adsorvido (**etapa 5**), quanto a produção de ácido acético (**etapa 4** - liberação de $2e^-$). A formação de ácido acético pode ainda ocorrer pela rota de etanol direto (**etapa 3** - liberação de $4e^-$). Porém alguns estudos divergem quanto ao mecanismo de reação para a formação de CO_2 . De acordo com a literatura [38,39] a ligação C-C é

preservada, o que produziria grandes quantidades de $C2_{ads}$. Por outro lado, alguns autores afirmam que os principais produtos intermediários formados contêm apenas um átomo de carbono do tipo $C1_{ads}$ [40,41].

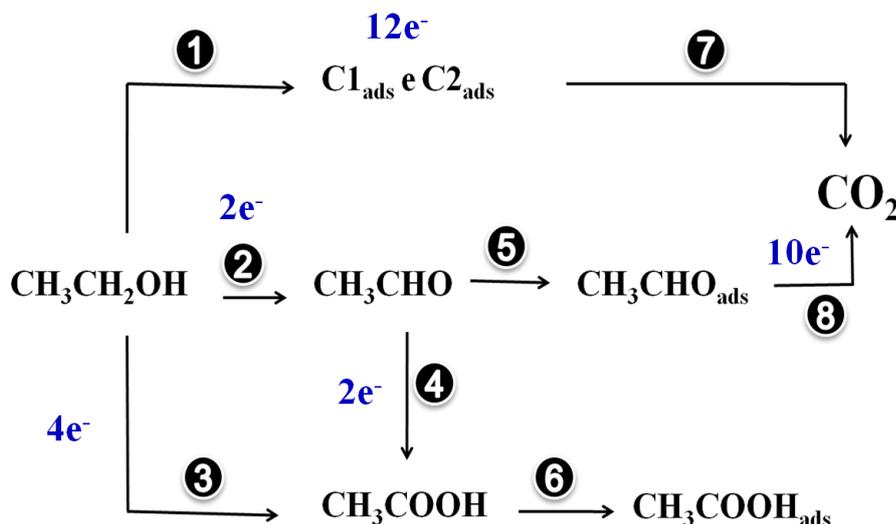


Figura 2 – Esquema das possíveis vias de oxidação de etanol [35-37].

A Figura 3 apresenta um mecanismo proposto para a reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido. Segundo essas vias de reação, o acetaldeído é produzido como primeiro produto de reação a partir da adsorção dissociativa do etanol, necessitando apenas da transferência de dois elétrons por molécula de etanol. Em seguida, o mecanismo propõe que o acetaldeído deve então se readsorver para completar a oxidação, podendo formar ácido acético ou CO_2 , com a produção de metano em baixos potenciais ($E < 0,2 \text{ V versus ERH}$). Para completar a reação de oxidação, é necessária a presença de um átomo de oxigênio extra, o qual é proveniente das moléculas de água adsorvidas na superfície da platina [42].

Dessa forma, a existência de subprodutos originados a partir dessas reações paralelas, provoca uma perda bastante significativa na eficiência do processo de oxidação do etanol, fazendo com que haja a necessidade da utilização de catalisadores, normalmente a base de platina, para melhorar a cinética de reação.

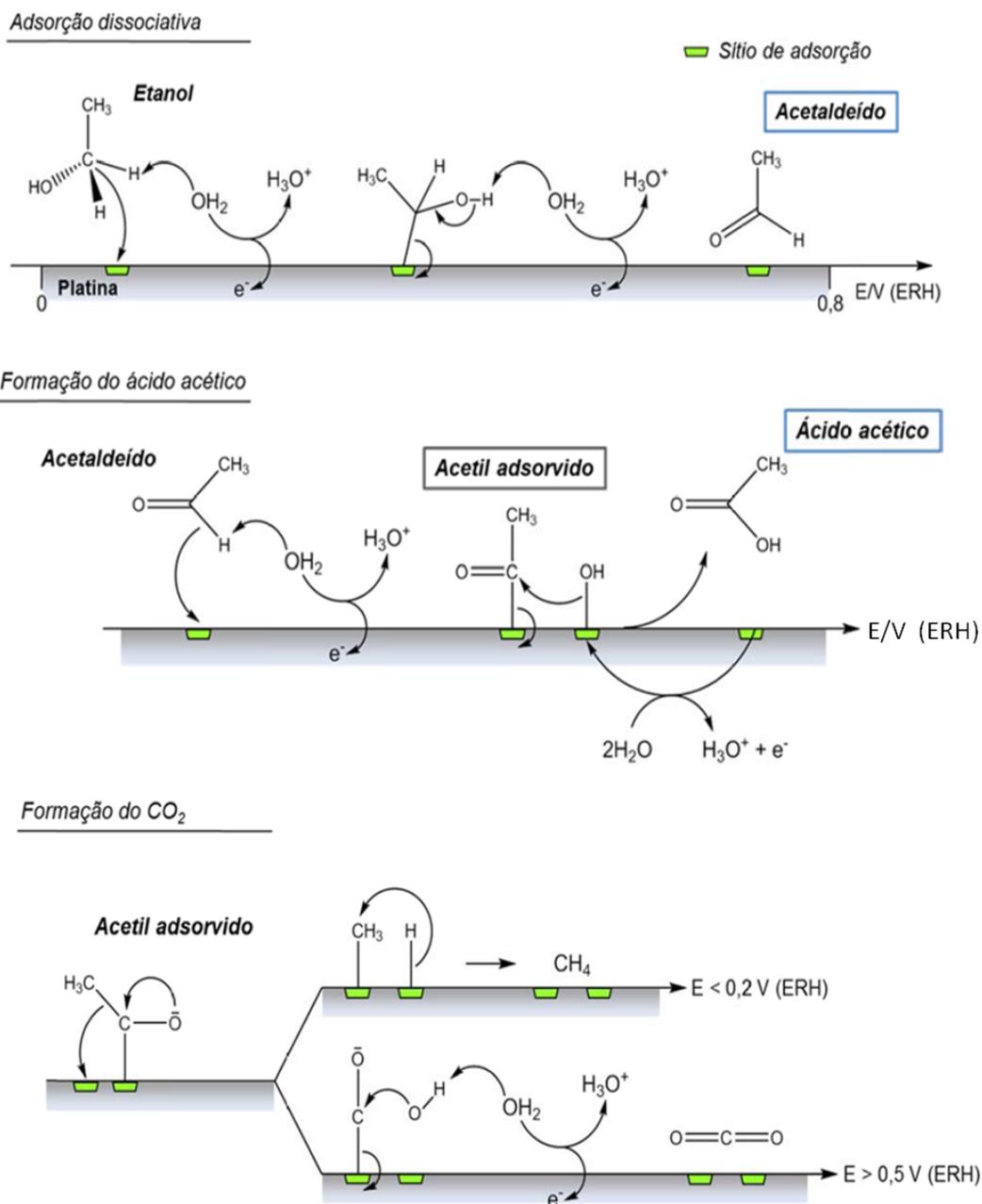


Figura 3 – Mecanismo de reação proposto para a oxidação do etanol sobre Platina em meio ácido [42].

1.3 Catalisadores à base de platina e estanho

Nas últimas décadas a utilização de platina pura para a oxidação de etanol tem sido bastante estudada em eletrocatalise [41,43-45]. Muito de sua utilização pode ser atribuído ao fato desse metal nobre apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos, além de possuir alta capacidade de adsorção de

espécies orgânicas e inorgânicas. Porém, apesar da platina apresentar excelentes propriedades catalíticas, esta não é suficientemente ativa para oxidar o monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO₂) em baixos potenciais, o que acaba provocando uma forte desativação no ânodo devido à presença de algumas espécies adsorvidas (acetaldeído e o próprio monóxido de carbono), que são intermediários de reação para a oxidação do etanol. Essas espécies acabam se adsorvendo e bloqueando a superfície ativa da platina, fazendo com que haja a necessidade de elevados potenciais para a sua remoção. Dessa forma, na tentativa de minimizar tal problema tem se proposto a modificação da superfície catalítica da platina pela adição de um ou mais metais. A presença desses metais aumenta a capacidade de adsorção de espécies oxigenadas pela ativação das moléculas de água. Assim, esses metais melhoram a eficiência no processo de oxidação do etanol, em potenciais mais baixos [30], se comparado à platina pura, através da transferência do oxigênio das espécies oxigenadas que são adsorvidas sobre a superfície catalítica para uma molécula orgânica (produto parcial da oxidação do etanol) adsorvida sobre um sítio ativo da platina, fazendo com que haja a oxidação dessas espécies e posterior liberação da superfície para a oxidação do álcool [26]. O efeito eletrônico é outra propriedade catalítica que pode ser influenciada pela presença de outro metal. Essa teoria defende que o metal M próximo aos átomos de platina influencia a densidade dos estados eletrônicos e leva a um enfraquecimento da ligação da platina com a espécie intermediária, fazendo com que esta se oxide mais facilmente [46-48].

Em processos eletrodicos os principais elementos utilizados como modificadores são aqueles pertencentes ao grupo dos metais da platina, são eles: irídio, ósmio, paládio, ródio e rutênio [36,49-55], tendo em vista esses metais apresentarem propriedades bem características, como a capacidade de assumir um grande número de estados de oxidação e a facilidade de combinação com o oxigênio. No entanto, nos últimos anos vem sendo estudado a utilização de metais menos nobres do que a platina, como por exemplo, o estanho (Sn) [25,28,32,56-60], o qual é objeto de estudo desse trabalho, tendo em vista que adicionado à platina apresenta-se como um promissor candidato para a síntese de catalisadores mais eficientes.

O aumento do desempenho catalítico dos eletrocatalisadores à base de platina pela adição de estanho (Sn) pode ser explicado basicamente através do mecanismo bifuncional, efeito eletrônico e efeito geométrico. Segundo o mecanismo bifuncional a platina atua na adsorção e ativação da molécula de etanol bem como na ativação das ligações C-H e C-C, enquanto o estanho Sn atua adsorvendo espécies oxigenadas pela ativação das moléculas de água, fornecendo assim espécies oxigenadas à superfície do catalisador, o que melhora o efeito catalítico do eletrodo durante a oxidação eletroquímica do álcool, pela transferência do oxigênio presente nessas espécies para uma molécula orgânica adsorvida sobre o sítio vizinho da platina, em potenciais mais baixos do que sobre a platina pura [28,60]. De acordo com o efeito eletrônico, a presença do estanho nas proximidades dos sítios da platina influencia a densidade eletrônica dos seus orbitais d, fazendo com que haja um enfraquecimento da ligação Pt-CO, o que aumenta a tolerância da platina a CO, melhorando assim a atividade do eletrocatalisador para oxidação do álcool. O Sn também possui uma menor afinidade com o CO, dessa forma seus sítios ativos não conseguem adsorvê-lo permanecendo livres para adsorver espécies oxigenadas do tipo OH, ou seja, em catalisadores à base de platina e estanho o monóxido de carbono apresenta-se ligado preferencialmente aos átomos de platina, enquanto as espécies oxigenadas adsorvem nos sítios ativos do Sn [61]. O efeito geométrico também influencia na atividade catalítica dos eletrocatalisadores. Segundo esse efeito, a adição de Sn na rede cristalina da Pt aumenta o seu parâmetro de rede, fazendo com que haja um aumento na distância da ligação Pt-Pt. Isso possibilita uma superfície mais apropriada para a adsorção de etanol, aumentando assim sua interação com a platina e facilitando a quebra da ligação C-C [62,63].

1.4 Trabalhos na literatura

LAMY *et al.* [25] realizaram estudos envolvendo a utilização de eletrocatalisadores à base de platina com a adição de estanho para a oxidação de etanol. Os catalisadores foram preparados a partir de seus precursores coloidais pelo método de Bönnehan [25]. O estudo, conduzido em eletrólito ácido (HClO₄ 0,1 M), evidenciou que em baixos potenciais há um aumento na atividade eletrocatalítica

para a reação de oxidação de etanol (ROE) com a adição deste metal, sendo que a composição ideal de estanho no catalisador está situada na faixa de 10-20% [25]. Nesse intervalo eles observaram que o envenenamento pela adsorção de CO, o qual é originado da quimissorção dissociativa de etanol, é reduzido fortemente, acarretando um aumento significativo na atividade do catalisador [25]. Este fato levou os autores a afirmarem que a oxidação de etanol não conduz à completa formação de produtos do tipo C₂, os quais representam fragmentos do etanol com dois átomos de carbono. Todas essas observações realizadas em experimentos de meia célula foram confirmadas através de testes em uma célula combustível de etanol direto (DEFC) [25].

ZHOU *et al.* [28] desenvolveram estudos com catalisadores de PtSn/C em diferentes razões atômicas para aplicação em célula combustível de etanol direto (DEFC). Os autores observaram diferentes desempenhos para cada um dos catalisadores e em diferentes temperaturas [28]. O catalisador Pt₃Sn/C mostrou melhor performance em 60 °C, enquanto os catalisadores Pt₂Sn₁/C e Pt₃Sn₂/C exibiram desempenhos semelhantes em 75 °C [28]. Além disso, em 90°C Pt₂Sn₁/C foi identificado como sendo o mais apropriado para aplicação na DEFC, devido à sua máxima densidade de energia [28]. Alguns fatores como parâmetros de rede, efeitos ôhmicos e espécies oxigenadas contidas na superfície também influenciaram a atividade catalítica e, conseqüentemente, a performance das DEFCs [28].

DOS ANJOS *et al.* [56] utilizando eletrocatalisadores de Pt-Sn e Pt-Sn-W preparados pelo método de arco elétrico, estudaram a oxidação eletroquímica de etanol. As técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram utilizadas com o intuito de avaliar a atividade catalítica desses materiais. Os intermediários adsorvidos e os produtos de reação foram determinados utilizando a técnica de espectroscopia de reflectância na região do infravermelho. Dentre as espécies identificadas destacam-se acetaldeído, ácido acético e CO [56]. O melhor desempenho frente à oxidação de etanol foi registrado para o eletrodo de Pt-Sn-W [56]. O eletrocatalisador de Pt-Sn por sua vez demonstrou-se mais ativo do que a Pt pura [56].

SIMÕES *et al.* [64] sintetizaram catalisadores de Pt e Sn em diversas composições pelo método de decomposição térmica. O estudo foi desenvolvido

utilizando-se as técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria) e testes em célula combustível de etanol direto [64]. Os produtos e intermediários adsorvidos foram investigados empregando-se a técnica de espectroscopia de reflectância no infravermelho *in situ*. Os resultados experimentais mostraram que PtSn catalisa a reação para a oxidação de etanol formando principalmente acetaldeído e ácido acético [64]. A adsorção de CO também foi observada, o que demonstra que a quebra da ligação C-C na molécula de etanol pode acontecer também durante o processo de oxidação. Essas espécies intermediárias que foram oxidadas a CO₂, foram detectadas por cromatografia e espectroscopia IR. Os testes realizados na DEFC, utilizando MEAs (conjunto membrana eletrodos) de área geométrica 5 cm² e temperatura de 110 °C, mostraram uma densidade de potência de 72 mW cm⁻² [64].

WANG *et al.* [65] estudaram a atividade eletrocatalítica de catalisadores comerciais de Pt, PtRu e Pt₃Sn suportados em carbono Vulcan para a oxidação de etanol, utilizando a voltametria cíclica combinada a espectroscopia de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS). Nesse trabalho, os principais produtos formados (CO₂, acetaldeído e ácido acético) foram determinados quantitativamente pelo cálculo de eficiência de corrente e rendimentos de produtos formados [65]. Os autores mostraram ainda que a adição de Ru ou Sn reduz o potencial para o início da oxidação de etanol, e em particular leva a um ligeiro aumento na atividade total para o material Pt₃Sn/Vulcan. No entanto, isso não melhora a seletividade para a completa oxidação de CO₂, que é de cerca de 1% para todos os catalisadores. A incompleta oxidação de etanol para acetaldeído e ácido acético prevalece nos três catalisadores [65]. Os resultados demonstram que o desempenho dos catalisadores é limitado pela sua capacidade de quebra da ligação C-C, em vez de sua atividade para a oxidação de intermediários adsorvidos como as espécies CO_{ad} ou CH_{x,ad} [65].

WANG *et al.* [66] desenvolveram um estudo com catalisadores de Pt/C (40 wt%), PtRu/C (45 wt%) e Pt₃Sn/C (24 wt%) para a reação de oxidação de etanol. Os experimentos foram conduzidos através de análises eletroquímicas, espectroscopia de infravermelho *in situ* e espectroscopia de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS). Baseando-se nos resultados obtidos pode-se observar que a adição de Sn ou Ru, embora tenha aumentado a atividade total para a oxidação de etanol, não promoveu a quebra da ligação C-C [66]. Os experimentos

mostraram também que a adsorção dissociativa de etanol para a formação de CO_2 é mais fácil em Pt/C do que em PtRu/C e PtSn/C, dentro da faixa de potencial de interesse tecnológico ($< 0,6 \text{ V}$) [66]. As análises de DEMS evidenciaram que em todos os catalisadores o acetaldeído e o ácido acético são os produtos dominantes da reação, enquanto que a formação de CO_2 contribui com menos de 2% da corrente total [66]. A maior densidade de corrente para a oxidação de etanol do catalisador Pt₃Sn/C, em baixos potenciais, é devido ao maior rendimento para formação de produtos do tipo C₂, no entanto isso não é evidenciado para a completa oxidação de etanol a CO_2 .

JIANG *et al.* [67] realizaram estudos com catalisadores de Pt:Sn e Pt/SnO_x/C para a reação de oxidação de etanol. Em seu trabalho, os catalisadores foram sintetizados utilizando o método de poliol modificado em diversas razões atômicas (5:5, 6:4, 7:3 e 8:2) e suas propriedades estruturais foram caracterizadas através da difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). As propriedades eletroquímicas foram caracterizadas por meio da voltametria base e do *stripping de CO* em eletrólito suporte (H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹), e pela reação de oxidação de etanol. A atividade dos materiais Pt/SnO_x/C diminui com o aumento da quantidade de estanho em temperatura ambiente, mas aumenta em torno de 80°C. As análises de DEMS realizadas para todos os catalisadores de Pt/SnO_x/C evidenciaram que o ácido acético e acetaldeído representam os produtos dominantes para a reação de oxidação de etanol, e a formação de CO_2 contribui de 1 a 3% para ambas as reações potencioestáticas e potenciodinâmicas [67]. No entanto, com o aumento do potencial ocorre uma diminuição na formação de acetaldeído e um ganho no rendimento para a produção de ácido acético [67]. O aumento na eficiência dos catalisadores de Pt/SnO_x/C em relação às ligas de PtSn_x/C é atribuído a grande quantidade de Pt para a desidrogenação do etanol e clivagem da ligação C-C e a geração de espécies OH pelo óxido de estanho.

JIANG *et al.* [68] estudaram a composição química e estrutural de eletrocatalisadores de Pt-Sn para a oxidação de etanol. Os materiais foram sintetizados pelo método poliol modificado com uma razão nominal de 3:1 e caracterizados fisicamente por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de raios X. De acordo com os resultados de DRX, os

parâmetros de rede da Pt na liga de PtSn aumentam devido à penetração de átomos de Sn dentro da rede cristalina da Pt, já em nanopartículas de PtSnO_x esse parâmetro é constante apresentando apenas uma pequena mudança. As voltametrias cíclicas em ácido sulfúrico mostraram que a região de adsorção-desadsorção de hidrogênio (área de hidrogênio) foi menor na superfície do catalisador de PtSn/C se comparado ao eletrocatalisador PtSnO_x/C . Os materiais de PtSnO_x/C , levando em consideração os resultados de cronoamperometria e análises de DEFC, mostraram maior atividade catalítica para a oxidação de etanol do que as ligas de PtSn/C [68]. Os autores justificam isso com base no fato do PtSnO_x/C não alterar o parâmetro de rede da platina, o que favorece a adsorção de etanol. Dessa forma, o SnO_2 poderia oferecer espécies oxigenadas à Pt removendo assim resíduos etanoicos como CO de seus sítios ativos livres.

1.5 Técnicas Eletroquímicas

A voltametria cíclica é uma técnica de polarização potenciodinâmica muito utilizada em eletroquímica. O seu princípio básico consiste em variar linearmente o potencial do eletrodo de trabalho em uma determinada faixa de potencial (sentido positivo e negativo) à velocidade de varredura constante [69], obtendo-se assim o voltamograma cíclico, que é uma curva de potencial em função da corrente que permite verificar a adsorção de espécies eletroativas, a presença de reações de transferência de elétrons, bem como o processo de reações reversíveis na superfície do eletrodo [70,71].

A cronoamperometria é outra técnica muito difundida em eletroquímica. Sua utilização tem como objetivo avaliar a estabilidade dos valores de corrente de um dado eletrodo em função do tempo, seu princípio consiste basicamente em realizar um salto de potencial no eletrodo, a partir de um potencial onde não esteja ocorrendo circulação de corrente no sistema, passando imediatamente para um potencial em que se deseja observar as reações [69].

1.6 Stripping de CO

A oxidação eletroquímica de uma monocamada de CO adsorvido na superfície do eletrodo durante uma voltametria de varredura linear é denominada de “*stripping de CO*”, esta técnica permite determinar em quais potenciais inicia-se a oxidação de CO_{ads} , e também estimar a área ativa do material [70,72] (Figura 4).

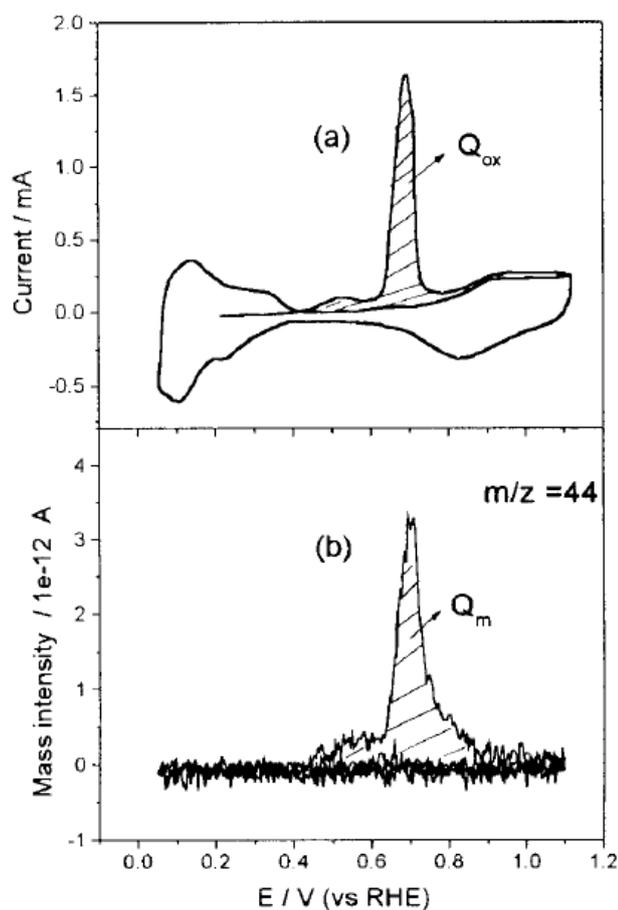


Figura 4 – Determinação dos fatores de normalização. (a) Voltamograma cíclico da oxidação de CO sob eletrodo de platina porosa (eletrodo de DEMS) em 10 mV s^{-1} , mostrando a carga Q_{ox} obtida após a oxidação de uma monocamada saturada com CO, (b) Voltamograma cíclico de sinais de massas online da oxidação de CO como na figura (a). O sinal integrado Q_m servindo como fator de normalização [70,72].

1.7 Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on line* (DEMS)

A Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on line* (DEMS) é uma técnica que vem sendo muito utilizada na identificação de produtos voláteis e gasosos de reações eletroquímicas [37,39,41,73-77]. Esta técnica permite, de forma simultânea, a obtenção dos produtos voláteis da oxidação, bem como a sua diferenciação utilizando-se de moléculas marcadas, permitindo ainda a elucidação do mecanismo de reação através da identificação dos intermediários formados.

Os fragmentos de moléculas provenientes dos produtos voláteis são detectados através da razão entre massa (m) e carga (z), que são produzidas nestas espécies pelo espectrômetro de massas. Pode-se descrever essa razão como m/z , e a partir desta é possível determinar as moléculas resultantes da oxidação e redução em diferentes materiais eletródicos.

O sistema de DEMS é constituído basicamente de uma célula eletroquímica acoplada a um sistema formado por um espectrômetro de massas, pré-câmara de vácuo, bombas turbomoleculares, válvulas, câmara principal (na qual está localizado o analisador quadrupolar), unidade eletrônica de controle e computador. Esse acoplamento é feito através de um eletrodo de membrana porosa de PTFE (politetrafluoretileno) que funciona como interface entre a célula eletroquímica e todo o equipamento. As espécies voláteis geradas pelas reações migram através dos poros de uma membrana hidrofóbica para a câmara de vácuo e são detectadas pelo espectrômetro de massas, gerando dessa maneira os chamados MSCV (voltamogramas cíclicos de massa), que são os sinais de intensidade de massa registrados simultaneamente com o voltamograma cíclico [73].

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Estudar a reação da oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), sobre eletrocatalisadores à base de platina-óxido de estanho e Pt/C E-TEK, utilizando técnicas eletroquímicas e espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS).

2.2 Específicos

- Comparar a atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores à base de platina-óxido de estanho, pelos métodos de impregnação/decomposição térmica com e sem redução química via borohidreto de sódio, e caracterizá-los por EDX e DRX;
- Descobrir qual a influência do teor de SnO_2 (em catalisadores de Pt) nas vias da oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, através da identificação dos seus produtos de reação utilizando a espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS).

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Limpeza do material

Os materiais de vidro utilizados foram previamente lavados com detergente líquido neutro, imersos em solução alcalina de permanganato de potássio por 24 horas, e solução de água oxigenada a 5% acidificada com ácido sulfúrico, por 30 minutos. Por fim foram fervidos e lavados com água purificada em um sistema Milli-Q Academic da Millipore ($18,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.2 Reagentes e soluções

As soluções utilizadas foram preparadas com reagentes Merck, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar de grau analítico, água destilada e purificada. Foram utilizadas a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, as soluções de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) $0,01$; $0,1$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como soluções de trabalho, e como fonte de metais os sais precursores de cloreto de platina (PtCl_2), cloreto de estanho (SnCl_2) e o ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para a síntese dos materiais (Tabela 2).

Tabela 2 – Informações sobre os reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula do reagente	Procedência
Cloreto de Platina	PtCl_2	Alfa Aesar
Ácido hexacloroplatínico	$\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Cloreto de Estanho	SnCl_2	Merck
Citrato de Sódio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Borohidreto de Sódio	NaBH_4	Sigma-Aldrich
Carbono Vulcan XC-72R	-	Cabot
Nafion®	-	Sigma-Aldrich
Álcool Isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Merck
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Merck
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck

3.3 Materiais e equipamentos utilizados

Para a realização das análises eletroquímicas e espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS), foi utilizada uma única célula contendo entrada para os eletrodos de trabalho, auxiliar, referência, entrada de gás e controlador de temperatura, conforme ilustrado na Figura 5.

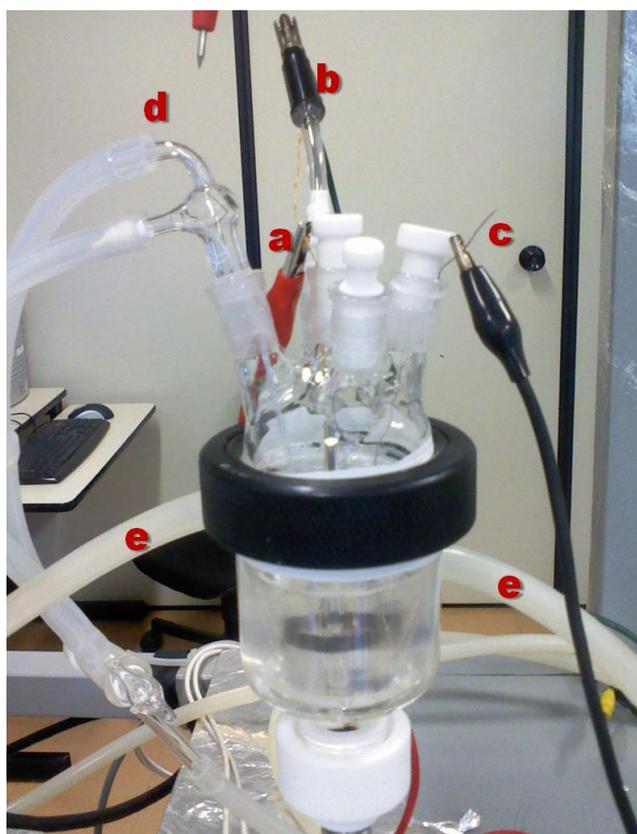


Figura 5 - Célula utilizada nas análises eletroquímicas e espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS). a) eletrodo de trabalho, b) eletrodo de referência, c) eletrodo auxiliar, d) entrada de gás, e) controlador de temperatura.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e *stripping de CO*, foram realizadas com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB (PGSTAT30) acoplado em um computador, em temperatura controlada de 25 °C.

3.4 - Método de impregnação/decomposição térmica com redução química via borohidreto de sódio (DTB)

3.4.1 - Síntese do óxido de estanho (SnO₂/C)

Os eletrocatalisadores foram preparados, em condição ambiente, por óxidos de estanho, suportados em carbono Vulcan XC-72R pelo método de impregnação [78-80], com uma porcentagem de 20% em massa do metal em carbono. O sal precursor de estanho (cloreto de estanho - SnCl₂) foi solubilizado em uma suspensão aquosa de carbono Vulcan, a qual foi mantida previamente em ultrassom por 20 minutos, e em seguida levada ao aquecimento em banho maria sob agitação magnética até a completa evaporação da água. Após a impregnação do sal precursor em carbono, o material foi submetido à decomposição térmica na temperatura de 300 °C em atmosfera oxidante (ar) por um período de 3 horas, de modo a formar óxido de estanho suportado em carbono (SnO₂/C).

3.4.2 Preparação dos eletrocatalisadores de Pt/SnO₂/C, Pt₂/SnO₂/C e Pt₃/SnO₂/C

Os catalisadores Pt/SnO₂/C, Pt₂/SnO₂/C e Pt₃/SnO₂/C foram sintetizados pelo método de redução química do sal precursor PtCl₂, na presença de citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) utilizando borohidreto de sódio (NaBH₄) em pH alcalino [78,81]. Nesta síntese o sal precursor de platina (PtCl₂) foi dissolvido em uma solução aquosa (1,6 L) de citrato de sódio (0,2 g) previamente preparada. O citrato tem a função de agente estabilizante, ou seja, de controlar o crescimento das nanopartículas. Em seguida uma solução alcalina (50 mL) de borohidreto de sódio (0,06 g) foi adicionada rapidamente, levando assim à redução da platina em solução. Logo após foi acrescentada uma suspensão (200 mL) em isopropanol/água do óxido de estanho sintetizado (item 3.4.1), contendo 100 mg de SnO₂/C, previamente preparada em ultrassom por 20 minutos, para o ancoramento da platina durante um período de 48 horas. Por fim, o material foi filtrado a vácuo e levado para a estufa a 80 °C por 24 horas. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente (~25 °C).

3.5 - Método de impregnação/decomposição térmica (DT)

3.5.1 – Preparação dos eletrocatalisadores $PtSnO_2/C$, Pt_2SnO_2/C e Pt_3SnO_2/C

Os eletrocatalisadores $PtSnO_2/C$, Pt_2SnO_2/C e Pt_3SnO_2/C foram preparados nas mesmas condições do item 3.4.1 sendo que neste caso os materiais à base de platina e estanho foram sintetizados juntos somente por impregnação/decomposição térmica [64], em atmosfera oxidante (ar) por um período de 3 horas à 300°C, de modo a formar platina-óxido de estanho suportado em carbono, considerando as proporções atômicas dos elementos. Nesta síntese o precursor metálico utilizado para a Pt foi o ácido hexacloroplatínico ($H_2PtCl_6.6H_2O$).

O material de Pt/C utilizado como padrão nas análises foi adquirido da E-TEK Inc, e possui uma razão de 20% em massa de platina em carbono.

3.6 Medidas Eletroquímicas

As análises de voltametria cíclica foram realizadas em meio ácido, eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , na presença e ausência de etanol 0,01; 0,1 e 0,5 mol L^{-1} , após previa deaeração com argônio (White Martins, grau analítico) durante 15 minutos, e submetidas a varreduras de potencial no intervalo de 0,1 a 1,0 V para os materiais contendo óxido de estanho e de 0,1 a 1,2 V para Pt/C E-TEK, a uma velocidade de varredura de 0,01 $V s^{-1}$.

Os experimentos de cronoamperometria foram desenvolvidos nas mesmas condições acima citadas, porém nos potenciais de 0,5; 0,6 e 0,8 V. As análises foram executadas em um intervalo de 600 segundos, para cada potencial, tempo suficiente para a estabilização da corrente faradáica.

As análises de *stripping de CO* também foram desenvolvidas em uma célula eletroquímica de DEMS contendo entrada para os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência – ERH, em temperatura ambiente de 25 °C. Esses experimentos foram desenvolvidos em um sistema totalmente vedado, com exaustor ligado em uma sala com constante passagem de ar. Neste experimento, o potencial do eletrodo foi de 0,15

V sob um fluxo de CO por cerca de 15 minutos em solução do eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida o fluxo de CO foi interrompido sendo substituído por um fluxo de argônio por um período de 15 minutos, no intuito de remover todo o gás dissolvido em solução. Após esta etapa foi realizado, a voltametria cíclica, a qual permite a estimativa da área correspondente à adsorção de CO na superfície do eletrodo.

As cargas obtidas para o *stripping de CO* foram então utilizados para normalizar a área ativa dos catalisadores, e os cálculos são ilustrados nas equações abaixo:

$$Q_{\text{co}} = \text{CO}_m / V \quad (1)$$

- Q_{co} = Carga de CO adsorvido na superfície do electrocatalisador, considerando que o CO encontra-se predominantemente adsorvido na forma linear, ou seja, cada sitio ativo de platina corresponde a uma molécula de CO adsorvido (A s^{-1} ou C);
- CO_m = Carga de uma monocamada de CO (mA.V);
- V = Velocidade de varredura ($0,01 \text{ V s}^{-1}$).

$$A = Q_{\text{co}} / 420.10^{-6} \quad (2)$$

- A = Área dos catalisadores em cm^2 ;
- $420.10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ = Valor da carga correspondente aos $2e^-$ envolvidos na reação de CO a CO_2 [72].

3.7 Métodos de caracterização física

3.7.1 Energia dispersiva de raios X (EDX)

As composições atômicas dos catalisadores foram determinadas utilizando-se a técnica de EDX (Energia dispersiva de raios X), a qual permite

determinar de forma semiquantitativa as proporções atômicas médias de platina-óxido de estanho que foram preparadas pelos métodos de impregnação/decomposição térmica com redução química via borohidreto de sódio (DTB) e impregnação/decomposição térmica (DT).

3.7.2 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada com o intuito de obter informações em relação ao tamanho médio dos cristalitos e os parâmetros de rede α . As análises de difratometria foram realizadas em um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, (radiação K_{α} do Cu). Para o cálculo dos parâmetros de rede empregou-se o método dos mínimos quadrados [82]. Os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados utilizando-se a equação de Scherrer (equação 1) [83].

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \phi} \quad (3)$$

- d = diâmetro médio das partículas em Å (angstroms);
- λ = comprimento de onda da radiação utilizada, nesse caso do Cu K_{α} , $\lambda = 1,54056$ Å;
- k = constante dependente da forma dos cristalitos que assume valor igual a 0,9, admitindo-se cristalitos esféricos;
- β = largura do pico de difração à meia altura em radianos;
- ϕ = ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado.

3.8 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS)

Os eletrodos de trabalho para as análises de DEMS foram preparados pela deposição de ouro (Au) por pulverização (*Sputter deposition*) sobre uma

membrana de *Teflon* (*Gore-Tex*®, PTFE – diâmetro de poro de 0,02 µm e espessura de 50 µm) com espessura de 50 nm. Eles foram fabricados na forma de camada fina através da deposição física das nanopartículas sobre o sputtering de Au na membrana de *Teflon*, sendo que no preparo das camadas foram adicionados 180 µL de uma suspensão aquosa contendo o material catalítico (2 mg mL⁻¹ de catalisador) mais 25 µL de Nafion (5%, Sigma-Aldrich) para a aderência da camada catalítica. Em seguida os produtos voláteis gerados da oxidação eletroquímica do etanol foram monitorados por DEMS. Para esse estudo, decidiu-se monitorar os sinais de massa/carga (m/z) 44 e 22, correspondente ao CO₂ ionizado [CO₂⁺] e duplamente ionizado [CO₂²⁺], bem como acetaldeído, cujas razões são m/z 29 e 44, correspondentes ao [CHO⁺] e [CH₃CHO⁺], respectivamente. A formação de ácido acético não pôde ser detectada diretamente, porque esta espécie apresenta baixa volatilidade e permeação na membrana de *Teflon*, no entanto o ácido acético pôde ser monitorado indiretamente por meio do fragmento [CH₃COOH₂⁺] pelo sinal m/z = 61, proveniente do éster acetato de etila. O sinal de massa m/z = 44 pode ser atribuído tanto ao CO₂ ionizado [CO₂⁺] quanto à espécie [CH₃CHO⁺], por esse motivo a formação de CO₂ e acetaldeído foi seletivamente monitorada pelos sinais de m/z 22 e 29, correspondentes a [CO₂²⁺] e [CHO⁺], respectivamente [67].

O equipamento de DEMS utilizado é mostrado na Figura 6. Nesse sistema a célula eletroquímica é acoplada ao equipamento **(1)**. Utiliza-se um eletrodo de membrana porosa de *Teflon* (*Gore-Tex*®) como interface entre o vácuo e a célula eletroquímica. As substâncias produzidas na interface pela oxidação do álcool entram em uma pré-câmara **(2)**. Nesse compartimento a maioria dos gases gerados, principalmente moléculas de água, e que não são de interesse para o estudo são eliminados, e uma pequena quantidade entra na câmara principal, na qual está localizado o analisador de massas quadrupolar QMA 200 *Pfeiffer*, com detector do tipo copo de *Faraday* e uma multiplicadora de elétrons **(4)**. Ambas as câmaras são evacuadas por duas bombas *drag* turbo moleculares (60.000 rpm, *Pfeiffer*) **(3)** e **(5)**, que mantêm uma diferença de pressão de 100 vezes entre as duas câmaras (pré-câmara, $5,5 \times 10^{-5}$ mbar, e câmara principal, $7,2 \times 10^{-7}$ mbar). As válvulas **(6)** permitem a passagem do fluxo de massa para as câmaras **(2)** e **(4)**. O controle do quadrupolo e o sinal gerado são processados pela unidade eletrônica **(7)**, a qual está interligada ao computador **(8)**, e em seguida os dados são

processados através da identificação dos produtos de reação a partir dos voltamogramas cíclicos de massa (MSCVs). Esses, por sua vez, são gerados a partir da corrente dos íons para várias razões de m/z registrado como uma função do potencial de eletrodo.

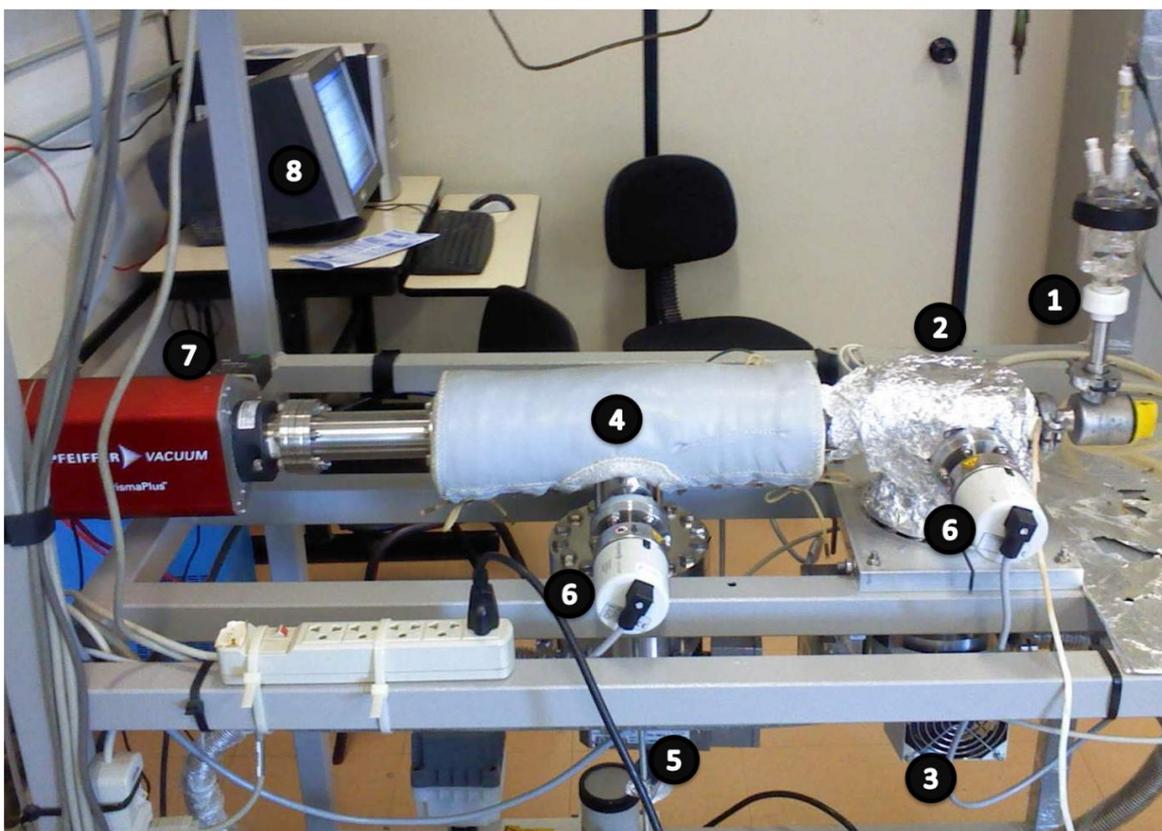


Figura 6 - Equipamento de DEMS utilizado nas análises. 1) entrada para célula eletroquímica, 2) pré-câmara de vácuo, 3) bomba turbomolecular da pré-câmara de vácuo 4) câmara principal com analisador quadrupolar, 5) bomba turbomolecular da câmara principal 6) válvulas, 7) unidade eletrônica de controle e 8) computador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS

4.1 Estudo comparativo dos eletrocatalisadores

4.1.1 Caracterização física

A Tabela 3 apresenta os resultados de EDX para os eletrocatalisadores sintetizados pelos dois métodos em estudo. Os resultados mostram que o método DTB não foi tão eficaz para o ancoramento de platina sobre o suporte SnO₂/C, tendo em vista que os eletrocatalisadores Pt/SnO₂/C, Pt₂/SnO₂/C e Pt₃/SnO₂/C apresentaram uma razão atômica experimental semelhantes, em torno de 50% para os três materiais, mesmo com o aumento da razão atômica teórica de Pt. Dessa forma, devido essa composição experimental os eletrocatalisadores passam a ser representados por Pt/SnO₂/C (1), Pt/SnO₂/C (2) e Pt/SnO₂/C (3), correspondendo respectivamente a Pt/SnO₂/C, Pt₂/SnO₂/C e Pt₃/SnO₂/C. Por outro lado, o método DT mostrou-se bastante eficiente no que diz respeito à composição atômica experimental dos catalisadores preparados, já que conseguiu fornecer porcentagens próximas da composição teórica.

Tabela 3 – Razões atômicas dos eletrocatalisadores

	Método DTB		Método DT		
	Razão atômica (%)		Razão atômica (%)		
	<i>Pt</i>	<i>Sn</i>	<i>Pt</i>	<i>Sn</i>	
Pt/SnO₂/C	44	56	PtSnO₂/C	44	56
Pt₂/SnO₂/C	51	49	Pt₂SnO₂/C	65	35
Pt₃/SnO₂/C	49	51	Pt₃SnO₂/C	76	24

A Figura 7 apresenta os perfis de intensidade de difração de raios X obtidos para os materiais Pt/SnO₂/C (1), Pt/SnO₂/C (2) e Pt/SnO₂/C (3), sintetizados pelo método DTB, comparados com o perfil de Pt/C E-TEK. As posições e intensidade relativa dos picos de difração indicam que todos os materiais apresentam estrutura cúbica de face centrada (cfc), o que era de se esperar já que

são catalisadores à base de Pt [64,66-68]. Os picos mais intensos, em 39° , 46° e 67° , correspondem à reflexão das faces (111), (200) e (220) dos cristalitos, respectivamente. Além das reflexões principais referentes a essa estrutura, pode-se observar as reflexões em 34° e 52° , que correspondem aos planos (101) e (211) do SnO_2 , respectivamente, indicando que o Sn encontra-se na forma de óxido. A reflexão em torno de 25° corresponde ao suporte de carbono [64,66-68]. As formas dos picos dos difratogramas de raios X apresentam larguras diferentes, indicando que o tamanho médio dos cristalitos é diferente para os vários materiais, o que é mostrado na Tabela 4. O aumento no tamanho médio dos cristalitos para os materiais à base de óxido de estanho está relacionado à alta temperatura usada para a oxidação dos seus íons ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) em atmosfera oxidante (ar), o que induz ao crescimento de aglomerados metálicos [64]. Isso por sua vez gera diferentes valores de áreas superficiais entre os materiais, conduzindo a diferentes atividades catalíticas.

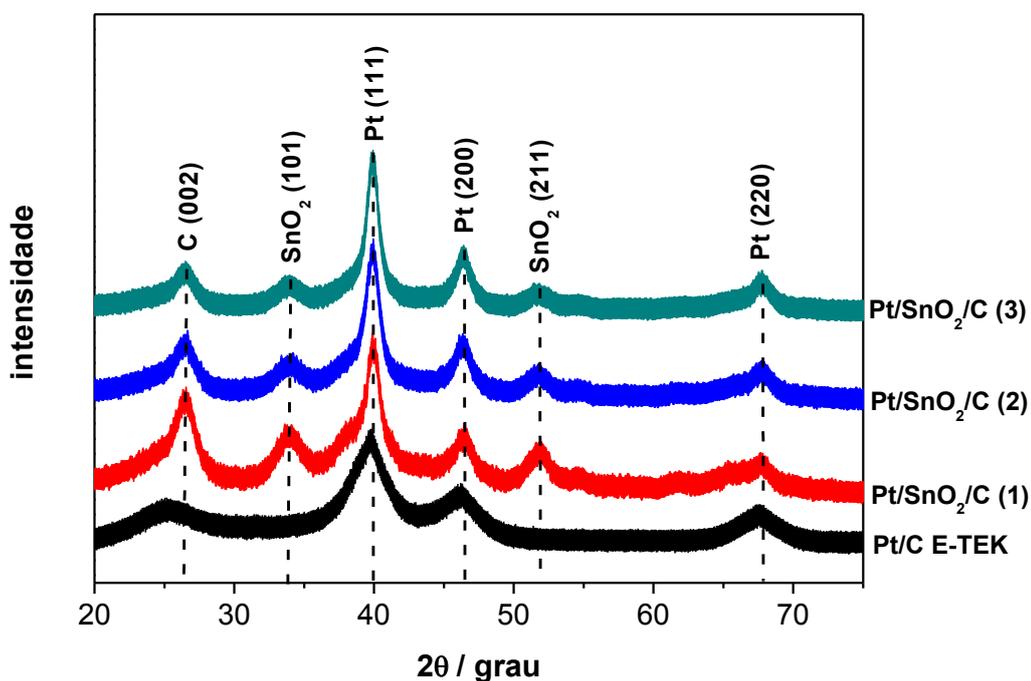


Figura 7 – Difratogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ (1), $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ (2) e $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ (3) e Pt/C E-TEK.

Com o intuito de estimar o parâmetro de rede foi escolhida para a realização dos cálculos a face Pt (111), tendo em vista que esse plano é capaz de fornecer com maior proximidade o diâmetro esférico de partícula, devido apresentar

maior intensidade. É importante destacar que é comum a literatura escolher a face da Pt (220) [64], tendo em vista esta sofrer menos influência dos demais picos, principalmente o suporte de carbono C(002), porém ela fornece com menor precisão do que a face Pt (111) o diâmetro esférico de partícula, devido apresentar menor intensidade. Desse modo, para determinar a largura à meia altura do pico de difração dos eletrocatalisadores, realizou-se um ajuste no pico (111) utilizando-se a função *Pseudo-Voigt 2*. Assim, diante dos resultados obtidos pode-se observar que a inserção de estanho na platina causa uma pequena diminuição no seu parâmetro de rede, fato relacionado ao efeito geométrico, indicando que parte do estanho encontra-se incorporado à rede da Pt, o que causa uma ligeira contração na sua rede cristalina. Nota-se ainda um aumento no tamanho do cristalito, fato que está relacionado principalmente à alta temperatura utilizada na síntese desses materiais.

Tabela 4 - Parâmetro de rede e tamanho do cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, Pt/SnO₂/C (1), Pt/SnO₂/C (2) e Pt₃/SnO₂/C (3).

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristalito (nm)
Pt/C E-TEK	0,39205	2,81
Pt/SnO₂/C (1)	0,39143	5,69
Pt/SnO₂/C (2)	0,39105	7,49
Pt/SnO₂/C (3)	0,39086	8,37

A Figura 8, por sua vez, mostra os difratogramas obtidos para PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, sintetizados pelo método DT, comparados com Pt/C E-TEK. As posições e intensidade relativa dos picos de difração indicam que os materiais Pt/C E-TEK e PtSnO₂/C, apresentam estrutura cúbica de face centrada (cfc) [64,66-68]. O mesmo não pôde ser observado para Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C. Os picos de maior intensidade em 39°, 46° e 67°, que correspondem à reflexão das faces (111), (200) e (220) dos cristalitos, respectivamente, podem ser bem visualizados para os materiais Pt/C E-TEK e PtSnO₂/C. Esse fato está relacionado à presença, principalmente, de cloretos de platina nos materiais Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, os quais não foram totalmente reduzidos na síntese. Assim as principais reflexões são suprimidas, apresentando picos deformados, fato que impossibilita o cálculo do

parâmetro de rede e tamanho médio do cristalito para esses catalisadores. Os picos em 34° e 52° , referentes aos planos (101) e (211) do SnO_2 , são mostrados apenas para o material PtSnO_2/C , apresentado-se distorcidos para $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Além destes picos, aparece ainda outro em 25° , atribuído ao suporte de carbono [64,66-68].

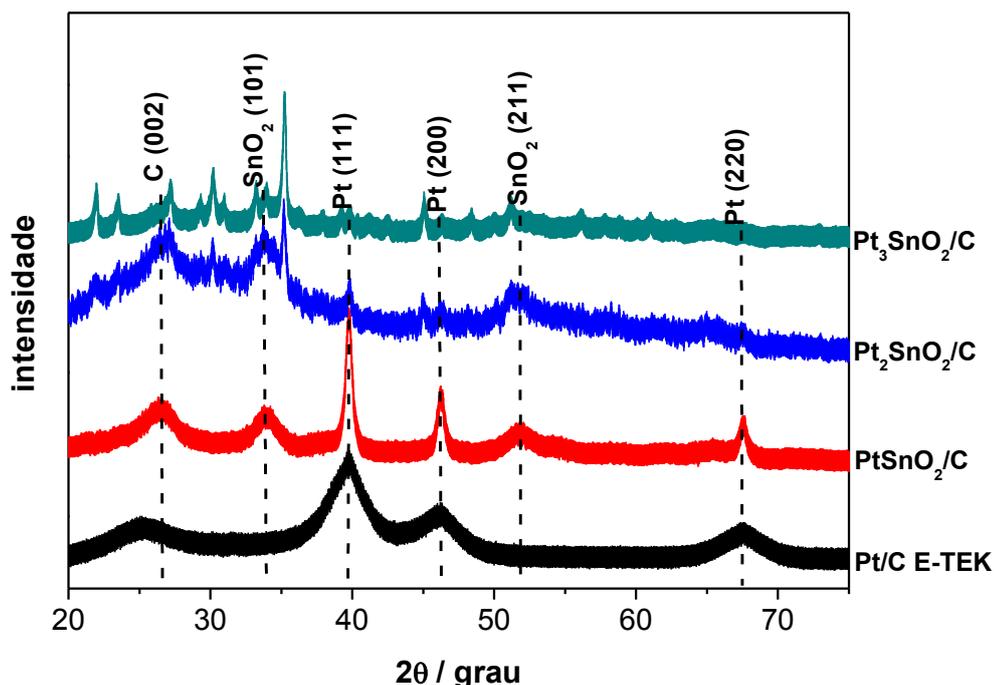


Figura 8 - Difratogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$ e Pt/C E-TEK.

É interessante observar ainda que o pico (111) para PtSnO_2/C é mais estreito e maior quando comparado com Pt/C E-TEK, indicando menor parâmetro de rede e maior tamanho médio do cristalito, fato que é justificado tendo como base os valores da Tabela 5. Esse aumento do tamanho médio dos cristalitos para PtSnO_2/C , está relacionado à alta temperatura (300°C) usada para a oxidação dos íons de estanho ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) e redução dos íons de platina ($\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^0$) em atmosfera oxidante (ar), o que acaba promovendo a formação de aglomerados metálicos [64], conforme já discutido.

O cálculo do parâmetro de rede foi realizado somente para os materiais Pt/C E-TEK e PtSnO_2/C , da mesma forma como descrito para o outro método. Assim, diante dos resultados da Tabela 5, pode-se observar uma pequena

diminuição no parâmetro de rede com a inserção de estanho na platina, fato que também está relacionado ao efeito geométrico, indicando que parte do estanho preparado por esse método de síntese encontra-se incorporado a Pt, causando, assim como nos materiais preparados pelo método de redução química via boroidreto de sódio, uma ligeira contração na sua rede cristalina.

Tabela 5 - Parâmetro de rede e tamanho do cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C.

Eletrocatalisador	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho do cristalito (nm)
Pt/C E-TEK	0,39205	2,81
PtSnO₂/C	0,39180	13,38
Pt₂SnO₂/C	-	-
Pt₃SnO₂/C	-	-

4.1.2 – Caracterização eletroquímica

Os comportamentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores preparados pelos dois métodos de síntese comparados com Pt/C E-TEK, foram analisados por voltametria cíclica em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). A partir da Figura 9 é possível observar de forma definida 3 regiões bem características em materiais à base de platina. A primeira delas é a região de adsorção-dessorção de hidrogênio (área de hidrogênio) que está compreendida no intervalo de 0,1 a 0,4 V. Na faixa de potencial de 0,4 a 0,8 V pode-se perceber a região da dupla camada elétrica, na qual ocorrem os processos capacitivos, ou seja, onde não há transferência de carga e o catalisador apresenta-se polarizado. A região de formação e redução de óxidos está compreendida em dois intervalos, o primeiro situado entre 0,8 a 1,0 V que corresponde aos materiais de platina-óxido de estanho, e o segundo que se encontra na faixa de 0,8 a 1,2 é atribuído à Pt/C E-TEK.

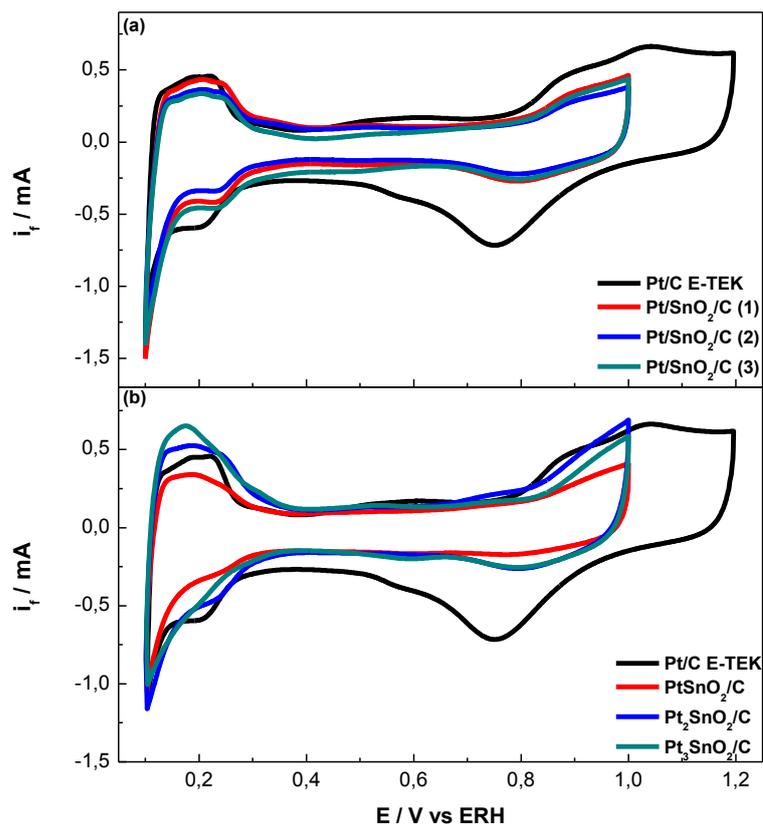


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores sintetizados pelos métodos de: (a) DTB e (b) DT, comparados a Pt/C E-TEK, em eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), saturadas com argônio (15 minutos) a uma velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Diante desses resultados é possível observar uma diferença nas regiões de adsorção-dessorção de hidrogênio e de formação e redução de óxidos entre os eletrocatalisadores, isso por que aqueles preparados pelo método DTB (Figura 9a) apresentaram áreas bem próximas entre si, tendo em vista as porcentagens atômicas experimentais de Pt serem praticamente iguais a de Sn. Por outro lado, os eletrocatalisadores sintetizados pelo método DT (Figura 9b) apresentaram regiões distintas, o que é justificado pelo aumento da razão atômica de Pt. As correntes na região da dupla camada elétrica são maiores para os catalisadores sintetizados pelo método DT (Figura 9b), quando comparado aos materiais preparados pelo método DTB (Figura 9a). Esse fato pode ser relacionado principalmente ao maior número de espécies oxigenadas nos eletrocatalisadores preparados pelo método DT [67].

As Figuras 10a e 10c mostram as correntes faradáicas para a oxidação de CO adsorvido (*stripping de CO*), e as Figuras 10b e 10d mostram as correntes iônicas correspondentes à detecção do íon CO_2^+ ($m/z = 44$) no espectrômetro de massas, para os eletrocatalisadores sintetizados pelos dois métodos, comparados com Pt/C E-TEK.

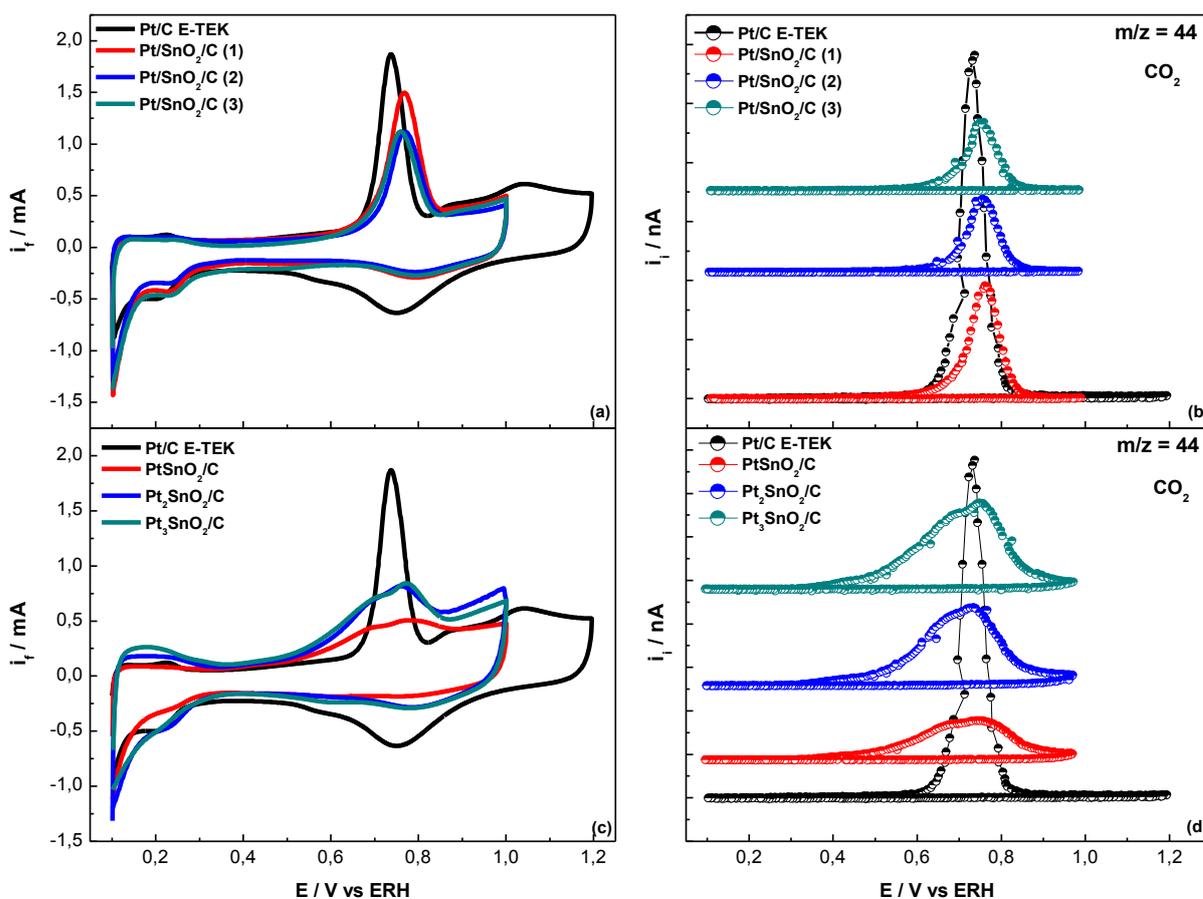


Figura 10 - Stripping de CO para diferentes eletrocatalisadores: (a), (c) correntes faradáicas e (b), (d) correntes iônicas do sinal de CO_2^+ ($m/z = 44$).

De acordo com os resultados, pode-se perceber que os materiais sintetizados pelo método DTB (Figuras 10a e 10b), apresentam o potencial de início para oxidação de CO semelhantes à Pt/C E-TEK (em torno de 0,65 V). Os sinais iônicos para a formação de CO_2 ($m/z = 44$) medidos por DEMS estão de acordo com os perfis de corrente faradáica, e confirmam o potencial de início para a oxidação de CO, porém apresentam resultados mais confiáveis já que os sinais iônicos estão

livres de fenômenos da dupla camada elétrica. Um fato interessante a ser notado é que esses materiais apresentam potenciais para a oxidação de CO semelhantes à Pt/C E-TEK, atingindo um pico em 0,76 V, fato que é atribuído a forte adsorção de CO sobre Pt [67], fazendo com que a oxidação de CO a CO₂ ocorra em potenciais maiores. Desse modo, pode-se inferir que Pt pode encontrar-se ancorada também sobre carbono, gerando uma certa distância entre este metal e o estanho, ou seja, o Sn não teria nenhuma influência (mecanismo bifuncional e efeito eletrônico) na adsorção de CO sobre Pt.

Por outro lado, os eletrocatalisadores sintetizados somente pelo método DT (Figuras 10c e 10d) apresentam uma área mais extensa para o *stripping de CO*, bem como um início para a oxidação de CO a CO₂ em potenciais menores (0,5 V), fato que está relacionado a dois picos, o maior em 0,76 V, atribuído à oxidação de CO sobre Pt, e o menor entre 0,5 a 0,7 V que corresponde à oxidação de CO sobre Pt próxima à interface com óxido de estanho [67]. Dessa forma, o encurtamento da distância entre platina e estanho, faz com que haja uma fraca adsorção do metal com o CO (efeito eletrônico), facilitando assim a oxidação de CO a CO₂ em baixos potenciais (mecanismo bifuncional) [67].

A Figura 11 traça um perfil comparativo entre as atividades eletrocatalíticas para a oxidação de etanol na concentração 0,5 mol L⁻¹, nos eletrocatalisadores Pt/SnO₂/C (3) e Pt₃SnO₂/C, os quais por sua vez apresentam as melhores atividades catalíticas para cada método de síntese, comparados a Pt/C E-TEK. De acordo com os resultados pode-se observar que o material sintetizado pelo método DT, Pt₃SnO₂/C, inicia a oxidação de etanol em potenciais mais baixos, por volta de 0,25 V, enquanto que o catalisador, Pt/SnO₂/C (3), preparado pelo método DTB e Pt/C E-TEK, exibem um início de oxidação acima de 0,4 V, confirmando assim a eficiência eletrocatalítica do primeiro material. Acima de 0,6 V Pt/SnO₂/C (3) e Pt/C E-TEK mostram atividade eletrocatalítica superior. Esse fato é confirmado pelas análises de cronoamperometria, Figura 12, realizadas em diferentes saltos de potenciais (0,5; 0,6 e 0,8 V).

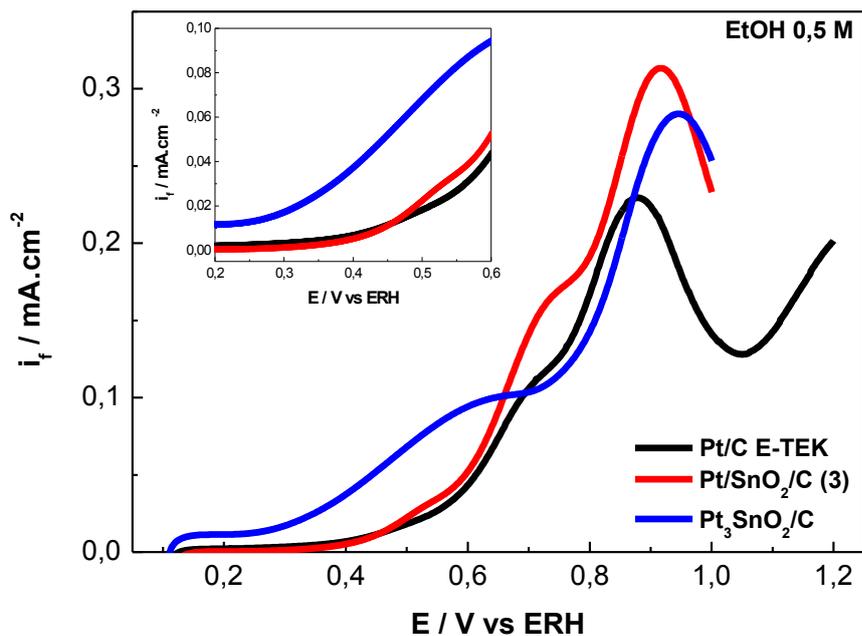


Figura 11 - Oxidação eletroquímica de etanol para a concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para os eletrocatalisadores sintetizados pelos métodos: (-) DTB e (-) DT, comparados com Pt/C E-TEK.

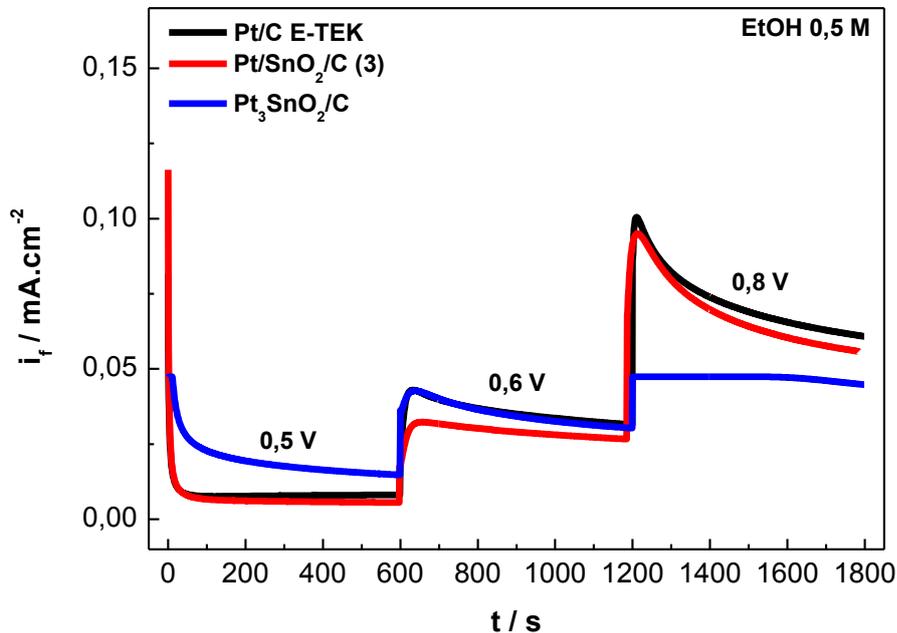


Figura 12 - Cronoamperogramas para a oxidação eletroquímica de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sobre os eletrocatalisadores sintetizados pelos métodos: (-) DTB e (-) DT, comparados com Pt/C E-TEK.

Na Figura 12 é possível perceber, em potências mais baixas (0,5 e 0,6 V), que o eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, apresenta maiores valores de corrente para a reação oxidação de etanol em modo potenciostático quando comparado a $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ (3), esse por sua vez exibe melhor atividade somente em potenciais mais elevados.

É importante destacar que a presença de cloretos de platina no material sintetizado pelo método DT, oriundo dos precursores metálicos e que não foram reduzidos totalmente na síntese, parece não influenciar na atividade catalítica, tendo em vista os estudos eletroquímicos (Figuras 11 e 12), em que esse catalisador apresenta os melhores valores para a reação de oxidação de etanol.

Portanto, diante dos resultados obtidos pela caracterização física e eletroquímica, os eletrocatalisadores sintetizados pelo método DT foram escolhidos para a realização dos experimentos eletroquímicos e de espectroscopia de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS), tendo em vista apresentarem um maior controle da composição atômica, menor potencial de início para a oxidação de CO a CO_2 e melhores densidades de corrente, para a reação de oxidação de etanol.

4.2 Experimentos potenciodinâmicos

4.2.1 Teste de estabilidade

Antes do estudo eletroquímico e de DEMS, foi realizado um teste de estabilidade no catalisador PtSnO_2/C , para avaliar a atividade eletrocatalítica ao longo de várias ciclagens (20 ciclos) em presença de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A fim de minimizar problemas relacionados com o transporte de massa, ou seja, com a falta de etanol próximo à interface catalítica e de intermediários reacionais formados que poderiam se readsorver na superfície, foi realizado a desaeração da solução, a cada 2 ciclos, com gás inerte (Argônio), bem como várias ciclagens somente em eletrólito suporte ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com intuito de retirar essas espécies adsorvidos.

Dessa forma com base nos resultados mostrados na Figura 13, pode-se observar que não houve perda de atividade catalítica para o catalisador PtSnO_2/C

em etanol, tendo em vista a semelhança no perfil de corrente faradáica ao longo de vários ciclos. Esse fato confirma a estabilidade eletroquímica desse material, bem como a eficiência do método DT.

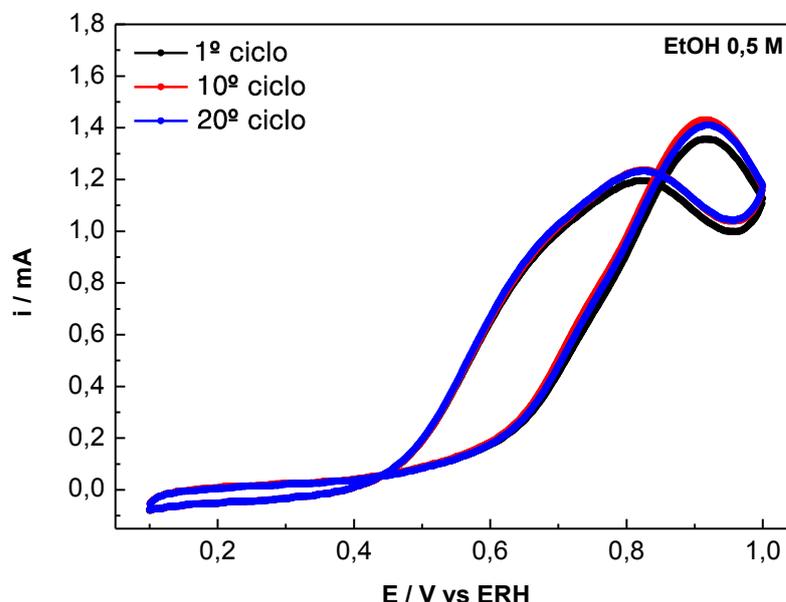


Figura 13 - Voltametria cíclica para o catalisador PtSnO_2/C na presença de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e velocidade de varredura $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

4.2.2 – Estudo eletroquímico e de DEMS

A Figura 14 mostra as curvas voltamétricas (varredura anódica) obtidas para a oxidação de etanol em Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Com base nos resultados observa-se que os catalisadores à base de platina óxido de estanho apresentam uma atividade catalítica superior quando comparados à Pt/C E-TEK, e dentre estes $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$ exibe valores de corrente faradáica ligeiramente superior aos demais eletrocatalisadores, iniciando a oxidação em torno de $0,35 \text{ V}$. O perfil voltamétrico dos materiais exibe um ombro em torno de $0,7 \text{ V}$ e um pico de corrente em $0,8 \text{ V}$, ocorrendo logo em seguida uma diminuição. Este fato é atribuído à competição entre a readsorção do etanol e a formação de espécies oxigenadas, as quais são originadas da ativação da água na superfície eletrocatalítica [65].

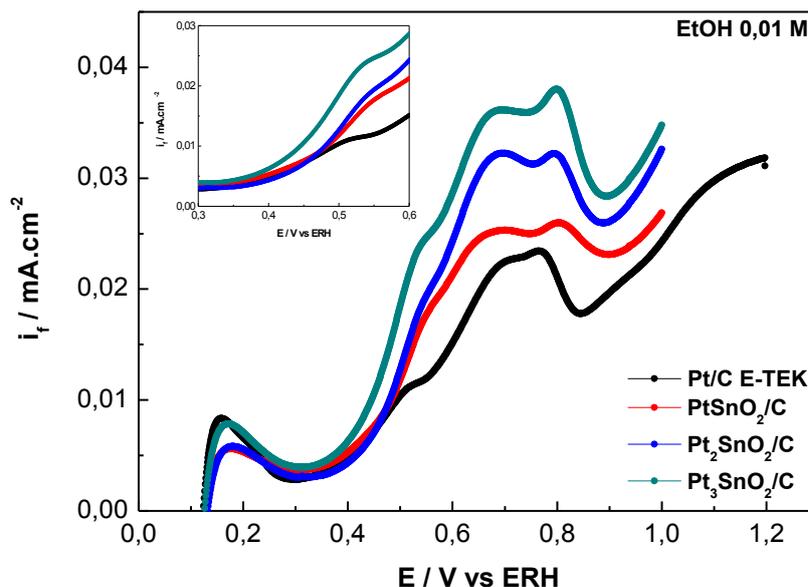


Figura 14 - Correntes faradáticas para a oxidação de etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , 25°C , $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 15 mostra os sinais de massas $m/z = 22$, 29 , 44 e 61 obtidos por espectroscopia de massas eletroquímica diferencial *on line* (DEMS) sobre os catalisadores durante a oxidação eletroquímica do etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A partir desses resultados pode-se observar que o início da formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+}), para todos os eletrocatalisadores, ocorre por volta de $0,5 \text{ V}$, atingindo um pico em $0,72 \text{ V}$, ocorrendo a partir daí uma queda devido a formação de altas coberturas superficiais de Pt-O.

Fazendo um comparativo entre os resultados, pode-se perceber que a razão $\text{CO}_2/\text{acetaldeído}$ é maior para a Pt/C E-TEK em relação aos demais materiais (Figura 15), tendo em vista que os sinais de massas para a formação de $m/z = 29$ são bem próximos, e que o sinal de detecção para a $m/z = 22$ é bem maior para a Pt/C E-TEK. Observa-se ainda que o início da formação de acetaldeído ($m/z = 29$), que ocorre por volta de $0,35 \text{ V}$, coincide com o início da oxidação de etanol, indicando que a formação de acetaldeído ($m/z = 29$) é a grande responsável pelo perfil de corrente faradática (Figura 14). O sinal $m/z = 61$ (acetato de etila), atribuído indiretamente à formação de ácido acético, foi detectado com maior intensidade para os materiais $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Entretanto, o início da reação de oxidação ocorre em potenciais superiores ao surgimento da corrente faradática (por volta de

0,6 V). Isto pode ser justificado pelo fato deste composto apresentar grande volume, o que dificulta sua difusão na membrana hidrofóbica de *Teflon* [65].

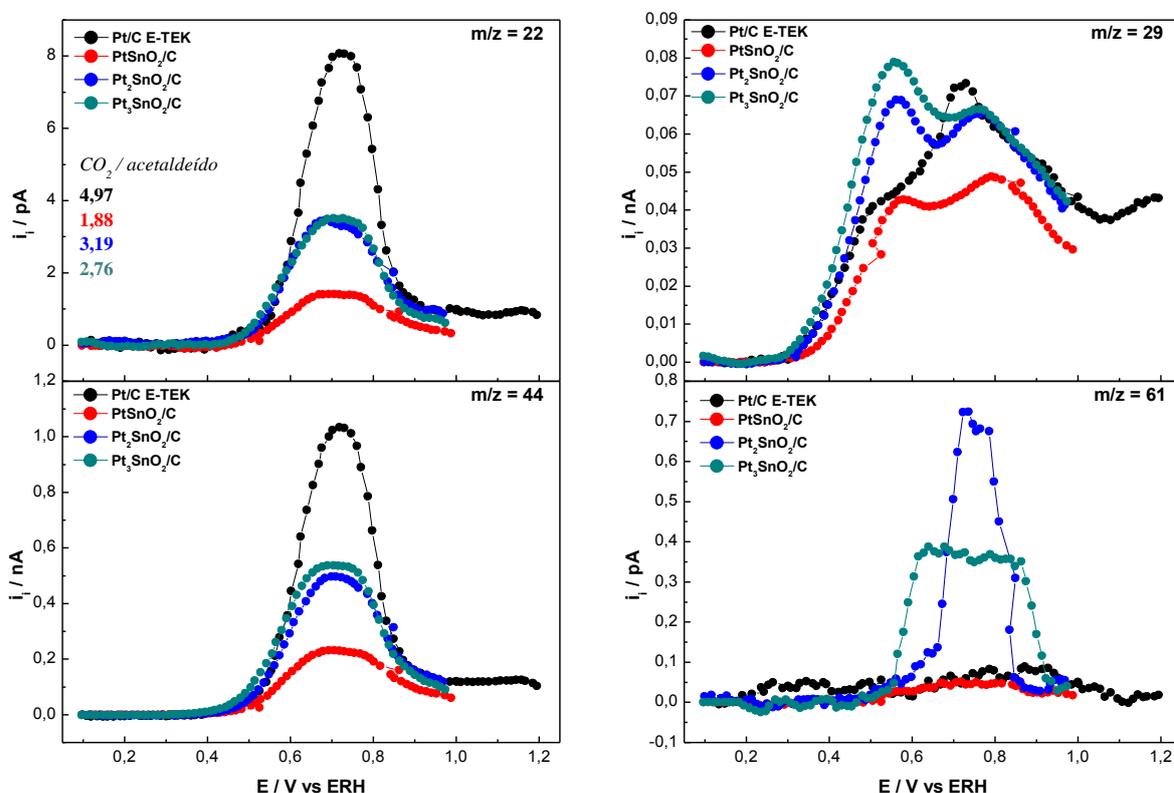


Figura 15 - Sinais de massas registrados para formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+} e $m/z = 44$, CO_2^+), acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+ e $m/z = 44$, CH_3CHO^+) e ácido acético ($m/z = 61$, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) durante a oxidação de etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 16, mostra os voltamogramas normalizados para a oxidação de etanol na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C. Observa-se que PtSnO₂/C e Pt₃SnO₂/C apresentam uma atividade catalítica superior a Pt/C E-TEK e Pt₂SnO₂/C, tendo um início de oxidação em torno de 0,35 V, enquanto os últimos apresentam início por volta de 0,4 V. É possível notar ainda que a corrente faradáica nesta concentração é o dobro daquela para $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e que acima de 0,55 V o material Pt₃SnO₂/C apresenta uma atividade eletrocatalítica muito superior aos demais catalisadores. O perfil voltamétrico dos materiais exibe um ombro em torno de 0,65 V e um pico de corrente em torno de 0,8

V, seguido por uma diminuição da corrente faradáica, atribuída à competição entre a formação de espécies oxigenadas e a readsorção do etanol [65].

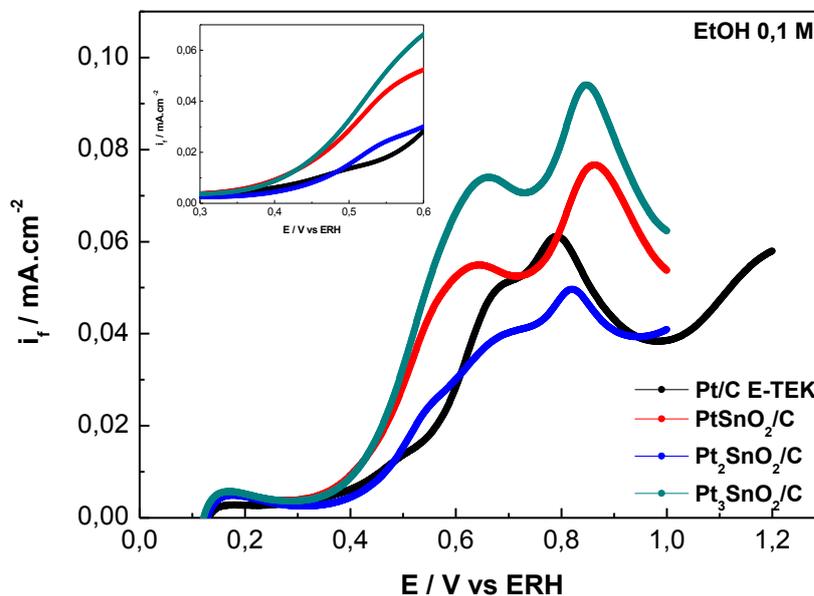


Figura 16 - Correntes faradáicas para a oxidação do etanol na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H₂SO₄ a 25°C, $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

A Figura 17 mostra os sinais de detecção para as massas $m/z = 22$, 29, 44 e 61 obtidas por DEMS, para a oxidação eletroquímica de etanol na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C. Pode-se perceber que o início da formação de CO₂ ($m/z = 22$), em todos os eletrocatalisadores, ocorre em torno de 0,5 V, atingindo um pico em 0,73 V. A partir desse ponto observa-se uma queda devido à formação de altas coberturas superficiais de Pt-O, conforme relatado anteriormente.

Comparando-se as concentrações de etanol $0,01$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pode-se notar que houve uma diminuição na razão CO₂/acetaldeído para a Pt/C E-TEK (Figura 17), isso por que a formação de CO₂ ($m/z = 22$) permaneceu quase constante, enquanto houve um aumento significativo na formação de acetaldeído ($m/z = 29$). Essa característica também é observada para os demais eletrocatalisadores, porém de forma menos intensa do que em Pt/C E-TEK. Um fato interessante é que a formação de acetaldeído pelo catalisador Pt₂SnO₂/C exibe

valores bastante baixos em comparação aos demais materiais, apresentando assim uma maior razão $\text{CO}_2/\text{acetaldeído}$ para essa concentração específica de etanol. Entretanto, esse comportamento ainda necessita ser mais bem elucidado. O início da formação de acetaldeído ($m/z = 29$), por volta de 0,35 V, coincide novamente com o início da reação de oxidação de etanol, indicando que a formação dessa espécie contribui em grande parte para o perfil de corrente faradáica inicial (Figura 16).

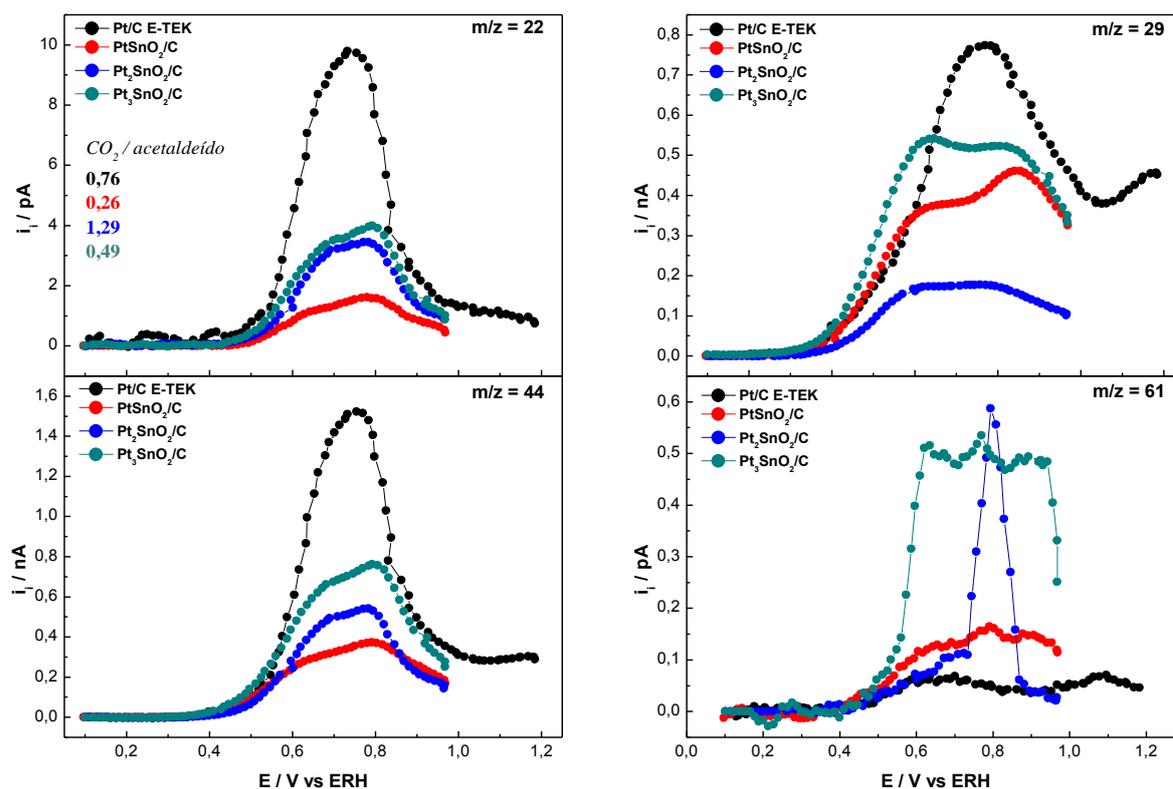


Figura 17 - Sinais de massas registrados para formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+} e $m/z = 44$, CO_2^+), acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+ e $m/z = 44$, CH_3CHO^+) e ácido acético ($m/z = 61$, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) durante a oxidação de etanol na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

A formação de acetato de etila ($m/z = 61$) apresenta novamente maiores valores de corrente iônica para os materiais $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, indicando maior formação de ácido acético para esses catalisadores. Os sinais de detecção, por sua vez, mostram um início de reação em potenciais superiores àqueles registrados para a corrente faradáica, fato que foi explicado anteriormente de acordo com a literatura [65].

A Figura 18, mostra os perfis voltamétricos obtidos durante a oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C. Analisando os resultados é possível observar que os catalisadores PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C apresentam uma atividade catalítica superior a Pt/C E-TEK, tendo um início para a oxidação de etanol em torno de 0,3 V para PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C, e 0,25 V para Pt₃SnO₂/C. O perfil de oxidação em etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ exibe um ligeiro ombro em torno de 0,65 V para Pt/C E-TEK e 0,6 V para os demais materiais e um pico de corrente antes de 0,9 V para Pt/C E-TEK e depois de 0,9 V para os outros eletrocatalisadores. Logo em seguida como acontece para as outras concentrações de etanol acontece uma queda da corrente faradáica, fato explicado anteriormente [65]. É importante destacar ainda que nesta concentração de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) as densidades de corrente são cerca de três vezes maiores do que em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

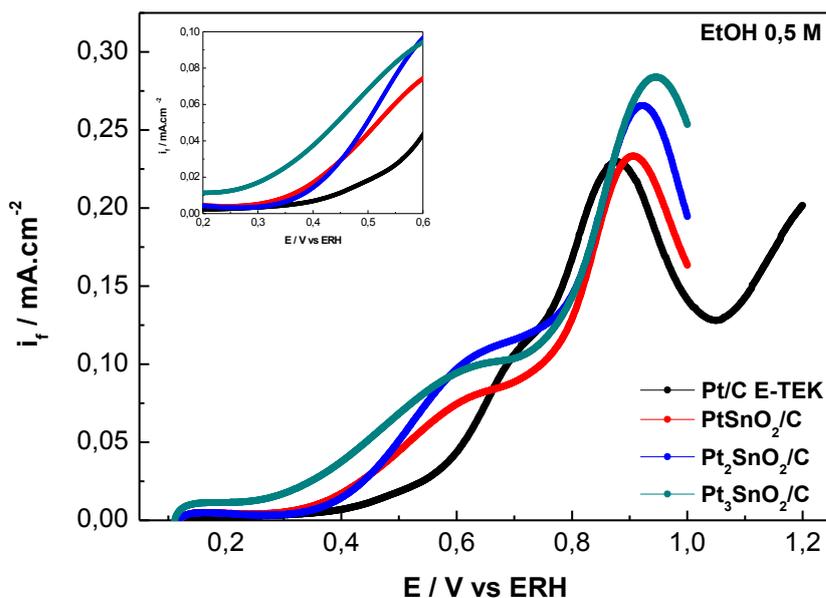


Figura 18 - Correntes faradáicas para a oxidação do etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H₂SO₄ a 25°C, $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Os fragmentos dos sinais das massas $m/z = 22, 29, 44$ e 61 analisados por DEMS, durante a oxidação eletroquímica do etanol na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, são mostrados na Figura 19. Observa-se a partir dos resultados que o início para a

formação de CO_2 ($m/z = 22$) em todos os catalisadores também ocorre em torno de 0,5 V, como nas concentrações de etanol 0,01 e 0,1 mol L^{-1} , porém exibe um máximo diferentemente das outras concentrações em 0,78 V para Pt/C E-TEK e em 0,83 V para os demais materiais. Logo em seguida, nota-se uma queda de corrente bastante acentuada, conforme relatado anteriormente.

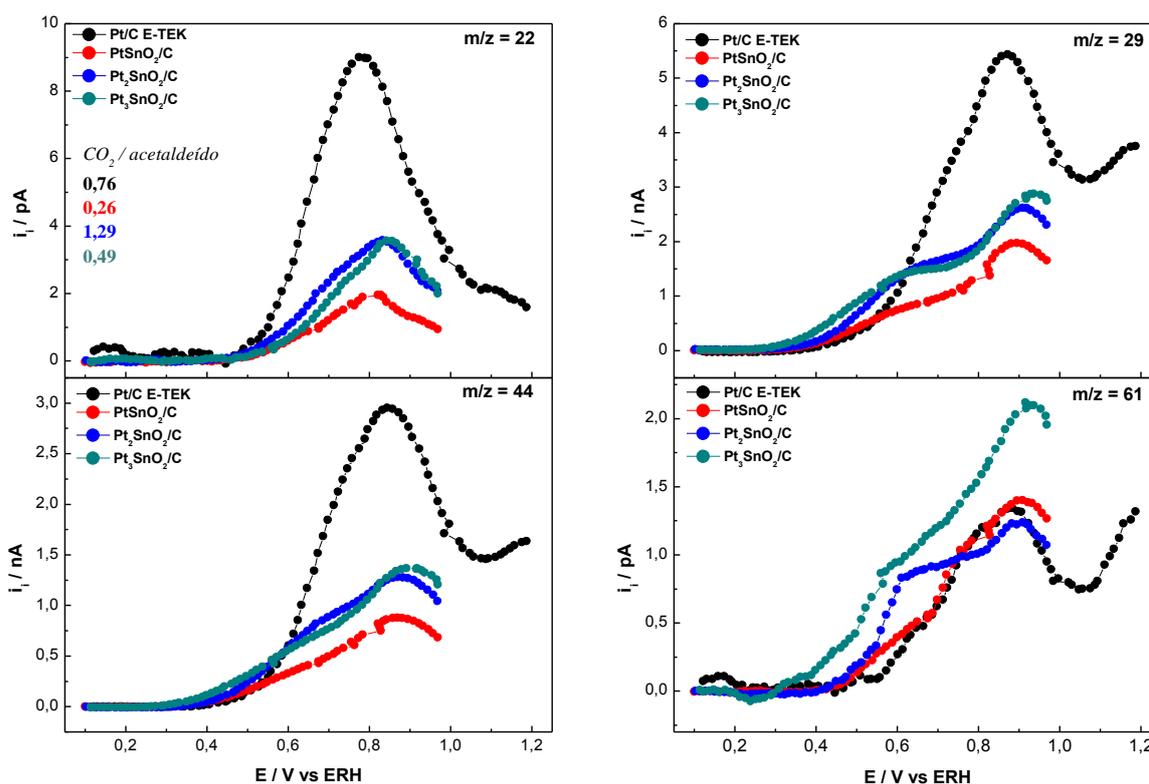


Figura 19 - Sinais de massas registrados para formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+} e $m/z = 44$, CO_2^+), acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+ e $m/z = 44$, CH_3CHO^+) e ácido acético ($m/z = 61$, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) durante a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , 0,01 V s^{-1} .

A partir de um estudo comparativo entre as concentrações de etanol 0,01, 0,1 e 0,5 mol L^{-1} , pode-se perceber que houve novamente uma diminuição na razão CO_2 /acetaldeído (Figura 19) para Pt/C E-TEK, isso por que a formação de CO_2 ($m/z = 22$) manteve-se quase inalterado enquanto houve um aumento significativo na formação de acetaldeído ($m/z = 29$). Esse fato sugere que para baixas concentrações de etanol (0,01 mol L^{-1}) pode ocorrer um favorecimento para a via de formação de CO_2 . Por outro lado, para os eletrocatalisadores PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e

Pt₃SnO₂/C houve também uma diminuição na razão CO₂/acetaldeído (Figura 19), porém não de forma proporcional ao aumento da concentração de etanol, se comparado a Pt/C E-TEK, o que pode ser relacionado a maior formação de ácido acético (Figura 18) para esses materiais, considerando baixos potenciais ($E < 0,6$ V). O início da formação de acetaldeído ($m/z = 29$), ($\approx 0,35$ V) coincide com o início da oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 18), indicando que essa espécie tem uma grande contribuição para o perfil da corrente faradaica. Os fragmentos de massa correspondentes à formação indireta de ácido acético ($m/z = 61$ - acetato de etila) na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, diferentemente das outras concentrações, mostram um início de corrente iônica na mesma faixa de potencial da corrente faradáica (Figura 18), fato que evidencia a contribuição dessa espécie para o perfil de corrente faradaica.

A eficiência de corrente (A_q) para a completa oxidação de etanol a CO₂, a qual envolve 12 elétrons por molécula, foi calculada integrando um ciclo voltamétrico completo (varredura de potencial no sentido positivo e negativo), de acordo com a seguinte equação, descrita na literatura [65].

$$A_q(\text{CO}_2) = 6Q_i / K_{22}^* Q_f \quad (4)$$

Q_i corresponde à carga iônica para a formação do fragmento $m/z = 22$, e Q_f à carga faradáica durante a oxidação eletroquímica do etanol; o fator 6 representa o número de elétrons necessários para a formação de uma molécula de CO₂ por molécula de etanol, e K_{22}^* é a constante de calibração para o fragmento $m/z = 22$, que foi determinado pelo stripping de CO_{ads}. Para a oxidação de CO_{ads} K_{22}^* foi calculado pela equação:

$$K_{22}^* = 2Q_i / Q_f \quad (5)$$

Q_i representa a carga iônica para o fragmento $m/z = 22$ durante o stripping de CO_{ads} e Q_f a carga faradáica. O fator 2 corresponde ao número de elétrons necessários para a formação de uma molécula de CO₂ a partir da oxidação de CO_{ads}.

Diante dos resultados listados na Tabela 6 e Figura 20 é possível notar que o aumento da concentração de etanol diminui a eficiência da formação de CO₂, isso por que em soluções concentradas há um favorecimento da via de formação de acetaldeído, o que provoca a diminuição da eficiência para a conversão a CO₂.

Os resultados de eficiência obtidos para a Pt/C E-TEK se mostram superiores aos valores da literatura [65], esse fato é atribuído a configuração do eletrólito em célula estagnante (uma célula em que não ocorre reposição de eletrólito na interface catalítica) para os experimentos de DEMS, e também à alta carga de eletrocatalisador utilizada no eletrodo de trabalho, já que os cálculos para a eficiência de formação de CO₂ são influenciados pela espessura da camada catalítica e pelo tempo de permanência dos produtos formados [84]. Dessa forma, a célula em modo estagnante permite que produtos solúveis da reação como, por exemplo, acetaldeído, continuem sendo oxidados devido ao maior tempo na superfície e maior espessura da camada catalítica, o que contribui para o aumento de conversão do etanol a CO₂. Essa conversão por sua vez é mais pronunciada para baixas concentrações de etanol, visto que o transporte de massa leva à falta de etanol na interface, facilitando assim que esses produtos se readsorvam e continuem sendo oxidados. Quando a concentração é aumentada, esse fenômeno vai sendo minimizado, isso por que a interface vai sendo alimentada por etanol, o que leva a produzir grandes quantidades de produtos solúveis, ou seja, ao invés desses produtos se readsorverem e oxidar formando CO₂, eles irão competir com o etanol, o que provoca uma perda na formação de CO₂.

Tabela 6 - Eficiência de corrente para a formação de CO₂ em um ciclo voltamétrico completo sobre os eletrocatalisadores em estudo Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C.

Eletrocatalisadores	<i>0,01 mol L⁻¹</i>	<i>0,1 mol L⁻¹</i>	<i>0,5 mol L⁻¹</i>
Pt/C E-TEK	24,50 %	18,40 %	3,84 %
PtSnO₂/C	20,30 %	5,85 %	2,10 %
Pt₂SnO₂/C	27,50 %	17,30 %	2,83 %
Pt₃SnO₂/C	33,00 %	12,40 %	2,80 %

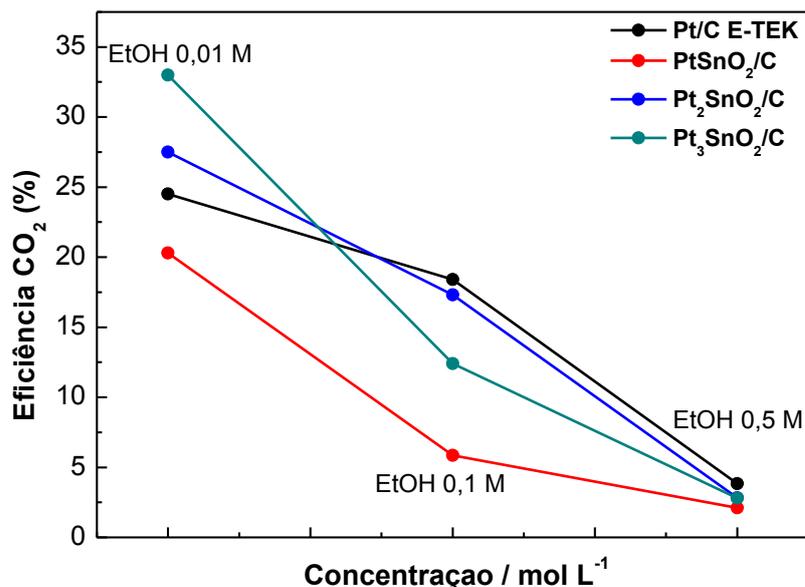


Figura 20 - Distribuição da eficiência de corrente para a formação de CO₂ em um ciclo voltamétrico completo para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C.

4.3 Experimentos potencioestáticos

4.3.1 – Estudo eletroquímico e de DEMS

Na Figura 21 são mostradas as curvas potencioestáticas dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C para a oxidação eletroquímica de etanol na concentração 0,01 mol L⁻¹, considerando os potenciais 0,5, 0,6 e 0,8 V. É possível observar que Pt/C E-TEK apresenta, na maioria dos casos, as menores correntes em comparação aos demais materiais, com valores em torno de 0,097 μA cm⁻² para 0,5 V, 1,22 e 1,5 μA cm⁻² para os potenciais 0,6 e 0,8 V, respectivamente. Por outro lado, Pt₃SnO₂/C exibe os melhores resultados, atingindo valores por volta de 3,35 e 3,6 μA cm⁻² para os respectivos potenciais de 0,5 e 0,6 V, fato que corrobora os estudos potenciodinâmicos. Em relação aos catalisadores PtSnO₂/C e Pt₂SnO₂/C, Pt/C E-TEK mostra um perfil superior somente em 0,6 e 0,8 V quando comparado ao Pt₂SnO₂/C, nos demais casos os materiais à base de Pt-SnO₂ apresentam melhor atividade catalítica.

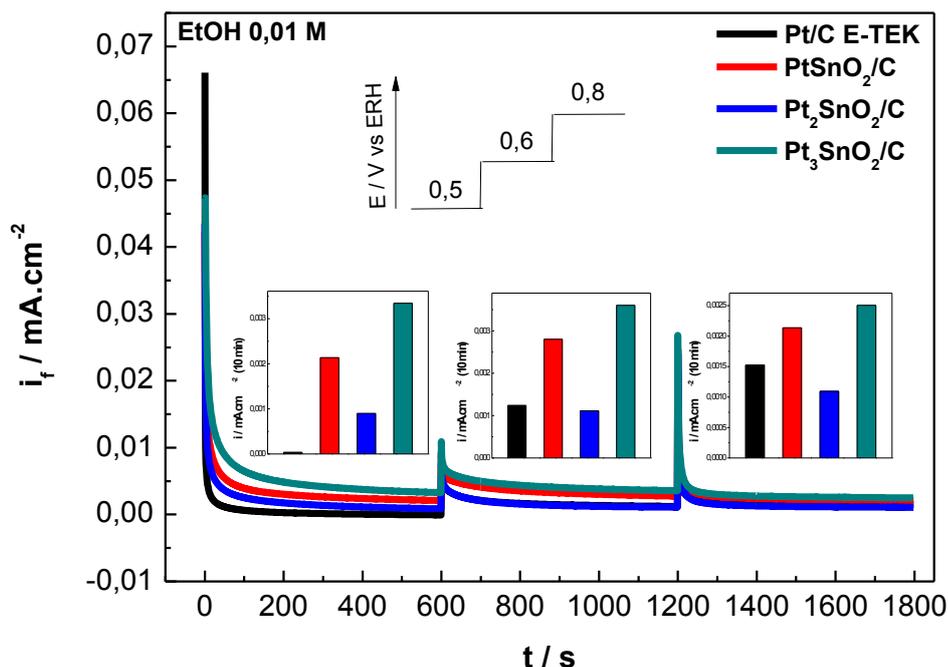


Figura 21 - Cronoamperogramas para a oxidação eletroquímica de etanol 0,01 mol L⁻¹ catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, T = 25°C, t = 600 s para cada salto de potencial.

Os sinais de detecção de massa $m/z = 22, 29, 44$ e 61 , para a oxidação de etanol na concentração 0,01 mol L⁻¹, realizado em modo potenciostático, estão ilustrados na Figura 22. Nota-se que a formação de CO₂ ocorre em grande parte por volta de 0,6 V, atingindo um pico em 0,8 V para todos os materiais, e que a razão CO₂/acetaldeído é maior para a Pt/C E-TEK, já que a formação de acetaldeído, que por sua vez acontece em grande parte nos potenciais mais baixos (0,5 V), estão bem próximos entre si, ocorrendo uma maior formação na quantidade de CO₂.

O sinal de massa $m/z = 61$ não foi detectado em modo potenciostático, devido à sua baixa volatilidade e permeação na membrana de *Teflon* para essa concentração de etanol. Diante dos resultados pode-se perceber que o incremento de corrente em maiores sobrepotenciais (0,6 e 0,8 V) é devido o aumento da produção de CO₂, o que indica um favorecimento para essa via de formação, enquanto que em menores potenciais (0,5 V) esse incremento está relacionado à via de formação de acetaldeído, assim como nos estudos potenciodinâmicos.

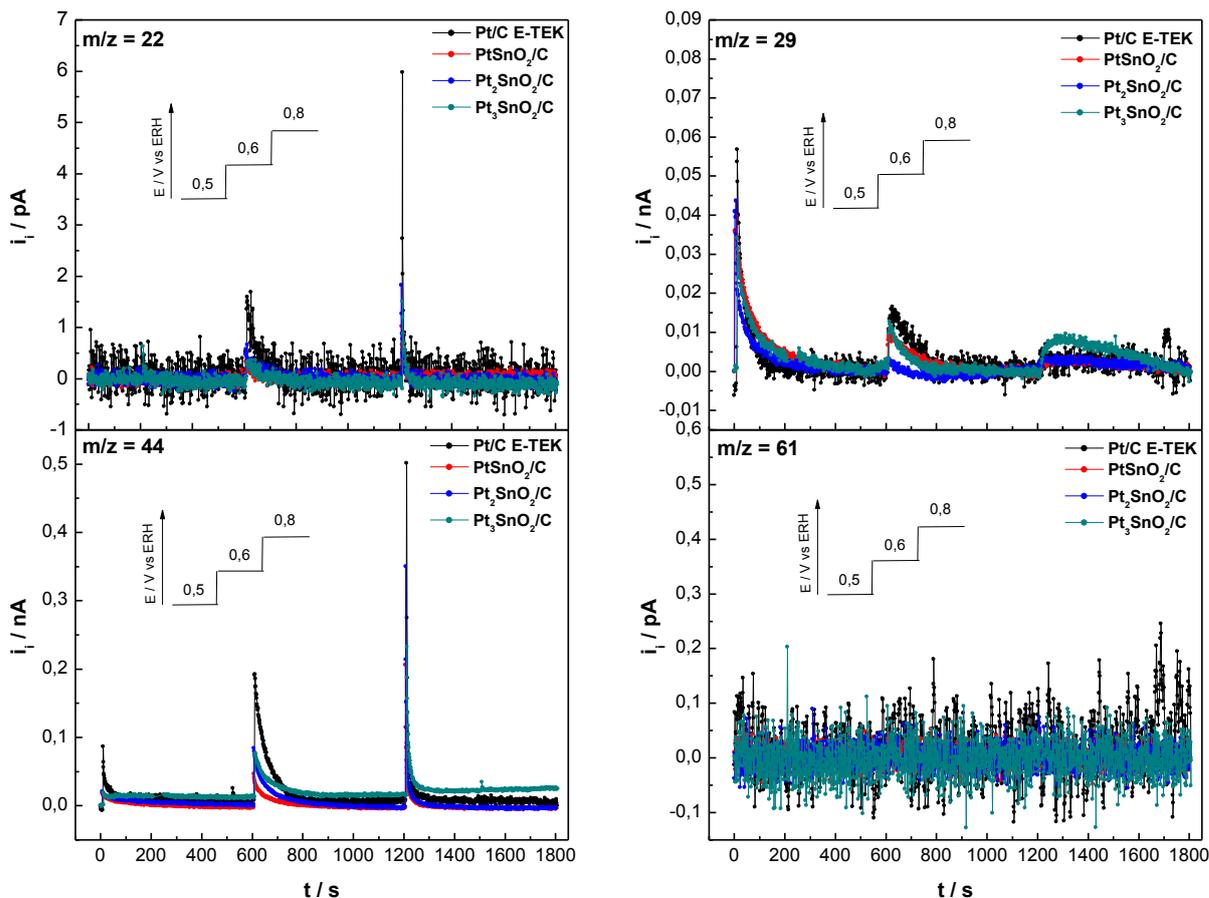


Figura 22 - Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Monitoramento do sinal (m/z) 22, 29, 44 e 61, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.

A Figura 23 mostra o perfil das curvas potencioestáticas dos electrocatalisadores para a oxidação electroquímica de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos potenciais 0,5; 0,6 e 0,8 V. Observa-se de acordo com os resultados que Pt/C E-TEK, em todos os potenciais, apresenta os menores valores de corrente em comparação aos materiais PtSnO_2/C e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$, exibindo densidades por volta de $2,77 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,5 V, 8,94 e $9,48 \mu\text{A cm}^{-2}$ para 0,6 e 0,8 V, respectivamente. Enquanto isso $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$ manteve-se com as melhores densidades de corrente entre todos os catalisadores, considerando os mesmos potenciais, com valores de $7,74$ e $13,22 \mu\text{A cm}^{-2}$ para os potenciais 0,5 e 0,6 V, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os estudos potenciodinâmicos. Um fato interessante a ser observado é que $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$, entre todos os materiais, apresentou os menores

valores de corrente faradáica, considerando os três saltos de potenciais, o que segue a mesma tendência do estudo potenciodinâmico (Figura 16).

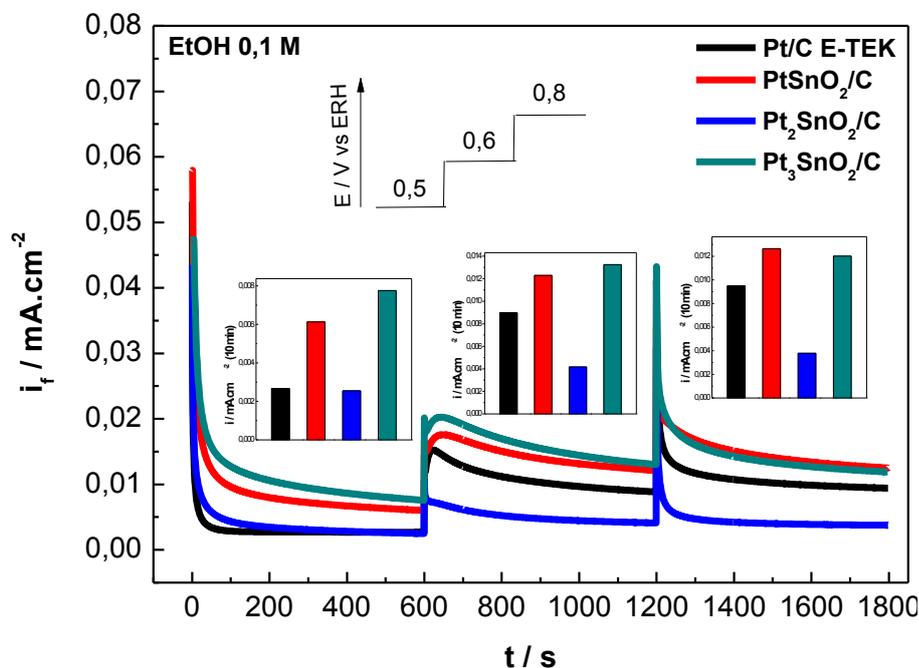


Figura 23 - Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de 0,1 mol L⁻¹ catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, T = 25°C, t = 600 s para cada salto de potencial.

A Figura 24 mostra o monitoramento dos sinais de massa para $m/z = 22$, 29, 44 e 61, em modo potencioestático, durante a oxidação eletroquímica de etanol na concentração 0,1 mol L⁻¹. Analisando os resultados pode-se identificar que o aumento na corrente faradáica para Pt/C E-TEK de 0,5 V para 0,6 V, está relacionado principalmente ao aumento da corrente iônica para a formação de acetaldeído ($m/z = 29$). Nos eletrocatalisadores PtSnO₂/C e Pt₃SnO₂/C também evidencia-se, em baixos potenciais (0,5 e 0,6 V), grande formação de acetaldeído, o que justifica os seus valores de corrente faradáica (Figura 23). Observa-se ainda, para todos os eletrocatalisadores, grande formação de CO₂ por volta de 0,6 V, atingindo um pico em 0,8 V, bem como uma diminuição da razão CO₂/acetaldeído, devido principalmente ao aumento na produção de acetaldeído ($m/z = 29$).

Diferentemente dos demais eletrocatalisadores, Pt₂SnO₂/C apresenta as menores densidades de corrente, fato que está relacionado à baixa formação de acetaldeído ($m/z = 29$) para essa concentração (0,1 mol L⁻¹), em relação aos outros

materiais. A intensidade do fragmento de ácido acético (m/z 61 – acetato de etila) pôde ser detectada, mesmo que não nitidamente, no início dos potenciais 0,5 e 0,6 V para os materiais em estudo.

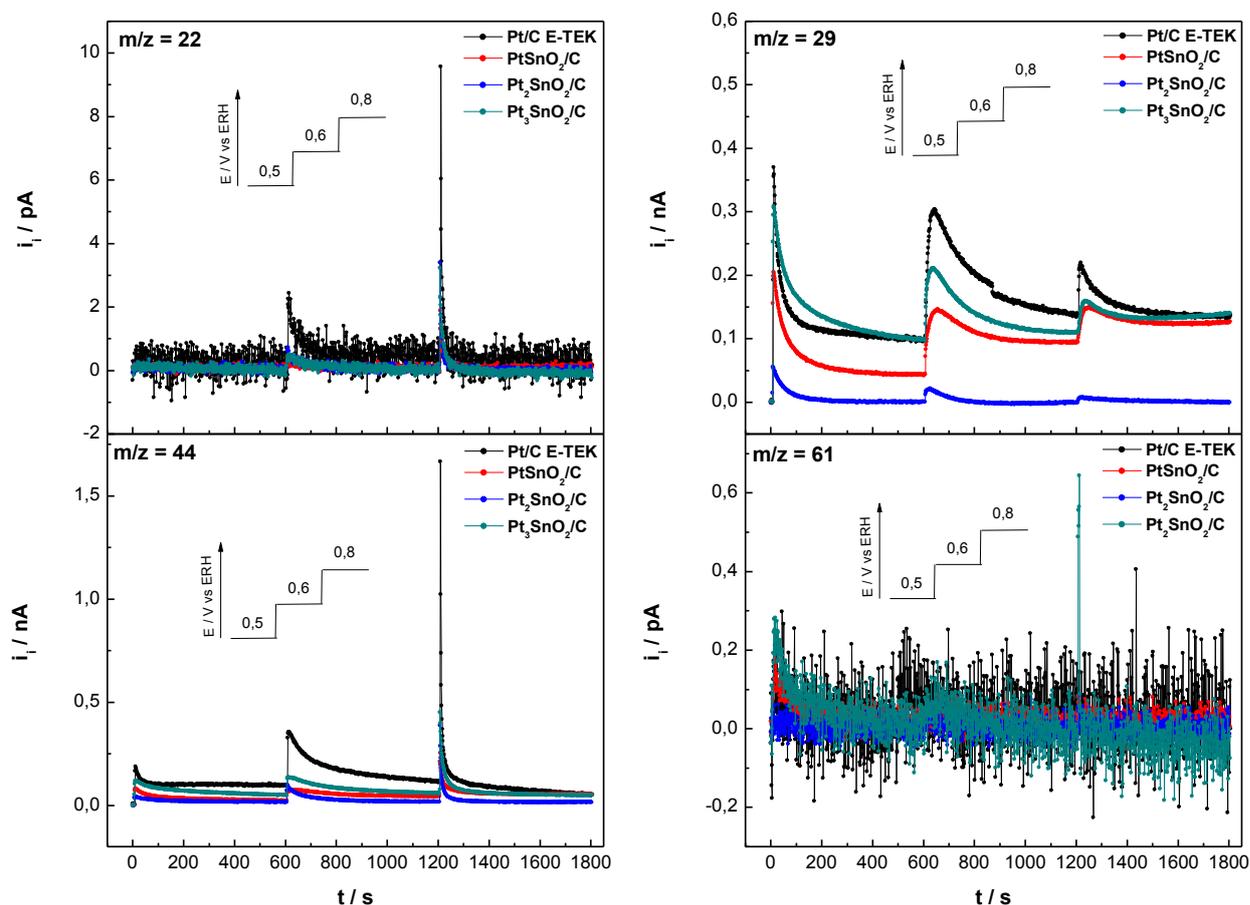


Figura 24 - Cronoamperogramas para a oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Monitoramento do sinal (m/z) 22, 29, 44 e 61, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.

Na Figura 25 observam-se as curvas cronoamperométricas para a oxidação eletroquímica de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada pelos materiais em estudo, nos potenciais 0,5; 0,6 e 0,8 V. Diante dos resultados, nota-se que Pt/C E-TEK apresenta novamente, em 0,5 V os menores valores de corrente ($8,0 \mu\text{A cm}^{-2}$), porém com um aumento de 31,85 e $61,66 \mu\text{A cm}^{-2}$, para os potenciais 0,6 e 0,8 V, respectivamente. Enquanto isso, o catalisador $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$ mostra melhores correntes ($15,0 \mu\text{A cm}^{-2}$) somente em baixos potenciais (0,5 V).

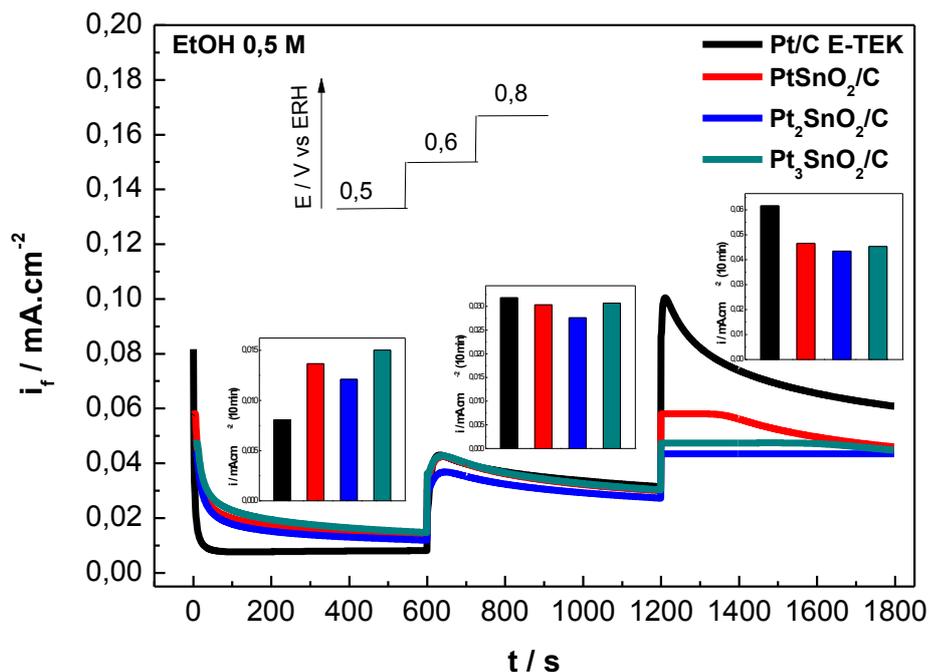


Figura 25 - Cronoamperogramas para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹ catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C, T = 25°C, t = 600 s para cada salto de potencial.

A Figura 26 apresenta os sinais de detecção de massa para $m/z = 22$, 29, 44 e 61 para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹, realizado em modo potenciostático. De acordo com os resultados pode-se observar grande formação de CO₂ em 0,6 V, com valores máximos em 0,8 V, bem como um aumento de corrente farádica para Pt/C E-TEK nos potenciais 0,6 e 0,8 V, fato relacionado ao aumento da corrente iônica para a formação de acetaldeído ($m/z = 29$). Os demais materiais também exibem um aumento na produção de acetaldeído, porém em quantidades em torno de 2,5 vezes menor do que em Pt/C E-TEK. A intensidade do fragmento de ácido acético $m/z = 61$, principalmente em baixos potenciais (0,5 V), também contribui para o incremento de corrente farádica. Assim para maiores concentrações de etanol (0,5 mol L⁻¹) há um favorecimento das vias de formação de acetaldeído e ácido acético, o que por sua vez acaba provocando uma diminuição da razão CO₂/acetaldeído e CO₂/ácido acético.

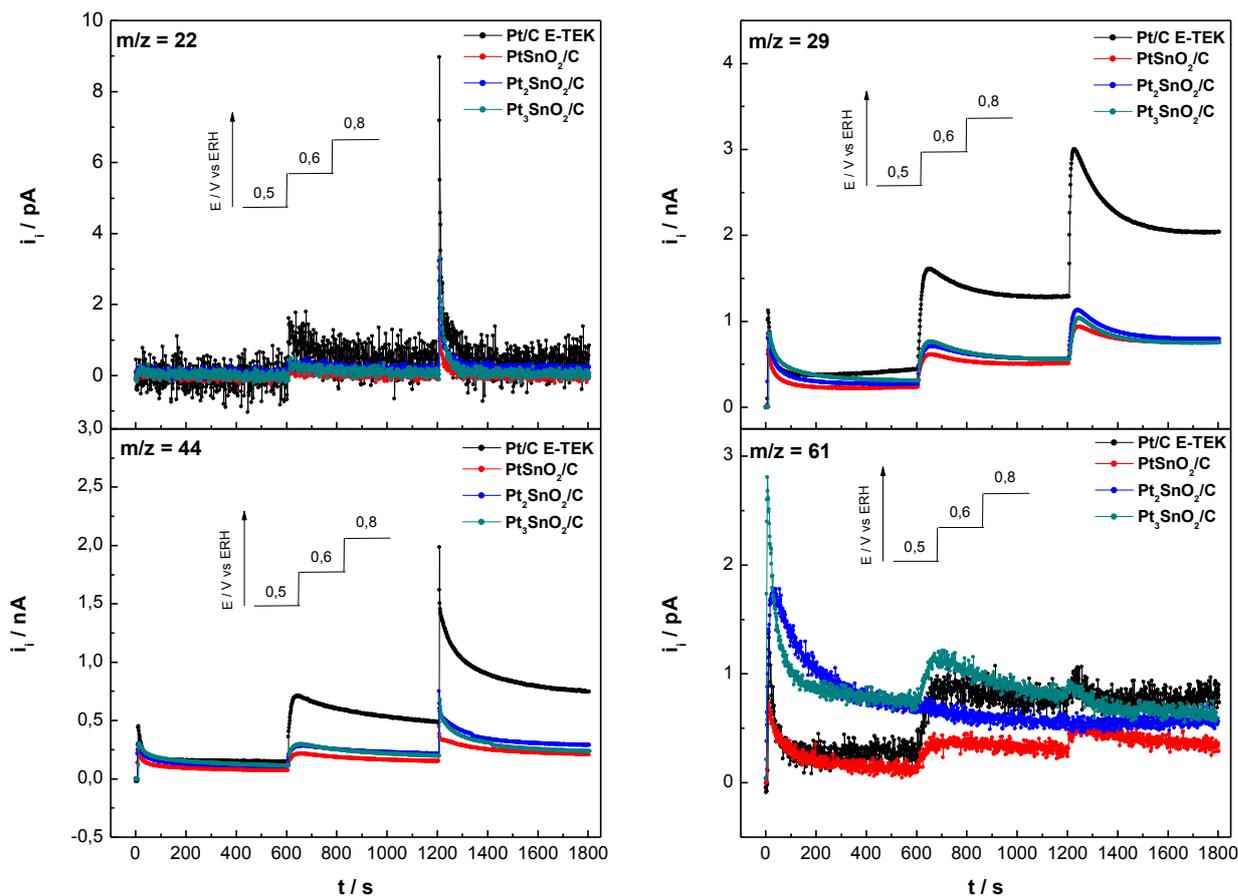


Figura 26 - Cronoamperogramas para a oxidação de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, catalisada por Pt/C E-TEK, PtSnO_2/C , $\text{Pt}_2\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{SnO}_2/\text{C}$. Monitoramento do sinal (m/z) 22, 29, 44 e 61, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$ para cada salto de potencial.

De acordo com os estudos eletroquímicos e de DEMS, é proposto um esquema geral, conforme a literatura Simões *et al.* [64], para as possíveis vias de oxidação de etanol catalisada pelos materiais à base Pt-SnO₂ em meio ácido (Figura 27). Segundo esse mecanismo ocorre inicialmente a adsorção dissociativa do etanol, formando acetaldeído como primeiro produto de reação (etapas 1 e 2). Essa rota é aparentemente a reação mais simples que justifique a grande quantidade de acetaldeído encontrado nos experimentos. O acetaldeído produzido pode permanecer no seio da solução, ou se readsorver formando a espécie acetil adsorvida (etapa 3), ou reagir com espécies oxigenadas (OH_{ads}) gerando ácido acético (etapa 4). O ácido acético pode ser formado também pelas rotas 5 e 6,

porém essa rota é a menos provável devido o favorecimento das etapas 1 e 2. A formação de CO_2 , etapa 11, pode ser explicada por duas vias, a primeira que considera a clivagem da ligação C-C proveniente da espécie acetil adsorvida (etapas 9 e 10), e a segunda que considera a quebra da ligação C-C a partir de etanol adsorvido (etapas 7 e 8), os quais acabam reagindo com espécies oxigenadas (OH_{ads}), produzindo CO_2 .

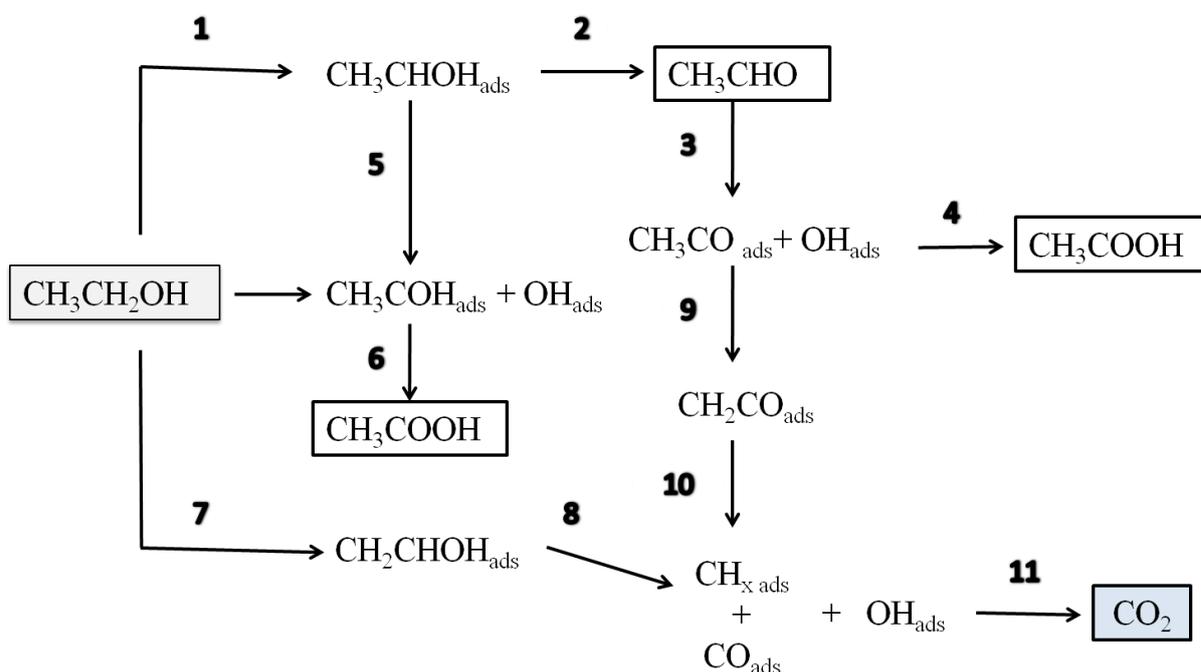


Figura 27 – Esquema geral para as possíveis vias de oxidação de etanol sobre os catalisadores à base de Pt-SnO_2 [64].

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O método de redução química via impregnação/decomposição térmica mostra-se mais eficiente do que o de impregnação/decomposição com redução química via borohidreto de sódio, pois permite um maior controle da composição atômica, menor início para a oxidação de CO a CO₂ e maiores densidades de corrente em potenciais mais baixos para a oxidação de etanol. Nos estudos eletroquímicos, o eletrocatalisador Pt₃SnO₂/C exibe melhor performance para a reação de oxidação de etanol, tendo em vista os melhores valores de correntes e em baixos potenciais. Tal fato indica a grande capacidade do SnO₂ como doador de espécies oxigenadas (agente oxofílico) à Pt para oxidar intermediários adsorvidos tais como CH_x e OH_{ads}, o que provoca um aumento na cinética da reação de etanol para potenciais mais baixos.

Nos experimentos de *DEMS* pode-se perceber que a Pt/C E-TEK na concentração de etanol 0,01 mol L⁻¹, apresenta a melhor razão CO₂/acetaldeído, considerando os experimentos potenciodinâmicos, o que sugere que em baixas concentrações a reação de oxidação de etanol segue a via de formação de CO₂. Em maiores concentrações de etanol a etapa dominante é a de formação de acetaldeído seguida de ácido acético. A razão CO₂/acetaldeído para os eletrocatalisadores PtSnO₂/C, Pt₂SnO₂/C e Pt₃SnO₂/C também foi maior para a concentração 0,01 mol L⁻¹ de etanol, porém a diminuição dessa razão à medida que a concentração foi aumentando, ocorreu de forma menos pronunciada do que em Pt/C E-TEK, esse fato está relacionado à maior formação de ácido acético em baixos potenciais, o qual não sofre oxidação a CO₂. As análises de *DEMS* no modo potencioestático confirmaram o perfil exibido dos eletrocatalisadores nos estudos potenciodinâmicos.

De modo geral os eletrocatalisadores à base de platina-óxido de estanho apresentam melhores desempenhos para a reação de oxidação de etanol em relação a Pt/C E-TEK. No entanto, ainda é necessário o desenvolvimento de catalisadores que sejam mais eficientes para a quebra da ligação C-C do etanol propiciando uma maior formação de CO₂ para cada molécula de etanol.

TRABALHOS FUTUROS

6. TRABALHOS FUTUROS

Para complementar essa pesquisa alguns trabalhos podem ser realizados futuramente, como:

- A adição de ródio, nos materiais à base de Pt-SnO₂, e o seu efeito na eficiência de CO₂;

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

1. CAMPARIN, R. H.; MELEIRO, L. A. C.; JORGE, R. M. M.; IMPINNISI CANTÃO, P. R. Avaliação da Eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1523-1528, 2007.
2. **Global Warming – The complete Briefing de Jonh Houghton** – Third Edition – Cambridge University Press – 2004.
3. SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
4. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células combustíveis. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
5. SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, p. 17-49, 2002.
6. CHEN, F.; LU, S. M.; CHANG, Y. L. Renewable energy in Taiwan: It's developing status and strategy. **Energy**, v. 32, n. 9, p. 1634-1646, 2007.
7. GONZALEZ, E. R.; Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
8. CARRETE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, n.1, p. 5-39, 2001.
9. AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a Combustível de óxido sólido: Materiais, Componentes e Configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
10. SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003.
11. SRINIVASAN, S.; MOSDALE, P.; STEVENS, C. Y. Fuel Cells: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 24, p. 281-328, 1999.
12. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p.664-669, 2005.

13. **Fuel Cell Handbook** – Seventh Edition – EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, U. S. Department of Energy – 2004.
14. KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
15. VILLULLAS, E. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
16. LEE, S. M.; LEE, Y. H. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2877-2879, 2000.
17. DINCA, M.; DAILLY, A.; LIU, Y.; BROWN, C. M.; NEUMANN, D. A.; LONG, J. R. Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 16876-16883, 2006.
18. WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981-1007, 2011.
19. LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 4, p. 341-346, 2008.
20. LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
21. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
22. SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 9, p. 995-1001, 2005.
23. RIBEIRO, J.; ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.52, n. 24, p. 6697-7006, 2007.
24. PRAMANIK, H.; WRAGG, A. A.; BASU, S. Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.38, n. 9, p. 1321-1328, 2008.

25. LAMY, C.; ROUSSEAU, E. M.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
26. LÉGER, J. M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5118-5125, 2005.
27. CHETTY, R.; SCOTT, K. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 12, p. 4073-4081, 2007.
28. ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.
29. AN, L.; ZHAO, T. S. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9994-9999, 2011.
30. ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J. M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18-24, 2006.
31. AN, L.; ZHAO, T. S.; CHEN, R.; WU, Q. W. A novel direct ethanol fuel cell with high power density. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6219-6222, 2011.
32. PURGATO, F. L. S.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; LÉGER, J. M., TREMILIOSI-FILHO, G. KOKOH, K. B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 198, n. 15, p. 95-99, 2012.
33. FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YAMAZAKI, S. I.; IROEI, T.; SENOH, H.; YASUDA, K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 185 n. 2, p. 621-626, 2008.
34. LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v.31, n. 7, p. 799-809, 2001.
35. LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105 n. 2, p. 283-296, 2002.
36. SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; WU, Q. X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell

environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 575-582, 2012.

37. SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas – A técnica de DEMS. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.

38. WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35, 1985.

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

40. BITTINSCATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E.; BUSCHMANN, H. W.; VIELSTICH, W. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid solution. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 92, n. 11, p. 1210-1218, 1988.

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, n. 21, p. 5076-5082, 1996.

42. VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, 2006.

43. XIA, X. H.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, n. 1-2, p. 233-240, 1997.

44. GAO, P.; CHANG, C. S.; ZHOU, Z.; WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 212, p. 161-178, 1989.

45. CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 812-815, 2004.

46. BABU, P. K.; KIM, H. S.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. Electronic Alterations Caused by Ruthenium in Pt-Ru Alloy Nanoparticles as Revealed by Electrochemical NMR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 31, p. 7595-7600, 2003.

47. LEWERA, A.; ZHOU, W. P.; VERICAT, C.; CHUNG, J. H.; HAASCH, R.; WIECKOWSKI, A.; BAGUS, P. S. XPS and reactivity study of bimetallic nanoparticles containing Ru and Pt supported on a gold disk. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 19, p. 3950-3956, 2006.
48. SPENDELOW, J. S.; BABU, P. K.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 1-2, p. 37-48, 2005.
49. COLLE, V. D.; GIZ, J. H.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spontaneous deposition of Ru on Pt (100): Morphological and Electrochemical studies. Preliminary results of ethanol oxidation at Pt (100)/Ru. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 601-605, 2003.
50. GIZ M.J.; CAMARA, G.A.; MAIA G. The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: A FTIRS study. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 8, p.1586-1589, 2009.
51. KOPONEN, U.; BERGELIN, M.; WASBERG, M. Electrodeposition of submonolayer amounts of Os onto polycrystalline Pt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 531, n. 1, p. 87-94, 2002.
52. SANTOS, V. P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554-555, p. 395-405, 2003.
53. TOKARZ, W.; SIWEK, H.; PIELA, P.; ANDRZEJ, C. Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 18, p. 5565-5573, 2007.
54. SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 23, p. 12911-12917, 2010.
55. TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for eletcro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14884-14897, 2011.
56. DOS ANJOS, D. M.; HAHN, F.; LÉGER, J. M.; KOKOH, K. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W Bulk Alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p.795-802, 2008.
57. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007.

58. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt₅₀Sn₅₀ alloy catalyst. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 591-599, 2008.
59. DELIME, F.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: half cell study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 11, p. 1249-1254, 1999.
60. VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1, p. 81-89, 2004.
61. ZHOUA, W.; ZHOUA, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, B.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273-285, 2003.
62. GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 319-348, 2002.
63. ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVIRIKAKIS, M.; ADZIC, R. Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2132-2135, 2005.
64. SIMÕES, F. C.; DOS ANJOS, D. M.; VIGIER, F.; LÉGER, J.-M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, p. 1-10, 2007.
65. WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 351-359, 2006.
66. WANG, Q.; SUN, G. Q.; JIANG, L. H.; XIN, Q.; SUN, S. G.; JIANG, Y. X.; CHEN, S. P.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2686-2696, 2007.
67. JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnOx/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007.
68. JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 27, p. 5384-5389, 2005.

69. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletrquímica**: princípios e aplicações. São Paulo: EDUSP, 2005, p.118, 121.
70. WU, J.; YUAN, X. Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J. J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 6, p.1735-1746, 2008.
71. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: principles and applications. New York: John Wiley, 2000, p. 226.
72. SOUZA, J. P. I.; IWASITA, T.; NART, F. C.; VIELSTICH, W. Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 43-48, 2000.
73. SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 1, p. 2-13, 2009.
74. BALTRUSCHAT, H. Differential Electrochemical Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, n. 12, p. 1693-1706, 2004.
75. SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
76. RODRIGUES, I. A.; BERGAMASKI, K.; NART, F. C. Probing *n*-Propanol Electrochemical Oxidation on Bimetallic PtRh Codeposited Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. 89-94, 2003.
77. RODRIGUES, I. A.; NART, F. C. 2-Propanol oxidation on platinum and platinum-rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 2, p. 145-151, 2006.
78. LIMA, F. H. B.; DE CASTRO, J. F. R.; SANTOS, L. G. R. A.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 293-300, 2009.
79. LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon-dispersed Pt-Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 121-129, 2008.
80. ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. Platinum Monolayer on Nonnoble Metal-Noble Metal Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O₂ Reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22701-22704, 2005.

81. LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of Ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt Sub-monolayers Deposited on Au/C Nanoparticles. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 1, p. 72-82, 2010.
82. MASCARENHAS, Y.P.; PINHEIRO J.M.V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. 1CD-ROM.
83. WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. p. 742.
84. SUN, S.; CHOJAK HALSEID, M.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 2-13, 2009.