

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Efeito da adição de gálio em catalisadores de platina
suportados em carbono na eletro-oxidação de álcoois**

Deise Menezes Santos

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2016**

Deise Menezes Santos

Efeito da adição de gálio em catalisadores de platina suportados em carbono na eletro-oxidação de álcoois

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

**VITÓRIA
2016**

Efeito da adição de gálio em catalisadores de platina suportados em carbono na eletro-oxidação de álcoois

Deise Menezes Santos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 07/04/2016 por:

Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Marcos Benedito de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Denise Rocco de Sena
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, abril de 2016

Dedico a minha família e amigos, que são a fortaleza e alegria da minha vida.
Albérico, Alexandra, Eneias, Fabrício, Joanita, Lucas e Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Josimar Ribeiro pela orientação e contribuição para a minha formação científica e pessoal.

Ao Giordano Toscano Paganoto pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho e pela agradável companhia na hora do café.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) por prover estrutura para o desenvolvimento de pesquisas do grupo de eletroquímica.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular (LUCAR-UFES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raios X, pelo custeio de minha participação no V Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, revisão linguística do artigo e pelo afastamento do trabalho concedido a mim para o término do curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo custeio de materiais e equipamentos utilizados.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado de célula a combustível de etanol.....	17
Figura 2. Mecanismo proposto para a reação de eletro-oxidação do etanol em catalisadores de platina, linha tracejada para meio básico e linha sólida para meio ácido (imagem adaptada).....	22
Figura 3. Adsorção do metanol em gálio.	26
Figura 4. Mecanismo de eletro-oxidação do glicerol em meio ácido (imagem adaptada).	27
Figura 5. Voltamograma cíclico de um sistema reversível.....	34
Figura 6. Curva cronopotenciométrica típica (imagem adaptada).	37
Figura 7. Diagrama resumido das etapas de síntese e análises dos catalisadores.	41
Figura 8. Termograma da resina de platina (a) e da resina de gálio (b) com rampa de aquecimento de 5° C/min da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera de ar sintético.	47
Figura 9. Termograma do Carbono Vulcan XC-72 com rampa de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente até 550°C, em atmosfera de ar sintético.....	48
Figura 10. (a) Programa de aquecimento e (b) Termograma da solução precursora do catalisador Pt ₉₀ Ga ₁₀ /C em atmosfera de ar sintético.	49
Figura 11. Micrografias dos catalisadores ao lado dos respectivos mapas de composição. (a) Ga ₁₀₀ /C, (b) Pt ₉₀ Ga ₁₀ /C e (c) Pt ₈₀ Ga ₂₀ /C.....	52
Figura 12. Micrografias dos catalisadores ao lado dos respectivos mapas de composição. (a) Pt ₇₀ Ga ₃₀ /C, (b) Pt ₆₀ Ga ₄₀ /C e (c) Pt ₅₀ Ga ₅₀ /C.	53
Figura 13. Micrografia do catalisador Pt ₁₀₀ /C ao lado do respectivo mapa de composição.	54
Figura 14. Padrão de difração de raios X dos catalisadores, K α _{Cu} (λ = 1,5406 Å) em temperatura ambiente, com de ângulo de difração, 2 θ = 10° a 90° e passo de 0,01°/s.	55
Figura 15. Imagem de MET e histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula do Pt ₁₀₀ /C.....	58
Figura 16. Imagens de MET dos catalisadores e histogramas com a distribuição dos tamanhos de partícula: (a) Pt ₉₁ Ga ₉ /C e (b) Pt ₈₃ Ga ₁₇ /C.....	59
Figura 17. Imagens de MET dos catalisadores e histogramas com a distribuição dos	

tamanhos de partícula: (a) $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$ e (b) $\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}/\text{C}$.	60
Figura 18. Imagem de MET e histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula do $\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$.	61
Figura 19. Diagrama de Pourboix (Eh vs. pH) do gálio.	62
Figura 20. Voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s.. (a) Carbono Vulcan XC-72 e (b) Ga_{100}/C .	62
Figura 21. Voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 0,5 mol/L de acordo com as composições empíricas dos catalisadores, com velocidade de varredura de 50 mV/s.	63
Figura 22. Voltamogramas cíclico do Ga_{100}/C em Etanol 1,0 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L, em velocidade de varredura de 50m V/s.	65
Figura 23. Voltamogramas cíclicos das composições nominais dos catalisadores em Etanol 1,0 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L, em velocidade de varredura de 50m V/s. (a) Varredura no sentido positivo do potencial e (b) Varredura no sentido negativo do potencial.	66
Figura 24. Cronoamperometria em etanol 1,0 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L com potencial fixo de 0,4 V vs. ERH dos catalisadores PtGa/C e valores de carga aplicada a equação de Cottrel modificada.	69
Figura 25. Cronpotenciometria dos catalisadores PtGa/C em etanol 1,0 mol/L e eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, corrente aplicada de 3 mAcm^{-2} .	71
Figura 26. Voltamogramas lineares dos catalisadores para oxidação do etanol 1,0 mol/L em eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, de 25 a 65 °C, com velocidade de varredura de 10 mV/s.	73
Figura 27. Dependência da energia de ativação aparente dos catalisadores com o potencial.	74
Figura 28. Voltamogramas cíclicos para oxidação do glicerol 1,0 mol/L em eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, com velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) Sentido positivo de varredura e (b) sentido negativo.	76
Figura 29. Cronamperometria dos catalisadores em glicerol 1,0 mol/L e eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L e valores de carga aplicada a equação de Cottrel modificada potencial aplicado de 0,4 V vs. ERH.	78
Figura 30. Cronamperometria dos catalisadores em glicerol 1,0 mol/L e eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L e valores de carga aplicada a equação de Cottrel modificada, potencial aplicado de 0,6 V vs. ERH.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos principais tipos de célula a combustível.....	19
Tabela 2. Composições nominais e teóricas dos catalisadores PtGa/C.	51
Tabela 3. Parâmetro de rede (a), volume (V) e tamanho médio de cristalito (D) nos distintos planos de difração, para as composições experimentais dos catalisadores.	55
Tabela 4. Carga da região de adsorção e dessorção de hidrogênio e área eletroquimicamente ativa dos catalisadores PtGa/C em meio ácido.....	64
Tabela 5. Valores de corrente com respectivos potenciais de pico dos catalisadores na voltametria em presença de etanol.	67
Tabela 6. Diferença de potencial dos catalisadores PtGa/C em 15 horas de eletrólise de etanol a 3mAcm^{-2}	71
Tabela 7. Valores de corrente com respectivos potenciais de pico dos catalisadores na voltametria em presença de etanol.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácido Cítrico;
ASEA – Área superficial eletroquímica ativa
AFC – Célula a Combustível Alcalina;
ATG – Análise Termogravimétrica;
CA – Cronoamperometria;
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
CP – Cronopotenciometria;
DAFC – Célula a Combustível Direta de Álcool;
DBFC – *Direct Borohydride Fuel Cell*;
DCFC – *Direct Carbon Fuel Cell*;
DEFC – Célula a Combustível Direta de Etanol;
DEGFC – *Direct Ethylene Glycol Fuel Cell*;
DFAC – *Direct Formic Acid Fuel Cell*;
DGFC – Célula a Combustível Direta de Glicerol;
DMFC – Célula a Combustível Direta de Metanol;
DRX – Difração de raios X;
DTG (ou DTA) – Termogravimetria Derivada;
EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*;
EDX – Energia Dispersiva de Raios X;
EG – Etilenoglicol;
ERH – Eletrodo de Reversível de Hidrogênio;
MCFC – Célula a Combustível de Carbonato Fundido;
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*;
PEFC – Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico;
pH – Potencial Hidrogeniônico;
PMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*;
ROE – Reação de oxidação do Etanol;
SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido;
TDF – Teoria de Densidade Funcional;
TG – Termogravimetria;

VC – Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Fator pré-exponencial;
d – Distância entre os planos atômicos;
D – Tamanho aparente de cristalito;
 E_a – Energia de ativação;
 E_f – Potencial final;
 E_i – Potencial inicial;
 E_{max} – Potencial máximo;
 E_{min} – Potencial mínimo;
 E^o – Potencial padrão;
 E^o_{eq} – Potencial padrão de equilíbrio;
F – Constante de Faraday;
k – Constante de velocidade;
K – Fator forma;
MM – Massa molar;
n – Número de elétrons;
R – Constante da lei dos gases ideais;
r – raio do retículo cristalino
 r_o – raio do sítio octaédrico
 r_t – raio do sítio tetragonal
 R_e – Resistência por queda ôhmica;
T – Temperatura;
v – Velocidade de varredura;
 β – Largura de pico à meia altura;
 $\eta_{a,ativ}$ – Sobrepotencial de ativação anódico;
 $\eta_{c,ativ}$ – Sobrepotencial de ativação catódico;
 λ – Comprimento de onda;

RESUMO

Catalisadores de platina suportados em carbono são os mais utilizados na eletro-oxidação de álcoois como etanol e glicerol em células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons. A cinética lenta da oxidação dos álcoois, o envenenamento catalítico e produtos de oxidação incompleta são entraves na utilização dessa tecnologia. A adição de metais à platina tem sido amplamente investigada, entretanto, somente há relatos da ação de PtGa na oxidação metanol. Nesse trabalho, catalisadores do tipo PtGa/C foram sintetizados pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos para investigar a atividade catalítica frente a oxidação de etanol e glicerol. As caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas foram feitas por: Análise Termogravimétrica, Difração de raios X, Microscopia eletrônica de transmissão, Espectroscopia de energia dispersiva de raios X, Voltametria cíclica, Cronoamperometria, Cronopotenciometria e Teste de energia de ativação. A caracterização morfológica mostrou partículas de 7,2 nm a 18,9 nm, solução sólida de gálio e platina, distribuição heterogênea das partículas sobre o carbono suporte, platina em estrutura cúbica de face centrada e óxido de gálio nas composições. O estudo da atividade catalítica de PtGa/C na eletro-oxidação dos álcoois revelou, em testes eletroquímicos, que a adição de gálio à platina aumenta a quanto a atividade catalítica e estabilidade em comparação com a platina pura.

Palavras-chave: Eletro-oxidação. Etanol. Glicerol. Célula a combustível. Catalisadores de platina e gálio.

ABSTRACT

Platinum catalysts supported on carbon are frequently used in the electro-oxidation of alcohols such as ethanol and glycerol into proton exchange membrane fuel cells. The slow kinetics of oxidation of alcohols, the catalyst poisoning and incomplete oxidation products are borders of this technology. The addition of metals into platinum has been widely investigated, though very scarce information about PtGa action in methanol oxidation is reported. In this study, PtGa/C were synthesized by thermal decomposition of the polymeric precursor method to investigate the catalytic activity against the oxidation of ethanol and glycerol. The morphological and electrochemical characterizations were made by: Thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy X-ray, Cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry and activation energy test. Morphological characterization showed particles from 7.2 nm to 18.9 nm, solid solution of gallium and platinum, heterogeneous distribution of the particles on the carbon support, platinum on face-centered cubic structure and gallium oxide in the compositions. The unprecedented study of PtGa/C catalytic activity for the electro-oxidation of ethanol and glycerol disclosed in the addition of gallium to platinum increases the catalytic activity and stability compared to pure platinum, according to electrochemical tests.

Keyword: Electro-oxidation. Ethanol. Glycerol. Fuel cell. Platinum and gallium catalysts.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	Células a combustível	16
1.1.1.	Princípio de funcionamento	17
1.1.2.	Classificação	19
1.2.	Eletro-oxidação de Álcoois	20
1.2.1.	Eletro-oxidação do Etanol	21
1.2.2.	Eletro-oxidação do glicerol	26
1.3.	Ferramentas de análise	29
1.3.1.	Difração de raios X	29
1.3.2.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	31
1.3.3.	Microscopia eletrônica de transmissão	32
1.3.4.	Termogravimetria	32
1.3.5.	Voltametria cíclica	33
1.3.6.	Cronoamperometria e cronopotenciometria	35
1.3.7.	Energia de ativação	37
2.	OBJETIVOS	40
2.1.	Objetivos gerais	40
2.2.	Objetivos específicos	40
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1.	Metodologia	41
3.1.1.	Tratamento ácido do carbono Vulcan XC-72	42
3.1.2.	Síntese dos catalisadores	42
3.1.3.	Análise termogravimétrica	43
3.1.4.	Difração de raios X	43

3.1.5.	Microscopia eletrônica de transmissão	44
3.1.6.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	44
3.1.7.	Voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria	44
3.1.8.	Energia de ativação	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1.	Análise termogravimétrica	46
4.2.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	50
4.3.	Difração de raios X	54
4.4.	Microscopia eletrônica de transmissão	58
4.5.	Voltametria cíclica em meio ácido	61
4.6.	Voltametria cíclica em etanol	65
4.7.	Cronoamperometria em etanol	68
4.8.	Cronopotenciometria em etanol	70
4.9.	Energia de ativação da eletro-oxidação do etanol	72
4.10.	Voltametria cíclica em glicerol	75
4.11.	Cronoamperometria em glicerol	78
5.	CONCLUSÃO	80
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Células a combustível

A geração ineficiente de energia aliada ao consumo de combustíveis não renováveis é apontada como a principal causa do alarmante cenário de poluição ambiental atual. Neste contexto, o desenvolvimento tecnológico de conversores eficientes de energia tal como células a combustível vem ganhando destaque.¹

Células a combustível são células galvânicas com inserção externa de reagentes, que por meio da energia química de reações de oxirredução convertem energia livre de Gibbs em energia elétrica e calor.²

As células a combustível são mais eficientes do que os motores de combustão interna, na conversão em trabalho da energia liberada de uma reação, porque não são dispositivos térmicos³ e difere das baterias, onde o armazenamento de energia é limitado pela quantidade de reagente disponível.

A escolha do combustível depende da aplicação, as células de hidrogênio do tipo PMFC (do inglês, *Proton exchange membrane fuel cell*) apresentam as vantagens de baixa temperatura de operação, manutenção de altas densidade de corrente, baixo peso, de ser compacta e adequada para uso descontínuo, mas enfrenta desafios na produção, armazenamento e transporte do hidrogênio. O etanol por sua vez, possui alta energia específica de 8,01 kWh kg⁻¹, comparável à da gasolina, é renovável, de baixa toxicidade, estocável, mundialmente comercializado e pode ser inserido diretamente na célula.⁴

De forma teórica, enquanto é fornecido o combustível, a célula é capaz de gerar energia³, mas a cinética relativamente lenta para a reação de oxidação do etanol (ROE) apresenta um grande obstáculo para o desenvolvimento de células de combustível de etanol direto.⁴

A vida operacional da célula é reduzida devido a fatores relacionados à atividade eletrocatalítica (envenenamento) e condutividade protônica das membranas que a compõe⁵, além de possuir elevado custo, em boa parte proveniente da expressiva quantidade de metais nobres em seus catalisadores. Dessa forma, necessita-se de catalisadores de baixo custo, com atividade e estabilidade cada vez maior, para viabilizar o uso da célula.

INTRODUÇÃO

1.1.1. Princípio de funcionamento

A estrutura básica de uma célula a combustível consiste em uma célula unitária de dois eletrodos porosos, cuja composição depende do tipo de célula, separados por um eletrólito e conectados por meio de um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxigênio), conforme esquema de uma célula a combustível direto de etanol⁶:

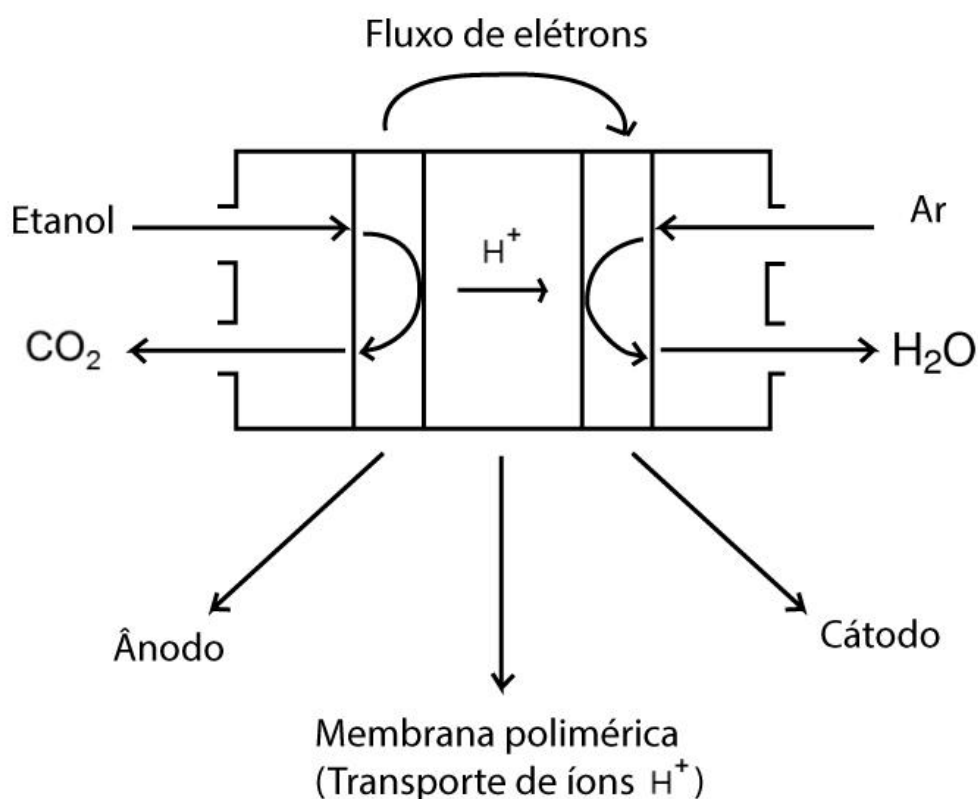


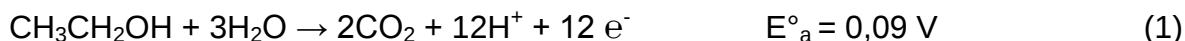
Figura 1. Esquema simplificado de célula a combustível de etanol.

O etanol em solução aquosa passa através da estrutura porosa do ânodo, dissolve-se no eletrólito e reage nos sítios ativos da superfície do catalisador, liberando elétrons, prótons (H^+) e dióxido de carbono numa oxidação completa.

Os elétrons liberados da oxidação do etanol chegam ao cátodo por meio do circuito externo e participam da reação de redução do oxigênio, dissolvido em água. Os prótons formados no ânodo são transportados ao cátodo, onde reagem formando água, teoricamente, conforme as reações:

INTRODUÇÃO

No ânodo:



No cátodo:



Reação global:



Enquanto há um fluxo de corrente elétrica, há um desvio do valor do potencial de equilíbrio em relação aquele calculado a partir da equação de Nernst⁷. Isto corresponde ao trabalho elétrico realizado pela célula, o desvio do potencial de equilíbrio é chamado de sobrepotencial, η . Para uma reação redox em um eletrodo, a densidade de corrente j é dada, no caso mais simples, pela equação Butler-Volmer:⁸

$$j = j_0 \left[e^{\left(\frac{a_A n F \eta}{RT} \right)} - e^{\left(-\frac{a_C n F \eta}{RT} \right)} \right] \quad (4)$$

Onde j_0 é a densidade de corrente de troca, a_A (a_C) é o coeficiente de transferência da reação anódica (catódica), respectivamente. Esta equação aplica-se quando a transferência de carga domina a reação a pequenos valores de j e η .

Em meio ácido, a contribuição ao sobrepotencial associada à cinética das reações é mais importante no ânodo, devido à cinética muito lenta da reação de oxidação do etanol, comparado a reação de redução do oxigênio no cátodo.⁶

Os sobrepotenciais anódicos e catódicos são respectivamente:

$$\eta_a = E_a(j) - E_{0,a} \quad \text{em que } \eta_a > 0 \text{ (oxidação do etanol)} \quad (5)$$

$$\eta_c = E_c(j) - E_{0,c} \quad \text{em que } \eta_c < 0 \text{ (redução do oxigênio)} \quad (6)$$

Desvios adicionais são produzidos pela resistência interna do sistema,

INTRODUÇÃO

principalmente devida à resistência do eletrólito, R_e , dos eletrodos e dos contatos elétricos e pela velocidade finita do transporte de massa (combustível e oxigênio) no interior da célula.³ Dessa forma, o potencial da célula é descrito como:

$$\Delta E(j) = E_c(j) - E_a(j) = \Delta E_0 - (|\eta_a(j)| + |\eta_c(j)| + R_e j) \quad (7)$$

1.1.2. Classificação

Células a combustível são classificadas conforme o tipo de eletrólito utilizado, mas também podem ser classificadas de acordo com a temperatura de operação ou combustível utilizado⁹, os principais tipos de célula¹⁰, de acordo com o eletrólito, estão descritos na Tabela 1:

Tabela 1. Características dos principais tipos de célula a combustível.

Tipo	Eletrólito	Transportador de carga	Combustível	Temperatura de operação (°C)
PEFC <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>	Membranas poliméricas hidratadas de troca iônica (Nafion®)	H_3O^+	H_2	60 - 180
AFC <i>Alkaline Fuel Cell</i>	KOH	OH^-	H_2	60-70
PAFC <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>	H_3PO_4 em carbetto de silício	H_3O^+	H_2	160-220
MCFC <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>	Li_2CO_3/K_2CO_3 , Na_2CO_3 fundido líquido em $LiAlO_2$	CO_3^{2-}	CH_4	600-800
SOFC <i>Solid Oxide fuel cell</i>	Cerâmicas, óxidos sólidos (ZrO_2 e Y_2O_3)	O^{2-}	CH_4	800-1000
DMFC <i>Direct methanol fuel cell</i>	Nafion® sólido	H_3O^+	$CH_3OH_{(aq.)}$	20-110
DEFC	Nafion® sólido	H_3O^+	$CH_3CH_2OH_{(aq.)}$	20-120

INTRODUÇÃO

<i>Direct ethanol fuel cell</i>				
DEGFC <i>Direct ethylene glycol fuel cell</i>	Nafion® sólido ou membranas de troca aniônica	H_3O^+	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	20-130
DGFC <i>Direct glycerol fuel cell</i>	Nafion® sólido ou membranas de troca aniônica	H_3O^+	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$	20-150
Microbial	Membranas poliméricas de troca iônica	H_3O^+	Glicose	20-60
Enzimática	Membranas poliméricas de troca iônica	H_3O^+	Glicose	20-40
DCFC <i>Direct carbon fuel cell</i>	Ítrio estabilizado com zircônia Carbonato fundido Hidróxido fundido	O^{2-}	Carvão	600-1000
DBFC <i>Direct borohydride fuel cell</i>	Nafion® sólido ou membranas de troca aniônica	Na^+	NaBH_4	20-85
DFAC <i>Direct formic acid fuel cell</i>	Nafion® sólido	H_3O^+	HCOOH	30-60

1.2. Eletro-oxidação de Álcoois

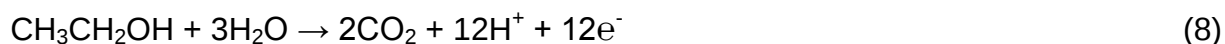
Platina é o metal mais utilizado como catalisador nos ânodos de células a combustível de álcoois devido as suas excelentes propriedades de adsorção e dissociação de pequenas moléculas orgânicas, tal como o etanol e glicerol.¹¹

Fatores como o alto custo, baixa abundância da platina (0,6 partes por bilhão da crosta terrestre), cinética lenta da reação de oxidação dos álcoois, envenenamento catalítico e formação de produtos resultantes da oxidação incompleta são grandes impedimentos para a ampla comercialização desses tipos de células a combustível.⁴

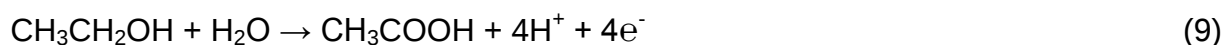
INTRODUÇÃO

1.2.1. Eletro-oxidação do Etanol

A ROE ocorre num mecanismo geral de via dupla⁴, na rota C1 representa a oxidação completa do etanol via CO adsorvido, gerando 12 elétrons:



Na rota C2 há a oxidação parcial do etanol, sem a quebra da ligação carbono-carbono, gerando ácido acético e acetaldeído, com 4 e 2 elétrons, respectivamente:



Devido à dificuldade na quebra da ligação carbono-carbono do etanol a baixas temperaturas, a rota C2 ocorre em detrimento da rota C1, com baixa eficiência e formação de produtos sem valor agregado.¹²

A formação de intermediários e monóxido de carbono adsorvidos irreversivelmente à superfície do catalisador justificam a baixa eficiência que as *DEFCs* exibem. No estado da arte, a potência máxima da célula é de 96 mW cm⁻², em meio ácido a 90 °C para catalisadores de platina pura, e de 185 mW cm⁻², em meio básico a 60 °C para catalisadores de paládio e ouro, no ano de 2015.¹³

O mecanismo detalhado da ROE é reportado como uma série de complexas reações, de etapas sequenciais e/ou paralelas, que resultam em mais de 40 possíveis intermediários e adsorbatos⁴, sendo influenciado pela composição e morfologia dos catalisadores¹⁴, tipo de eletrólito¹⁵, concentração do etanol¹⁶, pH e temperatura.¹⁷

Dos fatores que influenciam a reação de oxidação do etanol, o trabalho de Lai et al. (2010)¹⁵ mostrou, por meio de análises de voltametria cíclica (VC) e infravermelho por transformada de Fourier *in situ*, que a ROE depende significativamente da natureza do eletrólito e do pH, uma vez que os intermediários e os produtos formados podem atuar como ácidos ou bases, conforme esquema:

INTRODUÇÃO

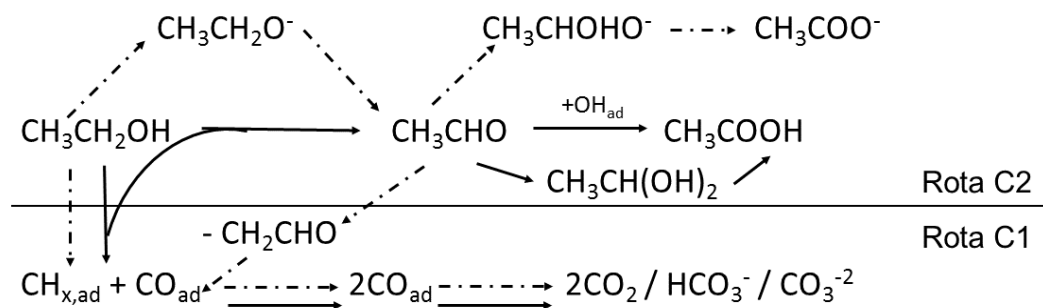


Figura 2. Mecanismo proposto para a reação de eletro-oxidação do etanol em catalisadores de platina, linha tracejada para meio básico e linha sólida para meio ácido (imagem adaptada).

Na rota C2, é sugerido como etapa inicial a quebra da ligação do hidrogênio da hidroxila do álcool, seguida da adsorção do etóxi na superfície do catalisador, que será convertido em acetaldeído após a perda de um H^+ . O acetaldeído formado pode difundir-se na solução ou ser oxidado a ácido acético.

Na rota C1, em catalisadores de platina, tanto no etanol quanto no acetaldeído pode ocorrer a quebra da ligação carbono-carbono, levando eventualmente ao dióxido de carbono, carbonato ou bicarbonato.

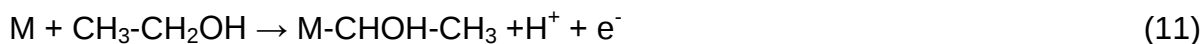
Em meio básico a proporção entre as rotas C1 e C2 é maior que em meio ácido, possivelmente pelo fato de que o acetaldeído pode ser desprotonado em meio básico, gerando um ânion com carga negativa deslocalizada em que a ligação carbono-carbono esteja mais susceptível a quebra na superfície do catalisador.

A temperatura e concentração do etanol também influenciam na seletividade da oxidação do etanol ao CO_2 . No trabalho de Wang, Jusys e Behm (2004)¹⁸ na tentativa de elucidar o complexo mecanismo da ROE, variaram-se os parâmetros de rugosidade do catalisador (Pt/C), concentração de etanol, eletrólito suporte e temperatura. Por meio de análises de voltametria cíclica acoplada à espectrometria de massas observaram que a oxidação incompleta do etanol é predominante em qualquer condição experimental, sendo que o ácido acético é o produto principal em baixa concentração de etanol (0,001 mol/L), enquanto o acetaldeído é o principal produto em alta concentração (0,5 mol/L) ou quando aumenta-se a temperatura.

Quanto maior a temperatura e menor a concentração do etanol (<0,1mol/L), maior o teor de CO_2 e também de ácido acético. Atualmente o rendimento do CO_2 em condições otimizadas não ultrapassa 7,5% em catalisadores de platina, o que torna inviável o uso das DEFCs.⁶

INTRODUÇÃO

Considerando que na rota C1, o etanol pode passar por seguidas etapas de desidrogenação, seguida da quebra da ligação carbono-carbono, é necessário que o catalisador além de possuir atividade para a adsorção do álcool atue também na adsorção dissociativa da água para completar a oxidação a CO₂, conforme reações apresentadas:



De acordo com o estudo termodinâmico da adsorção de OH em catalisadores de platina em meio ácido realizado por Climent et al. (2006)¹⁹, a adsorção do hidrogênio na platina, assim como a do etanol e a quebra da ligação carbono-carbono ocorrem em potencial menor que o da adsorção de OH, aproximadamente 0,35 V e 0,55 V *versus* eletrodo de reversível de hidrogênio (ERH), respectivamente.

Neste contexto, Song et. al.(2005)¹⁴ sugeriram um mecanismo bifuncional, onde a adsorção do etanol e seus intermediários acontecem nos sítios ativos da platina, enquanto a adsorção dissociativa da água ocorre nos sítios do estanho ou de um óxido de estanho. Dessa forma há um aumento da atividade eletrocatalítica do material pela diminuição do envenenamento dos sítios de platina com monóxido de carbono.¹⁴

A forte adsorção do monóxido de carbono na platina pode ser explicada pela teoria de orbitais moleculares, por dois efeitos simultâneos de estabilização, a transferência dos elétrons 5σ do CO para a banda d desocupada da platina e a retro-doação dos elétrons da platina aos orbitais 2π* (antiligantes) do CO.²⁰

A adição de outros metais à estrutura da platina, com a formação de ligas, mesmo em pequenas quantidades, gera o chamado efeito eletrônico de interação entre os metais, em que há uma alteração nos níveis dos orbitais de fronteira do novo material formado²¹, que pode enfraquecer a ligação Pt-CO.

INTRODUÇÃO

Na busca por uma melhor seletividade na produção de CO₂ e maior atividade catalítica, seja pelo mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico, a inserção de um ou mais metais aos catalisadores de platina têm sido amplamente investigada: PtSn²², PtNi²³, PtRh²⁴, PtRu¹⁷, PtIr²⁵, PtCo²⁶, PtSnNi²³, PtSnRu²⁷, PtSnIr²⁸, PtSnW²⁹, PtSnRh⁸, PtSnTi e PtNiTi.³⁰

Spinacé et al.(2004)³¹ estudaram a influência do método de síntese ao comparar a ação dos catalisadores comerciais aos catalisadores de platina suportados em carbono preparados pelos métodos de Bönemann, deposição espontânea, decomposição de precursores moleculares e redução por álcool. Nesse estudo, conclui-se que os métodos que promovem a formação de partículas metálicas monodispersas, de tamanho adequado (2-5 nm) e de distribuição homogênea sobre o suporte fornecem os catalisadores de melhor desempenho.

Chen et al. (2008)³² verificaram o efeito do tratamento do carbono suporte na estabilidade de catalisadores de platina por meio de 2000 ciclos de voltametria cíclica em meio ácido, e concluíram, que após tratamento oxidante do carbono, com H₂O₂ ou HNO₃, a superfície do carbono suporte é enriquecida em grupos funcionais oxigenados que aumentam a interação entre o metal e o suporte, tornando o catalisador mais estável ao evitar a dissolução do metal.

Evangelista et al. (2015)³³ realizaram análises de espectroscopia Raman de catalisadores de 20 % em massa de platina suportada em dois diferentes tipos de carbono, Vulcan XC-72 e carbono preparado pela pirólise de gás natural por plasma, para avaliar o efeito do suporte no catalisador. Os resultados dos espectros Raman mostraram que tanto o carbono da pirólise de gás natural quanto o Vulcan XC-72 são materiais semelhantes ao grafite com hibridização sp². Por meio de análises de voltametria e cronoamperometria, observaram que a platina suportada em carbono de pirólise de gás natural apresenta maior atividade na ROE devido à sua distribuição mais homogênea sobre o mesmo.

Caliman, Palma e Ribeiro (2013)³⁰ sintetizaram catalisadores de platina suportados em carbono Vulcan XC-72 pelo método de decomposição de precursores poliméricos e observaram que a adição de Ni e Ti a catalisadores de PtSn/C frente a oxidação de etanol e glicerol em meio ácido, aumenta a atividade catalítica e direciona a formação de acetaldeído como produto principal da ROE.

INTRODUÇÃO

Almeida, Kokoh e Andrade (2011)²³ avaliaram o efeito do Ni em catalisadores de Pt e PtSn suportados em carbono Vulcan XC-72. Sintetizaram e analisaram PtNi, PtSn e PtSnNi de forma semelhante ao executado por Caliman, Palma e Ribeiro (2013)³⁰. Os resultados de voltametria cíclica indicaram que a adição de Ni aos catalisadores de Pt e PtSn diminui o potencial de início de oxidação do etanol, aumentando a atividade catalítica, especialmente para a composição PtSnNi/C. A eletrólise do etanol a 0,4 V vs. ERH permitiu a determinação de acetaldeído e ácido acético como produtos da ROE por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Lima et al. (2008)³⁴ estudaram o efeito do tamanho do cristalito e da temperatura em catalisadores de Pt-Rh suportados em carbono na produção de CO₂, acetaldeído e ácido acético na ROE. Por meio de análise de *stripping* de CO constatou-se que a adição do ródio aumenta a área eletroquimicamente ativa dos catalisadores de platina, assim como aumenta a proporção de CO₂ formado em relação a catalisadores de Pt, o qual foi associado ao menor tamanho de partícula dos catalisadores Pt-Rh, ao efeito eletrônico e ao mecanismo bifuncional devido à inclusão do ródio.

Paulino et al. (2015)³⁵ sintetizaram catalisadores de Pt(111) e Pt(111)/Sn/Rh e por meio de análises de infravermelho por transformada de Fourier, constataram que o eletrólito suporte influencia fortemente no mecanismo da ROE, porque foi observada a formação de acetaldeído, ácido acético e CO₂ na presença de eletrólitos como ácido perclórico ou sulfúrico, que envolvem um mecanismo de adsorção do acetaldeído na primeira etapa de oxidação, mas não foi observada a formação do ácido acético quando o eletrólito usado foi o ácido fosfórico, porque o mesmo competia com o etanol na adsorção nos sítios catalíticos.

O artigo de revisão de Ralph e Hogarth (2002)³⁶ indicou que o catalisador PtGa suportado em carbono mostrou atividade satisfatória frente a oxidação de metanol ao diminuir o potencial de oxidação do álcool quando comparado a diversos catalisadores de platina, sendo eles: Pt, PtOs, PtPd, PtIr, PtW e PtRh.

O gálio é um metal representativo do 4º período da tabela periódica, do grupo do boro, com baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição (P.F. 29,76 °C e P.E. 2174 °C), estrutura cristalina ortorrômbica, abundância de 18 ppm na crosta terrestre e é semicondutor, sendo essa a sua principal aplicação.³⁷⁻³⁹ Entretanto, não há

INTRODUÇÃO

referência na literatura da ação desse metal frente à oxidação de álcoois renováveis, como o etanol.

Na catálise em células a combustível, o catalisador PtGa suportado em grafeno mostrou promissora atividade para oxidação do metanol e para a redução do oxigênio, em meio ácido, de acordo com os testes de voltametria cíclica e cronoamperometria do recente trabalho de Kumar et al. (2015)⁴⁰. Nesse trabalho, a formação de liga PtGa₂ e PtGa₃ justificou a melhora da atividade catalítica, em que o gálio modifica o centro da banda d da platina e que de acordo com a teoria de densidade funcional (TDF), enfraquece a ligação Pt-CO.

Os óxidos de gálio, α -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃, também apresentam atividade catalítica na oxidação do metanol, segundo o mecanismo de decomposição do metanol adsorvido investigado por Collins et al. (2005)⁴¹ por meio de análise de superfície de reação de temperatura programada usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, em que foram constatados estiramentos das ligações entre o gálio e o metanol, o metóxi, grupamento metil, monóxido de carbono e hidroxila, sendo este último presente somente no α -Ga₂O₃. Resumidamente, foi sugerido:⁴¹

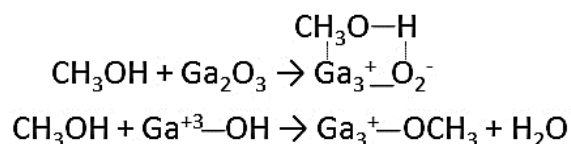
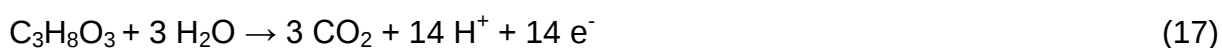


Figura 3. Adsorção do metanol em gálio.

Catalisadores contendo platina e gálio para uso em célula a combustível são objeto de várias patentes⁴²⁻⁴⁷, contudo não há patente nem estudo na literatura sobre a atuação desses catalisadores na eletro-oxidação do etanol. Se faz necessário um estudo inicial para avaliar a atividade do gálio e sua possível aplicação em células a combustível de etanol.

1.2.2. Eletro-oxidação do glicerol

A reação química de oxidação completa do glicerol libera 14 elétrons:



INTRODUÇÃO

Em catalisadores de platina, assim como na eletro-oxidação do etanol, os principais produtos formados são oriundos da oxidação incompleta do álcool, sendo eles: ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico e ácido glicólico, mas diferente do ácido acético e do acetaldeído, esses são produtos de alto valor agregado⁴⁸.

O glicerol é um produto de fonte renovável, da transesterificação de óleos vegetais na produção do biodiesel e pode ser cataliticamente oxidado, liberando energia, por meio da oxidação de suas três funções hidroxila, sem quebra da ligação carbono-carbono, possui baixo custo, baixa toxicidade, alto ponto de ebulição e densidade energética teórica comparável à do etanol.^{49,50}

Hu et al. (2011)⁵¹ avaliaram a atividade do catalisador PtBi/C na eletro-oxidação do glicerol em meio ácido e realizaram um estudo cinético, que foi proposto um mecanismo de com dez rotas e oito diferentes produtos, que foram separados e quantificados por CLAE:⁵¹

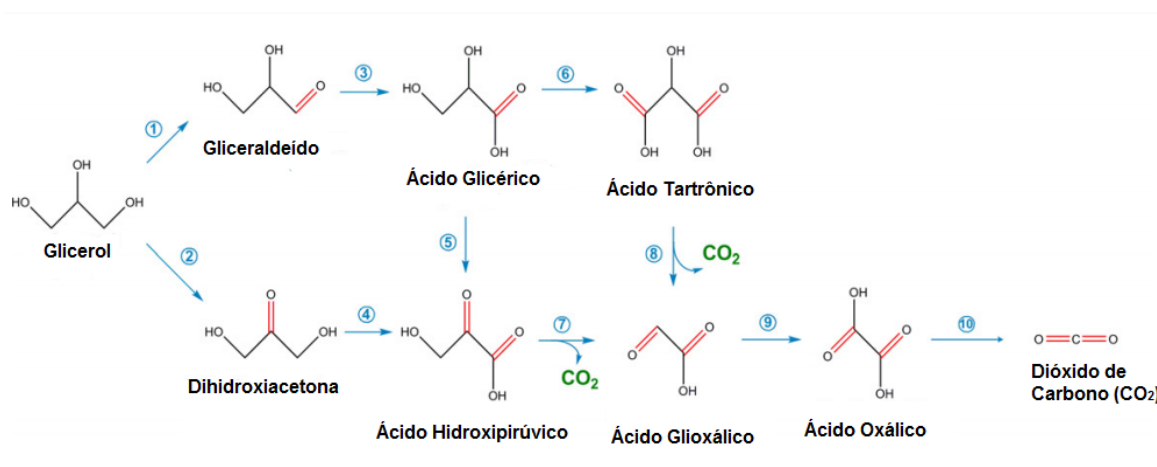


Figura 4. Mecanismo de eletro-oxidação do glicerol em meio ácido (imagem adaptada).

O mecanismo apresentado envolve uma série de etapas: reação de desidrogenação do glicerol, transferência de elétrons, reação de adsorção dissociativa da água e dessorção dos produtos. Cada etapa pode limitar a eficiência do catalisador, sendo necessário o desenvolvimento de um catalisador multifuncional que promova a oxidação do glicerol em potenciais cada vez menores.

Dentre os produtos da oxidação do glicerol, o mais interessante do ponto de vista industrial é a dihidroxiacetona, proveniente da rota 2.⁵² Este composto possui alto valor agregado, é utilizado como agente bronzeador em cosméticos e

INTRODUÇÃO

suplemento nutricional. Entretanto, a rota que leva a esse produto não é cineticamente favorável, porque a hidroxila do carbono secundário precisa ser oxidada em vez das duas hidroxilas terminais do glicerol, que são mais reativas.⁵³

Nesse contexto, muitos estudos têm sido realizados para obter um catalisador com alta eficiência na eletro-oxidação do glicerol que resulte ou na completa oxidação ou em produtos de maior valor agregado:

Zhang et al. (2012)⁵⁴ investigaram a atividade do catalisador Pt/C na eletro-oxidação do glicerol em meio básico com o objetivo de gerar energia e produtos de valor agregado. A potência máxima da célula foi de 124,5 mW cm⁻² e verificou-se a relação de aumento da potência com o aumento do pH. Os principais produtos (91%) foram o ácido glicérico e o ácido tartrônico. Constatou-se, em análises de CLAE, que em baixas concentrações de glicerol há aumento do teor de produtos mais oxidados, como os ácidos oxálico e mesoxálico.

Simões, Baranton e Coutanceou (2011)⁵⁵ aumentaram a atividade catalítica na oxidação de glicerol, ao modificar a superfície de platina e paládio com bismuto pelo método de síntese coloidal. Concluíram das análises de Difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) acoplado com EDX, que não houve formação de liga entre o bismuto e platina ou paládio, mas que o bismuto estava disperso em nanopartículas sobre a superfície daqueles, tanto que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio teve carga menor no catalisador binário nas análises de voltametria cíclica.

A adição de bismuto diminuiu o potencial de início da oxidação do glicerol e a melhora na atividade catalítica foi atribuída ao efeito bifuncional devido a formação da espécie Bi(OH)₃ a baixos potenciais, que aumenta a concentração de íons hidroxila na superfície catalítica para auxiliar na oxidação do adsorbatos.

Qi et al. (2013)⁵⁶ testaram nanotubos de carbono impregnados com platina e cobalto como ânodos de célula a combustível de eletrólito polimérico com glicerol comercial impuro em meio básico. A potência máxima da célula obtida foi superior a potência das *DEFCs*, no valor de 268,5 mW cm⁻², tal fato é justificável pois a oxidação do glicerol mesmo sem a quebra da ligação carbono-carbono gera mais elétrons que a oxidação parcial do etanol a baixas temperaturas (<80 °C).

Wang et al. (2014)⁵⁷ sintetizaram um catalisador de ouro suportado em grafeno funcionalizado com poli(4-vinilpiridina) para a oxidação seletiva do glicerol. Foram

INTRODUÇÃO

identificados e quantificados os produtos da oxidação por CLAE, observou-se a seletividade da formação de compostos de três carbonos (68,6%), como o ácido glicérico e o ácido tartrônico em detrimento a compostos de menos carbonos, como ácido glicólico, oxálico, fórmico e CO₂. Tal seletividade foi atribuída à diminuição do centro da banda d do ouro pela interação com a poli(4-vinilpiridina) no grafeno, que enfraquecia a ligação do ouro com os intermediários adsorvidos para que a quebra da ligação carbono-carbono não ocorresse.

Artem et al. (2012)⁵⁸ utilizaram o método de decomposição térmica dos precursores poliméricos para sintetizar catalisadores ternários e quaternários de Pt suportados em carbono Vulcan XC-72 do tipo C/PtNiSnMe (Me = Ru ou Ir) para investigar sua atividade frente a oxidação do glicerol em meio ácido. As análises eletroquímicas de voltametria cíclica e de cronoamperometria indicaram que os catalisadores quaternários apresentaram as maiores densidades de corrente para a eletro-oxidação do glicerol, provavelmente ao efeito conjunto do mecanismo bifuncional e da interação eletrônica dos metais com a platina.

Geraldes et al. (2015)⁵⁹ sintetizaram catalisadores binários e ternários de paládio, ouro e estanho pelo método de redução da irradiação de feixes de elétrons para a catálise da oxidação do glicerol em meio básico e obtiveram maior densidade de corrente nos catalisadores ternários. Por análises de DRX fora observada a formação de SnO₂, que sugere a melhora da atividade catalítica pelo mecanismo bifuncional.

Apesar do amplo estudo da adição de metais aos catalisadores de platina⁴ ainda não há relatos na literatura de catalisadores de platina e gálio na oxidação de álcoois como o etanol e glicerol.

Considerando os indícios da boa atividade dos catalisadores de PtGa e dos óxidos de gálio frente a oxidação do metanol^{36,40,41}, a investigação da atividade catalítica desses materiais na oxidação de álcoois renováveis e mais energéticos, como etanol e glicerol, é plausível e se faz necessária.

1.3. Ferramentas de análise

1.3.1. Difração de raios X

INTRODUÇÃO

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em catalisadores de platina ou outros metais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, $1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ m})$.²¹ A técnica é não destrutiva da amostra, simples, rápida e confiável, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina.⁶⁰

Raios X podem ser gerados quando uma partícula de alta energia cinética é desacelerada. Quando um elétron produzido em um tubo catódico colide com um alvo metálico, o elétron da camada K de um átomo do alvo metálico é liberado como um fotoelétron fazendo com que haja vacância nessa camada e para ocupar o espaço deixado, outro elétron de uma camada mais externa passa para a camada K liberando energia na forma de um fóton de raios X.

Para cada transição de nível de energia um comprimento de onda diferente é emitido, a radiação K_α é produzida quando um elétron passa da camada L para a camada K e a radiação K_β , da camada M para a camada K.²¹

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, que ocorre segundo a Lei de Bragg (18), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina de um monocristal:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (18)$$

Em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar e θ , o ângulo de difração.

Partículas inferiores a $1 \mu\text{m}$ podem apresentar desvios em relação ao valor do ângulo de Bragg calculado, devido ao efeito de alargamento dos picos em face ao diminuto tamanho das partículas. Dessa maneira, os tamanhos médios de cristalito são calculados pela equação de Debye Scherrer.⁶¹

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (19)$$

INTRODUÇÃO

Em que D é o tamanho aparente de cristalito, K é o fator forma (0,9 para forma esférica), λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura do pico à meia altura e θ_β é o ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico em radianos.

A identificação da estrutura cristalina dos materiais catalíticos e a constatação da formação de soluções sólidas entre metais é de vital importância para o estudo da reação de oxidação dos álcoois, uma vez que o mecanismo se mostrou dependente da composição, estrutura e orientação dos planos cristalino dos catalisadores.^{12,17,19,35,40,41,51,62}

1.3.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva ou EDS (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é uma técnica qualitativa e quantitativa que pode fornecer informações da composição de uma amostra simultaneamente de qualquer elemento de número atômico entre 4 (Be) e 94 (U), utilizando sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida.⁶³

Cada elemento presente na amostra emite raios X característicos devido a quantização dos níveis de energia dos elétrons. O equipamento detecta estes raios X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material⁶³.

A técnica de EDS tem as vantagens de ser não destrutiva, não necessitar de tratamento prévio da amostra e possuir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm, entretanto, por ser uma técnica de análise elementar, não é possível inferir a especiação química⁶⁴ das substâncias analisadas.

A análise quantitativa da concentração dos elementos por EDS, em percentuais de massa ou fração molar, em diferentes pontos da amostra ou em área definida, pode ser calculada por meio da comparação entre a amostra e material padrão de composição conhecida.

A análise qualitativa identifica os elementos presentes na amostra por meio de suas emissões de raios X características, mas a abundância deles não é determinada, pois, devido a limitação do equipamento, alguns elementos presentes na amostra podem ser omitidos e outros falsamente identificados.⁶⁵

INTRODUÇÃO

1.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) emprega a radiação eletromagnética de feixe de elétrons, de comprimento de onda em dimensões atômicas, para gerar a imagem ampliada de um material fino com resolução máxima de até 3 Å.^{66,67}

O microscópio eletrônico de transmissão pode fornecer informações sobre imagem, morfologia e microestrutura a partir da imagem ampliada da amostra e também pode gerar dados de parâmetros de rede, grupos espaciais, estruturas, fases e defeitos a partir do padrão de difração dos elétrons da amostra.⁶⁷

A imagem no MET corresponde ao mapeamento da distribuição de intensidade que resulta da interação dos feixes transmitidos e espalhados através da amostra, dessa forma, no MET forma-se uma imagem direta. O feixe de elétrons que interage com a amostra sofre mudanças que permitem ter diferentes tipos de contraste na imagem, por massa espessura, difração e por mudança de fase e amplitude.⁶⁸

O MET é constituído basicamente por um sistema de iluminação, uma coluna que contém o sistema de lentes eletromagnéticas, um sistema de aquisição de informação, porta amostras e detectores.

O sistema de iluminação é constituído de material termoiônico que atua na geração do feixe de elétrons que passa pelo campo magnético para focalizar o feixe de elétrons sobre a amostra. Em seguida, parte dos elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Para que finalmente, a partir da distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados, a imagem seja formada e posteriormente, magnificada.^{66,67}

1.3.4. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (ATG) é uma análise térmica que monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo, em um ambiente de temperatura, atmosfera e pressão controladas⁶⁹.

As curvas de variação de massa da ATG permitem tirar conclusões sobre a

INTRODUÇÃO

estabilidade térmica da amostra, sobre a composição, estabilidade de compostos intermediários e sobre a composição do resíduo⁶⁹. Em atmosfera oxidante, por exemplo, é possível avaliar pureza, reatividade à atmosfera ambiente e massa residual de catalisadores.⁵⁸

O equipamento de ATG básico é composto por balança registradora, suporte de amostra, sensor de temperatura, forno, programador de temperatura do forno, sistema refrigerador e um sistema de controle de atmosfera do forno (gás de purga).

A ATG é uma técnica destrutiva, mas a quantidade de amostra necessária para a análise é pequena, varia entre 0,1 µg e 10 mg. Sendo que a massa, densidade, empacotamento, tamanho de partícula, solubilidade de gases em sólidos e condutividade térmica são fatores característicos das amostras que influenciam as curvas da TG.⁶⁹

A temperatura pode ser programada para variar no modo isotérmico, quase-isotérmico, no qual a amostra é aquecida até obter massa constante em uma série de patamares de temperatura e dinâmico, em que a temperatura varia sistematicamente. Na variação da massa obtidas nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra, sendo que a derivada da variação dessa massa em relação ao tempo ou temperatura (termogravimetria derivada, DTG ou DTA), pode ser também acompanhada.

As curvas de DTG permitem a avaliação de informações adicionais, como a temperatura de início de evento térmico como uma reação ou mudança de fase, reações sucessivas e a área dos picos correspondem quantitativamente a perda ou ganho de massa da amostra.⁶⁹

1.3.5. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) ou polarização potenciodinâmica cíclica consiste em, a partir de um potencial inicial, variar o potencial do eletrodo de trabalho com velocidade de varredura constante até um potencial final e completar o ciclo ao retornar ao potencial inicial.

A resposta obtida é um gráfico (voltamograma) da variação da corrente medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo em função do potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho⁷.

INTRODUÇÃO

Um voltamograma de sistema reversível teórico que utiliza um eletrodo de trabalho plano com apenas uma substância passível de sofrer processo de oxidação por transferência de um único elétron é apresentado a seguir:

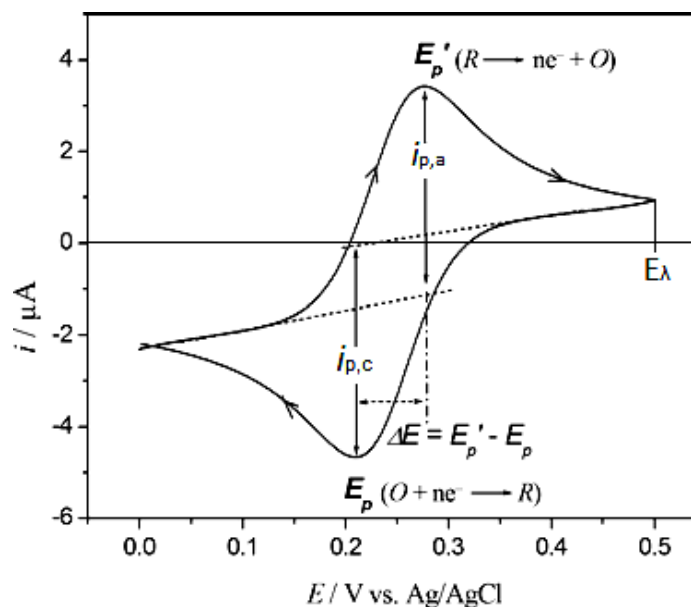


Figura 5. Voltamograma cíclico de um sistema reversível.

A medida em que o potencial aumenta até alcançar o potencial de oxidação, E_p' , o valor da corrente aumenta rapidamente alcançando um máximo, corrente de pico anódica (i_{pa}), conforme a concentração da espécie diminui.⁷⁰

No pico i_{pa} a corrente tem duas componentes, a primeira é a variação de corrente inicial abrupta necessária para ajustar a concentração da espécie na superfície do eletrodo ao seu valor de equilíbrio dado pela equação de Nernst e outra é a corrente normal controlada pela difusão da espécie do seio da solução até a superfície do eletrodo.

A corrente decai rapidamente à medida que a camada de difusão se estende para as regiões mais distantes da superfície do eletrodo até o potencial final ou potencial de inversão. Na varredura reversa, o pico refere-se à redução da espécie oxidada formada na etapa anterior.

A voltametria cíclica é largamente utilizada para diagnosticar processos que ocorrem na interface dos eletrodos, como oxidação, redução, adsorção e dessorção, é possível ainda avaliar se ocorrem em uma etapa ou mais e determinar se são reversíveis ou irreversíveis.⁷¹

INTRODUÇÃO

As condições de reversibilidade são satisfeitas quando: as concentrações superficiais da espécie oxidada e da reduzida são mantidas em valores próximos aos requeridos pela equação de Nernst, ou seja, a diferença entre o potencial do pico de oxidação e do pico de redução é de 0,059 V; os potenciais de pico independem da velocidade de varredura e da concentração da espécie; a corrente de pico é proporcional à concentração e a razão entre as correntes de pico i_{pa}/i_{pc} é 1.

Quando uma das condições de reversibilidade não é satisfeita diz-se que o sistema é irreversível, em condições de irreversibilidade, os fenômenos de polarização eletródica devem ser considerados.⁷⁰

Para que uma reação ocorra, a espécie reagente deve se aproximar da interface solução e na superfície do eletrodo participar da reação de transferência de carga e transforma-se em produto à medida que a carga elétrica envolvida é transportada ao outro eletrodo e a eletroneutralidade da solução é mantida. Caso uma dessas etapas seja lenta, diz-se que a etapa determinante da velocidade de um processo eletroquímico é causada pela polarização eletródica, que está dividida em polarização por transporte de massa, ativação e queda ôhmica.⁷⁰

A polarização por transporte de massa ocorre quando a concentração do reagente é pequena ou a corrente é elevada, em que há um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo e a velocidade do processo é limitada por difusão, migração ou convecção. Na polarização por queda ôhmica há dificuldade na manutenção da eletroneutralidade da solução devido à baixa concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga, por isso adiciona-se eletrólito se suporte.

A polarização por ativação refere-se à limitação que ocorre na transferência de carga entre a espécie e o elétron do eletrodo, ou seja, a energia de ativação do processo.⁷⁰

Eletrodo de trabalho de área reduzida, eletrólito suporte e reagente de concentrações elevadas são utilizados para minimizar o efeito da polarização por transporte de massa e de queda ôhmica e consequentemente, a polarização por ativação determina a velocidade de um processo eletroquímico nessas condições.⁷⁰

1.3.6. Cronoamperometria e cronopotenciometria

Na cinética de processos eletródicos, a cronoamperometria situa-se como um

INTRODUÇÃO

método dinâmico de análise interfacial em potencial constante, em contrapartida, a cronopotenciometria é um método estático a corrente constante.⁷

Na cronoamperometria, é aplicado um valor fixo de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo em função do tempo. Na cronopotenciometria, a corrente é fixa e o potencial é medido em função do tempo.⁷¹

Na cronoamperometria, quando o processo eletroquímico investigado é governado por difusão, a corrente é correlacionada com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell.⁷¹

$$I_t = i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = bt^{1/2} \quad (20)$$

Em que, I_t é a corrente em um tempo t , n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, C é a concentração das espécies oxidadas e D é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas.

Na equação de Cottrell, observa-se uma correlação linear entre I_t e $t^{-1/2}$, sendo b o coeficiente angular da reta proporcional à concentração das espécies oxidadas ou reduzidas, dado que os demais termos presentes na equação de Cottrell são constantes.⁷¹

Na eletro-oxidação de álcoois, a cronoamperometria é empregada em estudos de reações redox, na detecção de intermediários de reação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos acopladas a técnicas como CLAE.⁴

Na cronopotenciometria, durante o registro do potencial em função do tempo, a concentração da espécie eletroativa diminui ou aumenta nas proximidades do eletrodo e é possível correlacionar quantitativamente potencial e concentração, se o processo eletroquímico for controlado por difusão. Para tanto, é necessária ausência agitação e convecção e presença de eletrólito suporte muito mais concentrado que a espécie eletroativa.⁷²

A curva cronopotenciométrica típica apresenta-se dividida em três partes, conforme ilustração:

INTRODUÇÃO

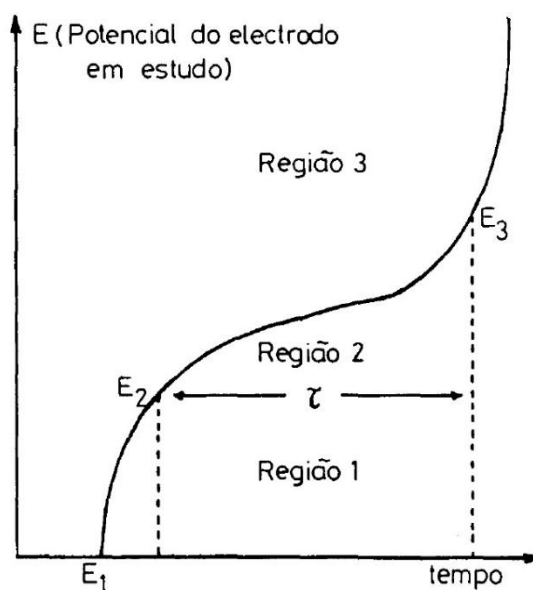


Figura 6. Curva cronopotenciométrica típica (imagem adaptada).

Inicialmente ocorre o carregamento da dupla camada, em que há um aumento brusco do potencial de abandono, E_1 , até o potencial de ocorrência da reação, E_2 ; em seguida, entre os potenciais E_2 e E_3 , a variação de potencial está relacionada a reação propriamente dita; em E_3 , a difusão da espécie eletroativa por si só já não corresponde a corrente aplicada e o potencial aumenta da decomposição eletrolítica do solvente ou eletrólito suporte.⁷²

A cronopotenciometria, aplicada ao estudo cinético de processos eletroquímicos, fornece informações sobre as reações químicas ou fenômenos de adsorção a superfície do eletrodo, assim como a determinação do coeficiente de difusão das espécies eletroativas.⁷²

1.3.7. Energia de ativação

Em um processo eletroquímico controlado pela polarização de ativação, a corrente é determinada pela velocidade de transferência de carga entre a espécie eletroativa e o eletrodo. Para contrabalancear a sobrevoltagem é necessário superar a energia de ativação da reação envolvida.

A polarização cinética é mais pronunciada para processos que geram produtos gasosos, a exemplo da eletro-oxidação do etanol e do glicerol, por que a cinética de evolução gases é complexa e lenta. Normalmente, os efeitos cinéticos

INTRODUÇÃO

diminuem com o aumento da temperatura e da diminuição da densidade de corrente.⁷

A relação entre a constante de velocidade de reação e temperatura é dada pela equação de Arrhenius:⁷

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (21)$$

Em que k é a constante de velocidade, A é uma constante chamada de fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante da lei dos gases ideais e T , a temperatura absoluta.

A corrente de uma reação eletroquímica é dada por:⁷³

$$i = nFv_r \quad (22)$$

Dado que n é número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e v_r é a velocidade da reação:

$$v_r = kC_e \quad (23)$$

A qual é proporcional a concentração da espécie eletroativa, C_e , e também a constante de velocidade, k . Dessa forma, a corrente (i) é também proporcional à constante de velocidade, (k):

$$i = nFkC_e \quad (24)$$

A correlação entre corrente e energia de ativação aparente é dada a seguir⁷⁴, sendo que A' é uma constante, (i_i, i_f) e (T_i, T_f) são correntes e temperaturas iniciais e finais, respectivamente:

$$i = nFC_eAe^{-E_a/RT} \quad (25)$$

$$i = A'e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (26)$$

$$\ln i = \ln A' - \frac{E_a}{RT} \quad (27)$$

INTRODUÇÃO

$$Ea = -\frac{\left(\ln \frac{i_f}{i_i}\right)}{\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)} x R \quad (28)$$

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Avaliar o efeito da adição de gálio a catalisadores de platina suportados em carbono Vulcan XC-72, investigar suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas frente à oxidação etanol e glicerol, visando a aplicação em células a combustível.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores do tipo PtGa/C em diferentes proporções.
- Determinar as composições empíricas dos catalisadores em análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X.
- Determinar a temperatura de calcinação da solução precursora de catalisadores por análise termogravimétrica.
- Identificar a estrutura cristalina, constatar a formação de soluções sólidas e calcular tamanho dos cristalitos dos catalisadores a partir de análises de difração de raios X.
- Obter tamanhos médios de partícula dos catalisadores e a distribuição sobre o suporte de carbono, por análises de microscopia eletrônica de transmissão.
- Ativar a superfície catalítica por meio do condicionamento do eletrodo em análise de voltametria cíclica em meio ácido.
- Analisar a atividade e estabilidade dos catalisadores frente à eletro-oxidação do etanol em meio ácido, em análises de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e determinar a energia de ativação.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Metodologia

O diagrama de fluxo de todas as etapas de síntese e análises dos catalisadores PtGa/C envolvidas nesse trabalho é apresentado na Figura 7.

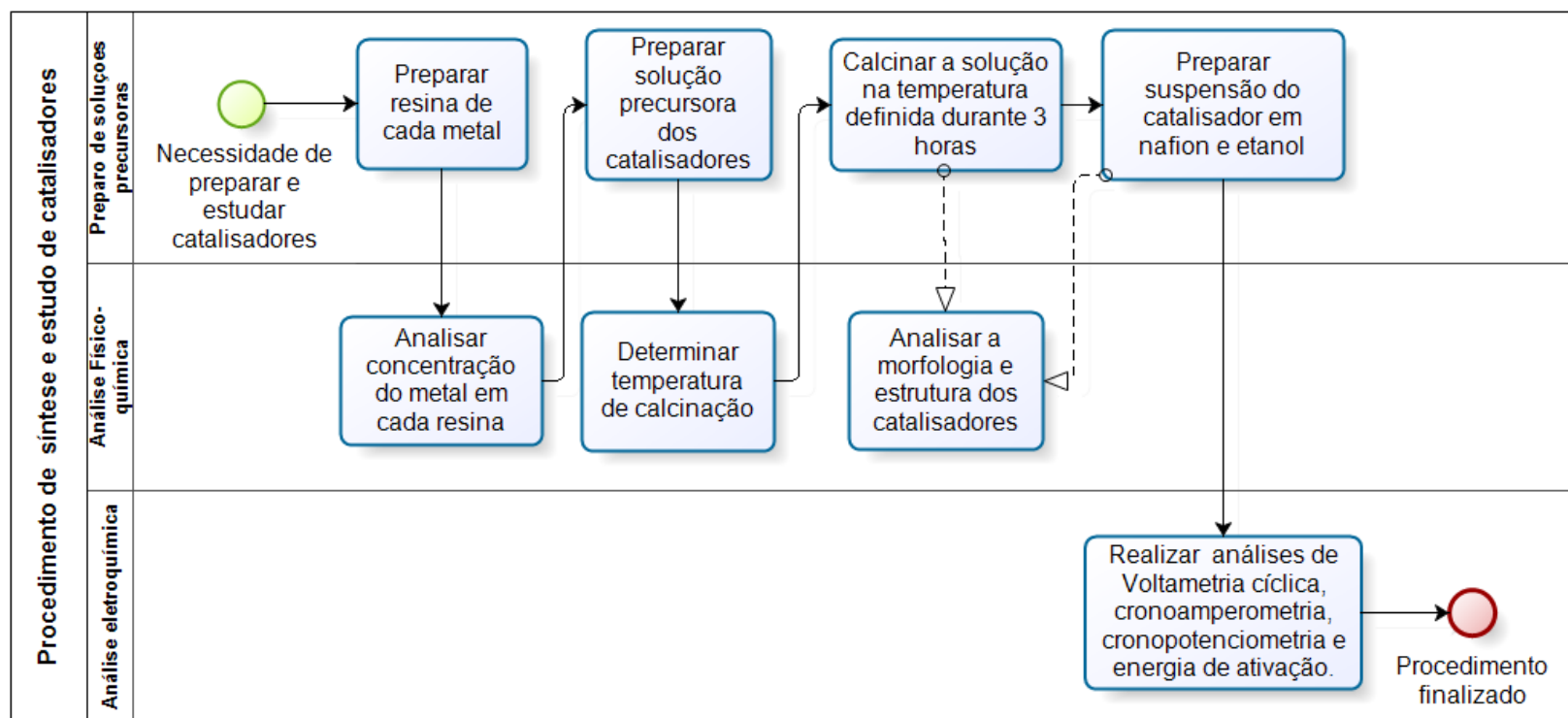


Figura 7. Diagrama resumido das etapas de síntese e análises dos catalisadores.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1. Tratamento ácido do carbono Vulcan XC-72

O procedimento de lavagem e tratamento ácido de carbono Vulcan XC-72 (Carbot) consistiu na lavagem de 2 g de carbono em água fervente por 30 minutos, seguida da lavagem com água a temperatura ambiente.

O carbono filtrado à vácuo foi colocado em solução de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich) 1,0 mol/L à quente por 30 minutos e filtrado novamente. Logo após a lavagem com ácido sulfúrico, o carbono foi seco em estufa a 100°C e calcinado em mufla (QUIMIS modelo Q318M) a 400°C por 1 hora em ar atmosférico.

3.1.2. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por meio do método de decomposição térmica dos precursores poliméricos²⁹. Os precursores (resinas metálicas) de cada metal foram preparados separadamente pela mistura de ácido cítrico (AC) (P. A. Cinética) em etilenoglicol (EG) (Merck) entre $60 - 65^\circ\text{C}$.

Após a dissolução completa do AC em EG, adicionou-se lentamente à mistura uma solução 0,05 mol/L do íon metálico dissolvido em 25 mL de álcool, isopropanol (Proquímicos) para o H_2PtCl_6 (Sigma-Aldrich) e etanol (Sigma-Aldrich) para o $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich), pois o mesmo não é solúvel em isopropanol.

A proporção molar foi de 1:4:16 entre metal, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente. Após a adição lenta da solução alcoólica do sal, a temperatura foi aumentada para $80^\circ\text{C} - 95^\circ\text{C}$ para a etapa de esterificação. As resinas obtidas foram analisadas por Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - Optima 7000 DV - Perkin Elmer), cujas concentrações foram de 14580 mg L^{-1} para a resina de platina, e de 7312 mg L^{-1} , para a resina de gálio.

Foram preparados 50 mg de cada catalisador, dos quais 30 mg (60 % em massa) corresponde ao suporte de carbono tratado e 20 mg (40 % em massa) à quantidade de metal total. A massa necessária de cada metal foi calculada a partir de suas respectivas frações de acordo com a relação a seguir.

$$\text{Massa do metal (Pt ou Ga)} = x, yMM \frac{20 \text{ mg}}{xMM_{\text{Pt}} + yMM_{\text{Ga}}} \quad (29)$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em que MM é a massa molar do metal e x e y são as frações de platina e gálio, respectivamente.

A partir das concentrações das resinas precursoras e das massas calculadas para cada metal foram obtidos os volumes de cada uma das resinas, a serem misturados com o carbono para o preparo do catalisador. O carbono e as quantidades apropriadas das resinas foram colocados em um frasco de vidro de 5 mL com 1 mL de etanol como solvente.

A mistura resultante foi levada ao banho ultrassônico (THORNTON modelo T14 ou ULTRACLEANER USC 1400) por 30 min e em seguida para a evaporação do solvente em estufa a 80°C. Finalmente, os catalisadores foram obtidos após a calcinação a 350 °C em mufla por 3 horas, com as seguintes composições nominais: Pt₁₀₀/C, Pt₉₀Ga₁₀/C, Pt₈₀Ga₂₀/C, Pt₇₀Ga₃₀/C, Pt₆₀Ga₄₀/C, Pt₅₀Ga₅₀/C e Ga₁₀₀/C.

3.1.3. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (ATG) das resinas foram realizadas em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, da temperatura ambiente até 550 °C em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100,00 mLmin⁻¹.

A ATG da solução precursora do catalisador antes da calcinação foi realizada com rampa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até a 70 °C, isoterma a 70°C por 10 min para auxiliar a vaporização do solvente; de 70 a 350 °C, rampa de 5 °C/min; isoterma a 350 °C por 3 horas e de 350 a 550 °C, rampa de 10 °C/min.

3.1.4. Difração de raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram feitas em um difratômetro Bruker D8 Advance, com fonte de radiação de cobre K α (λ = 1,5406 Å) em temperatura ambiente, com de ângulo de difração, 2θ = 10° a 90° e passo de 0,01°. Os tamanhos médios de cristalito (D) foram calculados a partir da equação de Debye-Scherrer⁶¹.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas por meio de um Microscópio Eletrônico modelo JEOL/JEM-1400, com magnificação de 800 k e tensão de 120 kV. Foram obtidas 6 imagens por catalisador e mediu-se o diâmetro de cerca de 100 partículas para cada um utilizando o software gratuito Image J.

3.1.6. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

As análises de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO 01 acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X, com o intuito de se obter a composição experimental dos catalisadores.

3.1.7. Voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria

Os ensaios eletroquímicos foram efetuados em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab 128N e 302N. Em todos os ensaios utilizou-se uma solução de H_2SO_4 (Aldrich) 0,5 mol/L como eletrólito suporte purgado com gás nitrogênio, um eletrodo de grafite de área geométrica de 4 cm^2 como contra-eletrodo e um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência.

Um eletrodo de trabalho de grafite de $0,38 \text{ cm}^2$ e previamente polido com alumina ($0,3 \mu\text{m}$), foi preparado por meio da deposição de $100 \mu\text{L}$ de uma tinta, que consiste em 5 mg de catalisador disperso em $25 \mu\text{L}$ de Nafion® e $475 \mu\text{L}$ de etanol para cada análise eletroquímica.

Na voltametria cíclica aplicou-se o intervalo de potencial entre 0,05 – 1,2 V *versus* ERH em H_2SO_4 0,5 mol/L, 1 ciclo na presença e 50 ciclos, na ausência de etanol 1,0 mol/L a 50 mV/s, logo em seguida a cronoamperometria foi realizada em uma solução 1,0 mol/L de etanol em eletrólito suporte no potencial constante de 0,4 V *versus* ERH por 2 horas e a cronopotenciometria, a corrente constante de 3 mA/cm² durante 15 horas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.8. Energia de ativação

Efetuaram-se 5 medidas de voltametria linear em etanol 1,0 mol/L e eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 10 mV/s, em 5 temperaturas diferentes controladas por banho termostático de 25, 35, 45, 55 e 65 °C, para cada catalisador de 0,05 a 1,2 V *versus* ERH. Entre cada voltametria linear aplicou-se 10 ciclos de voltametria cíclica somente em eletrólito suporte de H₂SO₄ 0,5 mol/L a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise termogravimétrica

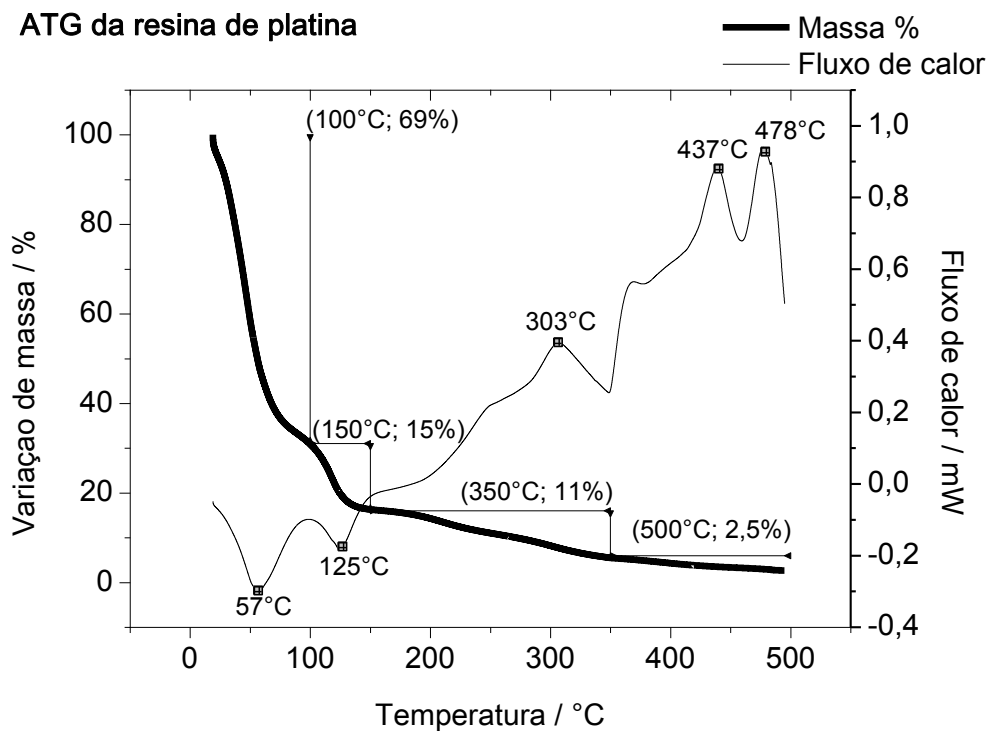
A análise termogravimétrica das resinas dos metais auxiliou no monitoramento de dois parâmetros: primeiro, na definição de uma faixa de temperatura de calcinação do catalisador (entre 350 °C e 550 °C), onde não é observada grande variação na massa da resina; segundo, na garantia de que praticamente todos os compostos orgânicos haviam sido decompostos.

Os termogramas (Figura 8a e 8b) exibem uma grande perda de massa até a temperatura de 100 °C, aproximadamente 69% para a resina de platina e 44% para a resina de gálio, associado à evaporação de solventes voláteis, etanol e isopropanol, que possuem o ponto de ebulição em 78,4 °C e 82,3 °C, respectivamente; esse processo endotérmico é verificado com a variação negativa do fluxo de calor em 55 °C e 57 °C.

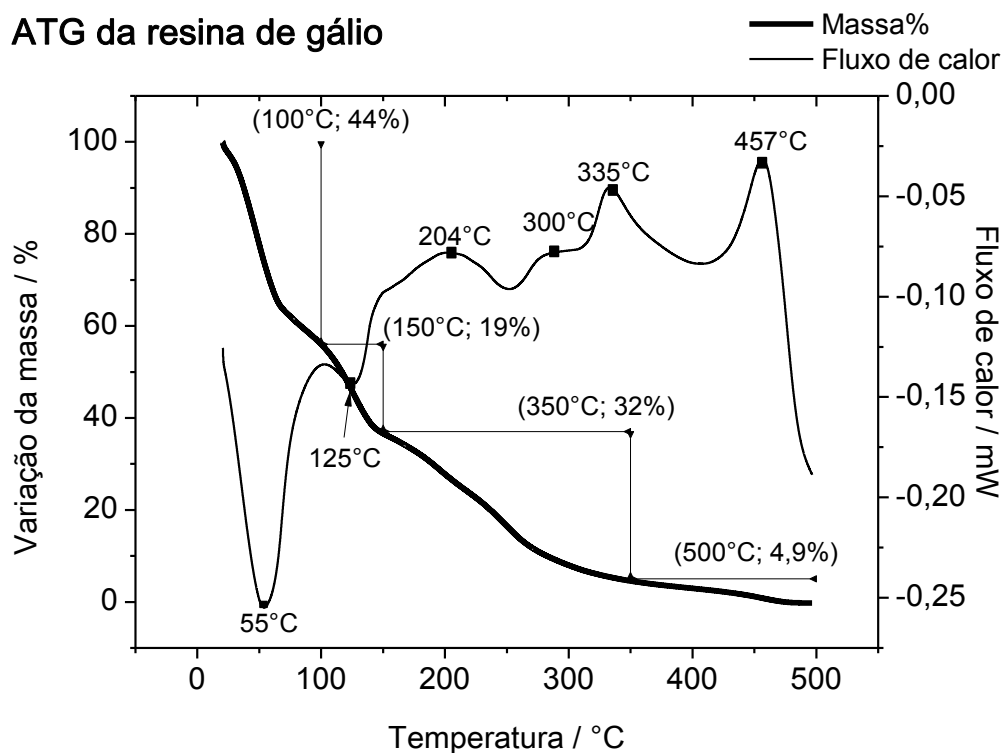
Outros processos de perda de massa em ambas resinas, um endotérmico a 125 ° e outros três exotérmicos 200-250 °C, que continuam até 350 °C, relacionado à decomposição do composto polimérico que compõe as resinas. Nessa faixa de temperatura, o ácido cítrico puro decompõe em aproximadamente 175 °C e o etilenoglicol atinge ebulição em 195 °C. A variação da massa total é de 26 % para a resina de platina e de 51 % para a de gálio. Os valores observados são diferentes para cada resina porque as concentrações de cada metal nas resinas são distintas.

Acima de 350 °C verifica-se em ambos termogramas pequena variação de massa evidenciados pela variação positiva do fluxo de calor, em 437 °C e 478 °C na resina de platina e em 457 °C na resina de gálio, possivelmente relacionados à combustão de compostos orgânicos remanescentes da resina (SO_xH) e à formação de óxidos dos metais (Ga_xO_y e PtO_x), que são processos exotérmicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



(a)



(b)

Figura 8. Termograma da resina de platina (a) e da resina de gálio (b) com rampa de aquecimento de 5° C/min da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera de ar sintético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O termograma do carbono Vulcan XC-72 (Figura 9) mostra uma perda de massa total de 9% até 350 °C, dos quais 7,6% da massa total corresponde a um fenômeno endotérmico abaixo de 100 °C que está associado à perda de umidade e 1,4%, relacionado à combustão do carbono ou dos compostos de enxofre resultantes do pré-tratamento em ácido sulfúrico, num processo exotérmico evidenciado pela variação positiva do fluxo de calor. Acima de 350 °C o carbono continua a perder massa.

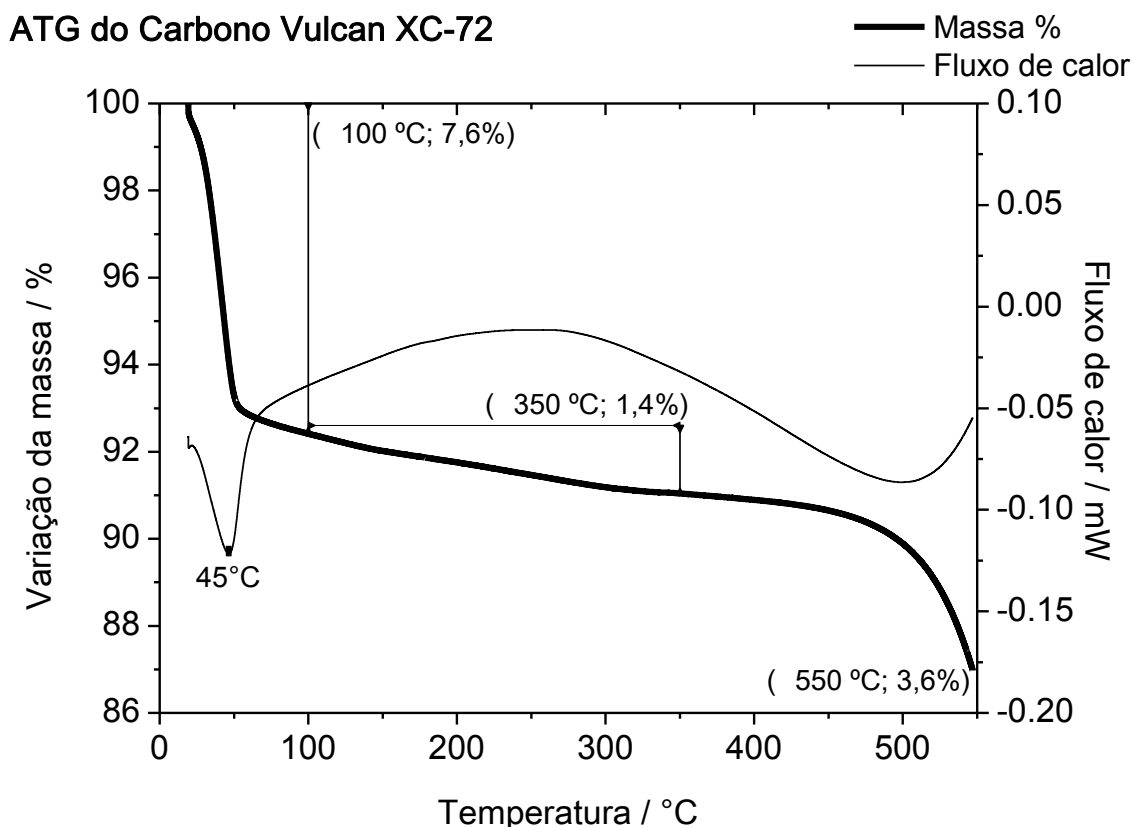


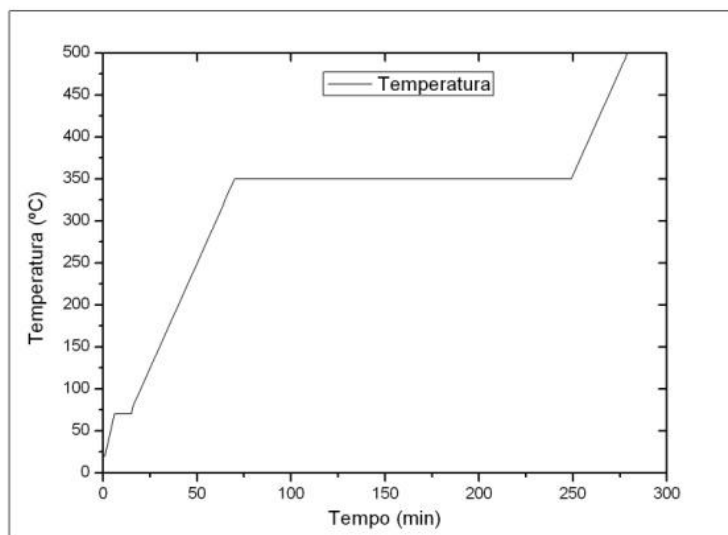
Figura 9. Termograma do Carbono Vulcan XC-72 com rampa de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente até 550°C, em atmosfera de ar sintético.

Para confirmar se a composição do catalisador era estável após a etapa de calcinação foi programada uma rampa de aquecimento similar ao processo de síntese do catalisador. A rampa de aquecimento utilizada e o termograma da solução precursora do catalisador Pt₉₀Ga₁₀/C são apresentados na Figura 10.

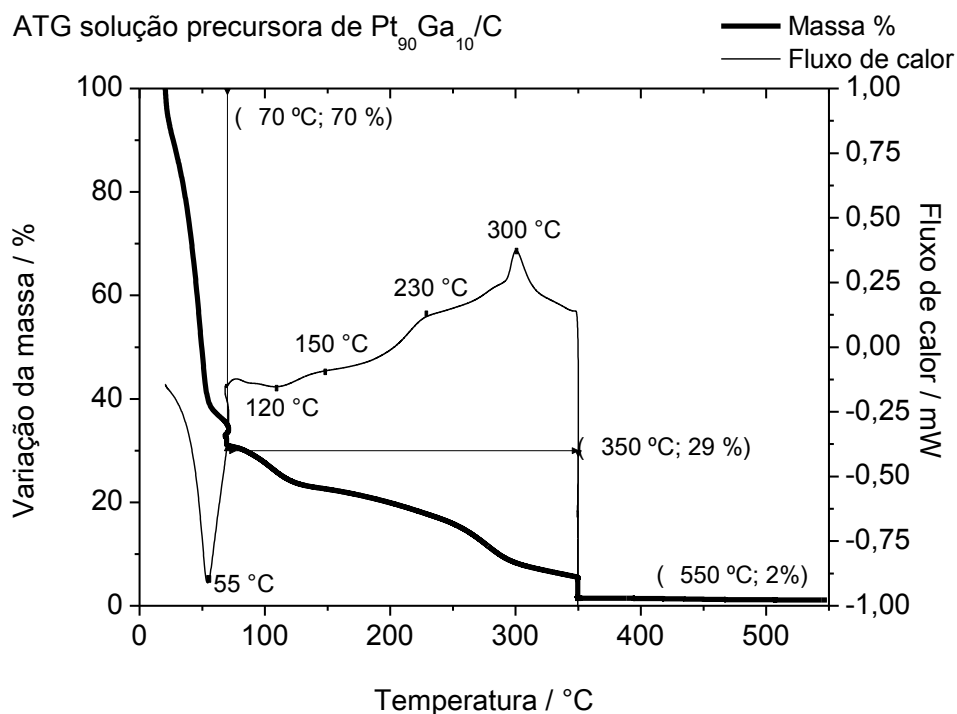
Da mesma forma que foi observada para as resinas, a solução precursora do catalisador de Pt₉₀Ga₁₀/C também apresentou um processo endotérmico abaixo de 70 °C, indicando a evaporação dos solventes, etanol e isopropanol, o que

RESULTADOS E DISCUSSÃO

representou perda de 70% de massa. Após a isoterma a 70 °C, uma contínua perda de massa (29%) refere-se à decomposição de compostos orgânicos que compõe a resina, como observado nos termogramas das resinas.



(a)



(b)

Figura 10. (a) Programa de aquecimento e (b) Termograma da solução precursora do catalisador $Pt_{90}Ga_{10}/C$ em atmosfera de ar sintético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como esperado, após a isoterma a 350 °C por três horas, não foi observada perda de massa nem variação do fluxo de calor, indicando que o catalisador possui composição fixa e estável após a calcinação.

O mesmo comportamento de perda de massa foi observado por Artem et. al (2012)⁵⁸ em uma análise termogravimétrica de uma solução precursora de um catalisador quaternário de Pt₆₀Sn₁₀Ni₁₀Ir₂₀ suportado em carbono Vulcan XC-72 realizado em condições semelhantes.

4.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

As análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Tabela 2) confirmaram que as composições nominais e experimentais de todos os catalisadores são próximas, com exceção da composição nominal Pt₆₀Ga₄₀/C.

Os valores experimentais obtidos foram considerados para os cálculos nesse trabalho, mas vale ressaltar que os dados de EDX não são quantitativos quando um padrão de referência não é utilizado.

A variação negativa entre a massa teórica e experimental dos catalisadores PtGa/C após a calcinação deve estar relacionada à combustão do carbono suporte, de uma vez que gálio e platina e seus respectivos óxidos apresentam alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor³⁹.

A ATG do carbono Vulcan mostrou 9% de perda de massa durante o aquecimento até 350 °C, deve-se ratificar que a taxa de aquecimento utilizada na análise foi de 5 °C/min e que a calcinação durou 3 horas, logo, a perda de massa dever ser maior devido ao longo tempo em que o carbono foi exposto a atmosfera oxidante.

Os catalisadores PtGa/C apresentam expressiva quantidade de oxigênio (4,7 a 10,6%), que pode estar relacionada à formação de óxidos dos metais (PtO_x ou Ga_xO_y), aos grupos oxigenados resultantes do tratamento do carbono suporte (SO_xH_y), ou ainda, em menor possibilidade, à combustão incompleta das resinas precursoras.

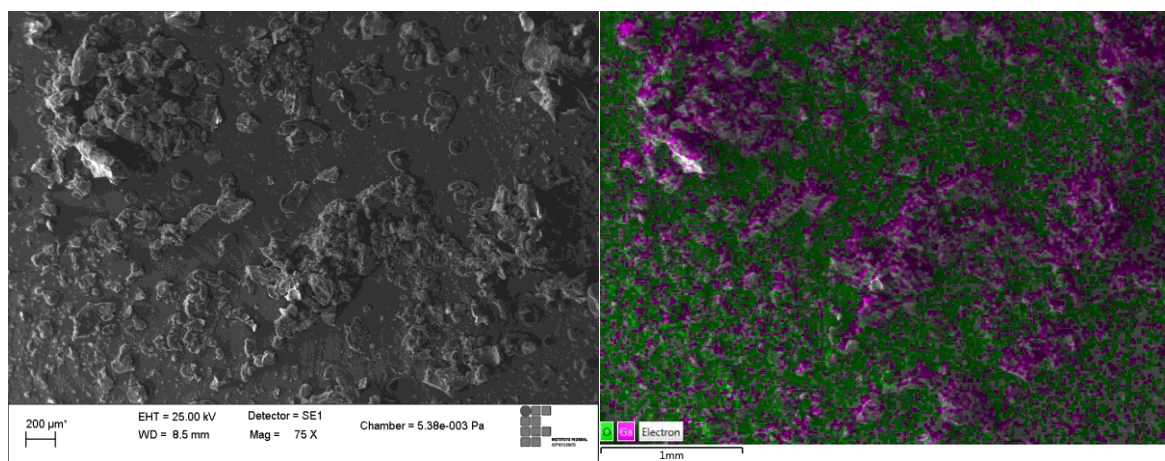
O mapa de composição das imagens dos catalisadores mostra distribuição homogênea dos metais nos materiais investigados, conforme Figuras 11 a 13.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

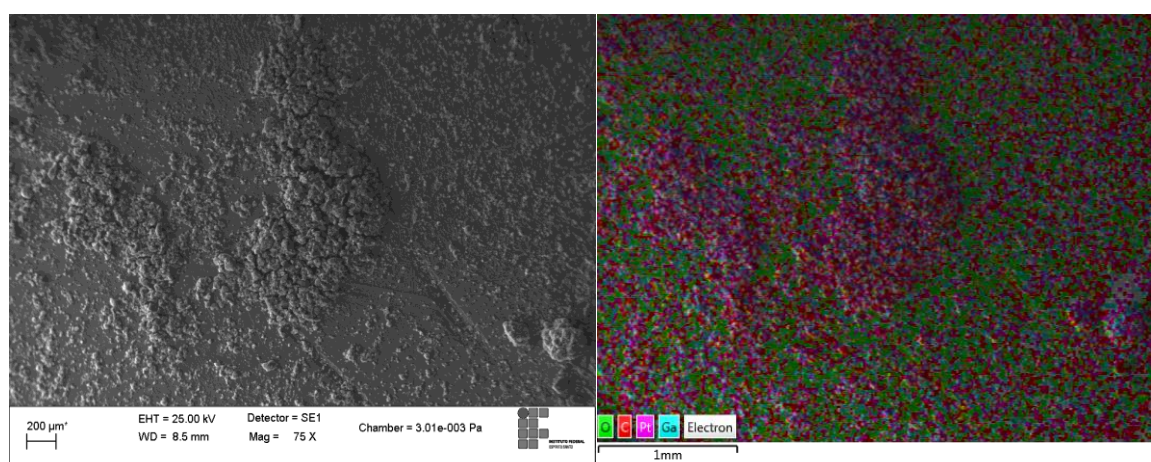
Tabela 2. Composições nominais e teóricas dos catalisadores PtGa/C.

Composição nominal Pt:Ga (% massa)	Composição experimental Pt:Ga (% massa)	Massa teórica (mg)	Massa experimental (mg)	Variação da massa (%)	Composição elementar do catalisador (% massa)			
					Platina	Gálio	Oxigênio	Carbono
0:100	0:100	50	49,7	0,6	0	25,1	65,2	9,7
90:10	90,8:9,2	50	46,2	7,6	26,6	4,7	4,7	66,0
80:20	82,9:17,1	50	44,4	11,2	25,4	5,2	5,6	63,8
70:30	68,6:31,4	50	44,8	10,4	23,6	10,7	6,8	59,0
60:40	74,7:25,3	50	42,2	15,6	14,7	4,9	6,5	73,8
50:50	54:46	50	44,1	11,8	17,5	10,2	10,3	62,0
100:0	100:0	30	19,2	36	35,0	0	3,4	61,6

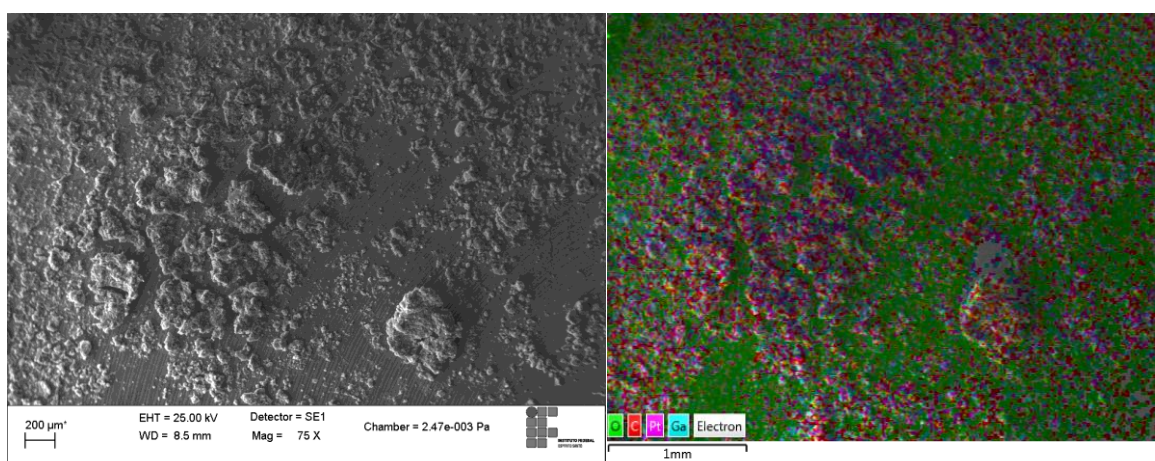
RESULTADOS E DISCUSSÃO



(a)



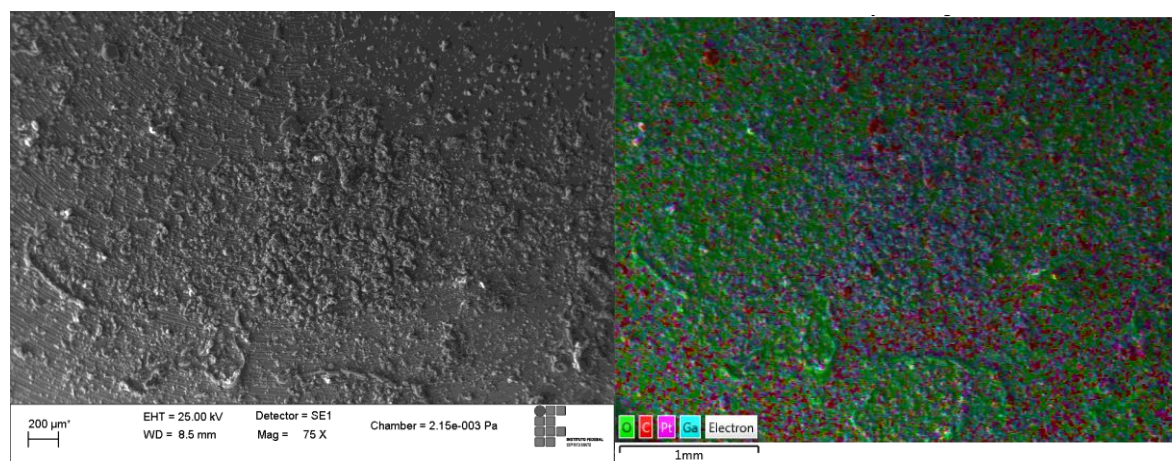
(b)



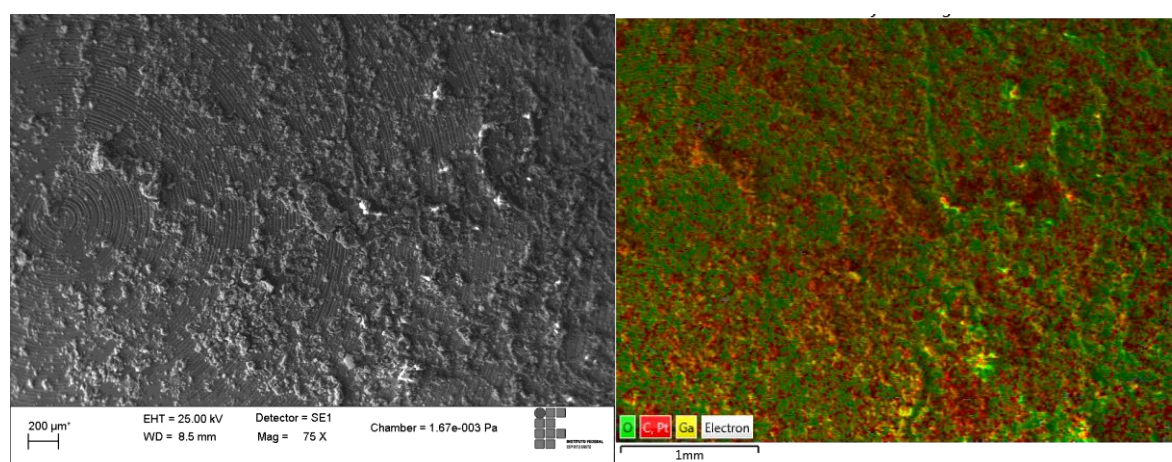
(c)

Figura 11. Micrografias dos catalisadores ao lado dos respectivos mapas de composição. (a) Ga_{100}/C , (b) $\text{Pt}_{90}\text{Ga}_{10}/\text{C}$ e (c) $\text{Pt}_{80}\text{Ga}_{20}/\text{C}$.

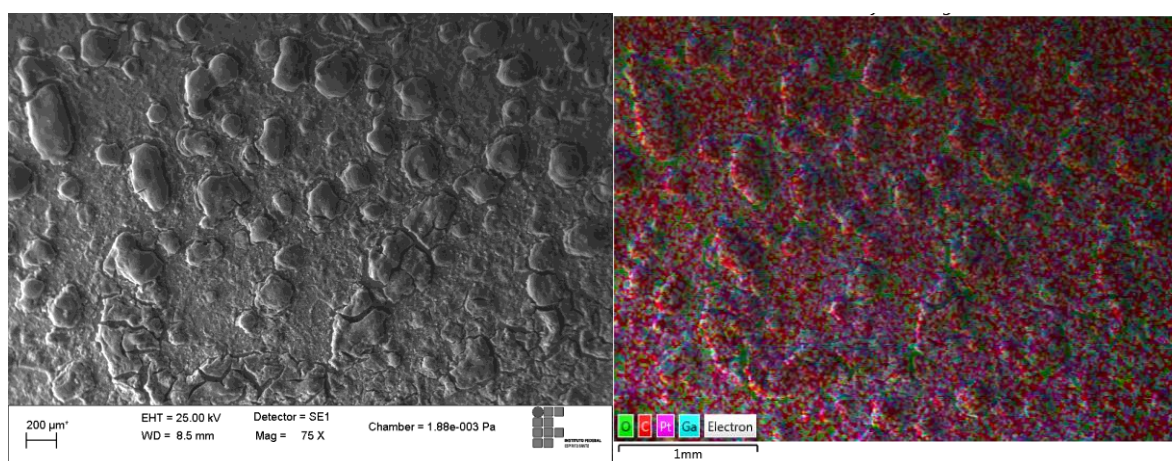
RESULTADOS E DISCUSSÃO



(a)



(b)



(c)

Figura 12. Micrografias dos catalisadores ao lado dos respectivos mapas de composição. (a) $\text{Pt}_{70}\text{Ga}_{30}/\text{C}$, (b) $\text{Pt}_{60}\text{Ga}_{40}/\text{C}$ e (c) $\text{Pt}_{50}\text{Ga}_{50}/\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

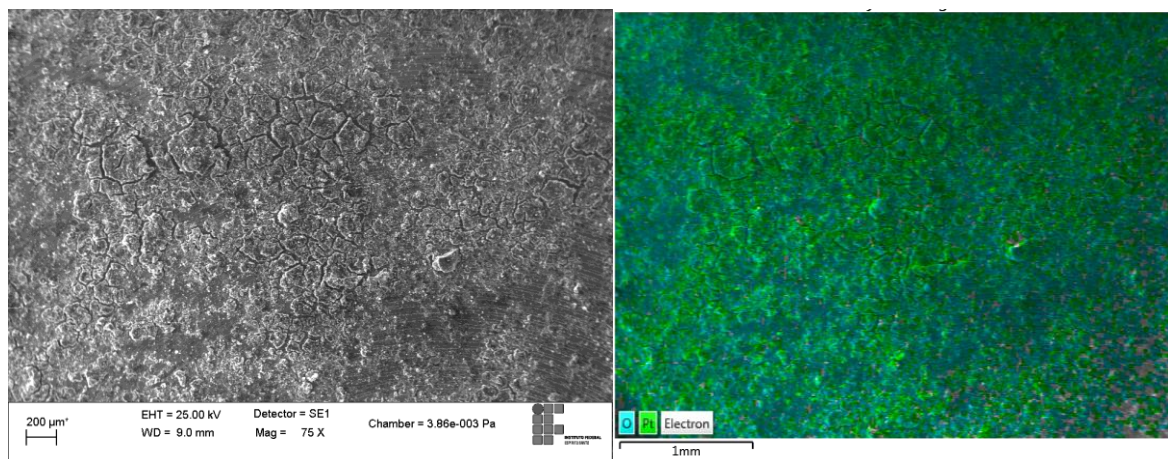


Figura 13. Micrografia do catalisador Pt₁₀₀/C ao lado do respectivo mapa de composição.

4.3. Difração de raios X

O padrão de difração de raios X dos catalisadores corresponde ao padrão da platina de estrutura cúbica de face centrada⁷⁵. Na Figura 14, os picos de difração estão marcados por linhas verticais.

Os catalisadores apresentam picos em ângulos de difração nos valores de 2θ em 39,8°; 46,2°; 67,5°; 81,4° e 85,7° referentes, respectivamente, aos planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222) da platina com estrutura cúbica de face centrada e é visível o deslocamento dos picos de difração para valores maiores de 2θ conforme aumenta o teor de gálio nos catalisadores.

Não foi identificada a formação cristalina dos óxidos de platina ou gálio, apesar da expressiva quantidade de oxigênio na composição dos catalisadores, entretanto, essa hipótese não deve ser descartada porque os óxidos podem estar presentes em quantidade não detectável pela técnica de raios X ou em forma amorfa, provavelmente devido à baixa temperatura de calcinação, já que os óxidos de gálio apresentam estrutura bem definida após aquecimento acima de 500 °C⁷⁶ e os óxidos de platina acima de 900 °C.⁷⁷

A partir dos dados de DRX foi possível calcular os parâmetros de rede e volume pela Lei de Bragg e os tamanhos médios de cristalito para cada plano de difração, pela equação de Debye-Scherrer⁶¹. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

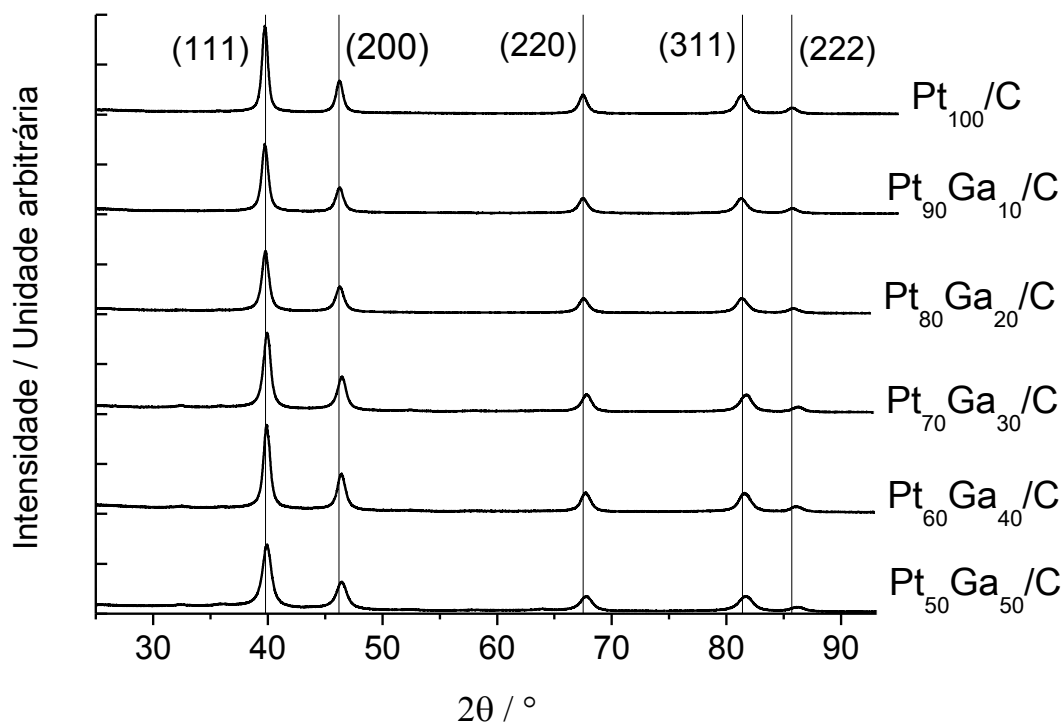


Figura 14. Padrão de difração de raios X dos catalisadores, $K\alpha_{Cu}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente, com de ângulo de difração, $2\theta = 10^\circ$ a 90° e passo de $0,01^\circ/s$.

Tabela 3. Parâmetro de rede (a), volume (V) e tamanho médio de cristalito (D) nos distintos planos de difração, para as composições experimentais dos catalisadores.

Composição experimental (% massa)	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)				
			111	200	220	311	222
Pt ₁₀₀ /C	3,922	60,33	12,9	11,8	10,9	10,1	11,0
Pt ₉₁ Ga ₉ /C	3,922	60,32	11,5	10,6	9,7	9,1	10,3
Pt ₈₃ Ga ₁₇ /C	3,919	60,19	10,7	9,4	9,0	8,7	9,7
Pt ₆₉ Ga ₃₁ /C	3,906	59,58	10,4	9,2	8,9	8,3	9,6
Pt ₇₅ Ga ₂₅ /C	3,909	59,75	11,2	9,8	8,9	8,3	8,9
Pt ₅₄ Ga ₄₆ /C	3,907	59,64	8,5	8,0	7,6	7,2	8,7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores apresentam menor parâmetro de rede do que o Pt₁₀₀/C ($a = 3.922 \text{ \AA}$), o que indica a contração da estrutura cristalina. O parâmetro de rede diminuiu de 3.922 para 3.906 $\text{\AA}$ na medida que o teor de gálio aumentou.

A adição de metais com raio atômico menor a estrutura da platina, tais como Ni, Ru, Ir ou Rh, de raios atômicos, 124, 134, 135, e 134,5 pm, respectivamente, promove uma diminuição do parâmetro de rede indicando a contração da estrutura cristalina da platina e, conseqüentemente, há um deslocamento 2θ para valores maiores, como observado na literatura^{22,27}. Como não são observados picos referentes ao gálio metálico (Ga^0) ou a seus óxidos (Ga^{+3}), não é possível inferir qual a incidência desses compostos, mas é possível afirmar que houve introdução do gálio na estrutura da platina formando uma solução sólida, pois o deslocamento dos picos de difração da platina é indício desse fenômeno.

A inserção de um metal na estrutura de outro metal pode formar uma solução sólida substitucional ou intersticial²¹. Apesar da diferença de eletroafinidade entre os metais (2,13 eV para Pt e 0,43 eV para Ga) e a diferença entre as estruturas (cúbica para Pt e ortorrômbica para Ga) levarem a possível formação de uma nova fase. A diferença de 8 % entre os raios (Pt, 139 pm e Ga, 122 pm)³⁹ não descarta a formação de solução sólida substitucional.

A estrutura cúbica de face centrada da Pt possui dois sítios intersticiais, octaédrico (maior) e tetraédrico (menor). A relação entre o raio do sítio octaédrico (r_o) e o raio do retículo cristalino (R) é dada por $r_o = 0,41R$ e do interstício tetraédrico a relação é $r_t = 0,22R$. Considerando a estrutura cúbica da Pt, os raios dos sítios octaédrico e tetraédrico são 57 pm e 31 pm, respectivamente. Portanto, a formação de uma solução sólida intersticial não deve ocorrer.

A formação de liga metálica entre platina e gálio pode enfraquecer a ligação da platina com o CO, caracterizando um efeito eletrônico do gálio na platina conforme discutido em trabalho recente⁴⁰.

A presença de metais na estrutura da platina pode suprir com oxigênio os sítios ativos do catalisador na eletro-oxidação de álcoois, devido a formação de espécies oxigenadas como o Ga_2O_3 que facilitam a oxidação do monóxido de carbono a CO_2 e desta forma aumenta a atividade catalítica ao renovar um sítio envenenado da platina pelo CO por meio do mecanismo bifuncional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da Tabela 3, os tamanhos médios de cristalito variam de 7,2 a 12,9 nm e condizem com os valores apresentados para catalisadores sintetizados a partir do método de decomposição térmica de precursores poliméricos (2 a 10 nm)³¹ e ainda que de forma pouco acentuada apresentaram crescimento em direção ao plano (111), para todos os catalisadores exceto o Pt₅₀Ga₅₀/C, que apresenta maior valor do tamanho médio no plano (222).

Todos os catalisadores com gálio mostraram tamanho menor de cristalito que o Pt₁₀₀/C, desse modo, a adição de gálio causa a diminuição do tamanho médio de cristalito e ainda um crescimento praticamente radial em relação aos distintos planos.

A eletro-oxidação de álcoois é influenciada pela orientação do plano cristalino dos catalisadores de platina, uma vez que a reação em monocristais de platina envolve diferentes etapas de adsorção, resultantes de interações das espécies adsorvidas com a superfície metálica direcionada^{19,78}.

Em um estudo teórico de TDF, Liu et. al.⁷⁹ esclareceu a localização dos pontos de estado de transição para a maioria das reações de superfície durante a ROE sobre diferentes superfícies de platina, nos planos (111), (211) e (100). Os resultados sugerem que a Pt(100) é a melhor superfície para oxidar completamente o etanol em CO₂ a baixas concentrações, os outros dois planos sofrem envenenamento da superfície por intermediários que são difíceis de decompor: acetato na Pt(111) e CHCO na Pt(211).

O acetaldeído é o principal produto no plano (111) formado em uma única etapa concertada de desidrogenação do etanol, enquanto que o ácido acético é predominante somente em condições oxidativas, como a presença de grupos OH em altos potenciais (>0,8 V).

Neste contexto, espera-se que acetaldeído seja o principal produto de oxidação do etanol nos catalisadores sintetizados, pois apresentam ligeiro crescimento em direção ao plano (111), com a exceção do Pt₅₀Ga₅₀/C, que apresenta crescimento radial.

Na medida que o teor de gálio aumenta nos catalisadores o tamanho de partícula no plano (111) diminui. Portanto, os catalisadores PtGa/C poderão ser mais seletivos para a formação de espécies mais oxidadas como ácido acético e CO₂, em comparação com o Pt₁₀₀/C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores são apresentadas nas Figuras 15 a 18, com os respectivos histogramas de distribuição de diâmetro de partícula e valor médio dos diâmetros indicados.

Na eletro-oxidação de álcoois, a reação ocorre na superfície do catalisador, infere-se, portanto, que quanto menor e mais distribuídas as partículas metálicas estiverem sobre o suporte carbonoso melhor seja a atividade devido à maior área superficial e homogeneidade.

Pela análise das imagens de MET, todos os catalisadores (partículas pretas) apresentam dispersão heterogênea pelo suporte de carbono (cinza claro) e formato aproximadamente circular.

Dos histogramas consta que conforme aumenta a quantidade de gálio nos catalisadores há uma distribuição menos assimétrica da população de tamanhos, com valores médios entre 7,3 e 18,9 nm. Tais valores encontram-se acima dos valores obtidos a partir das análises de difração de raios X, que estavam entre 7,2 e 12,9 nm, o que indica a formação de aglomerados.

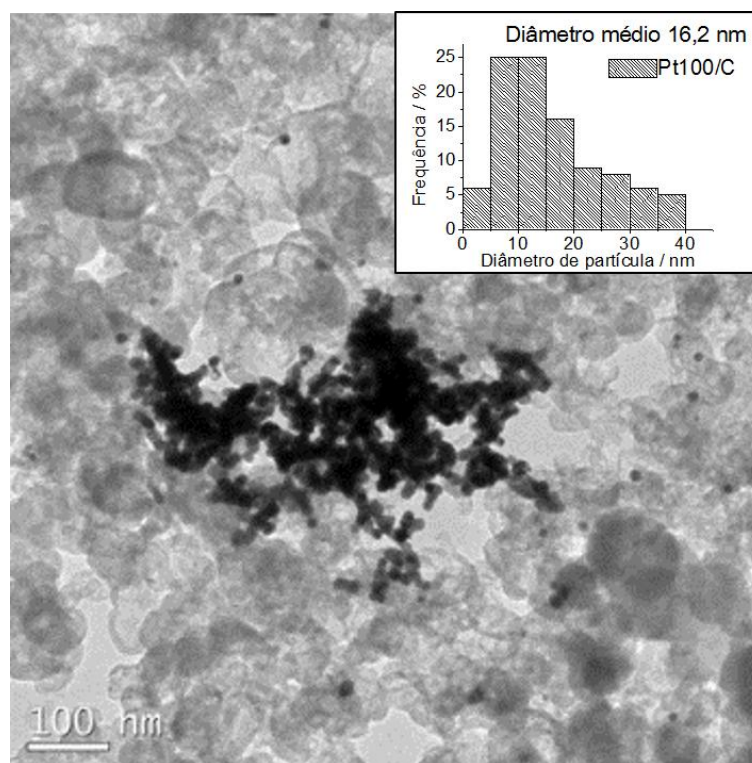
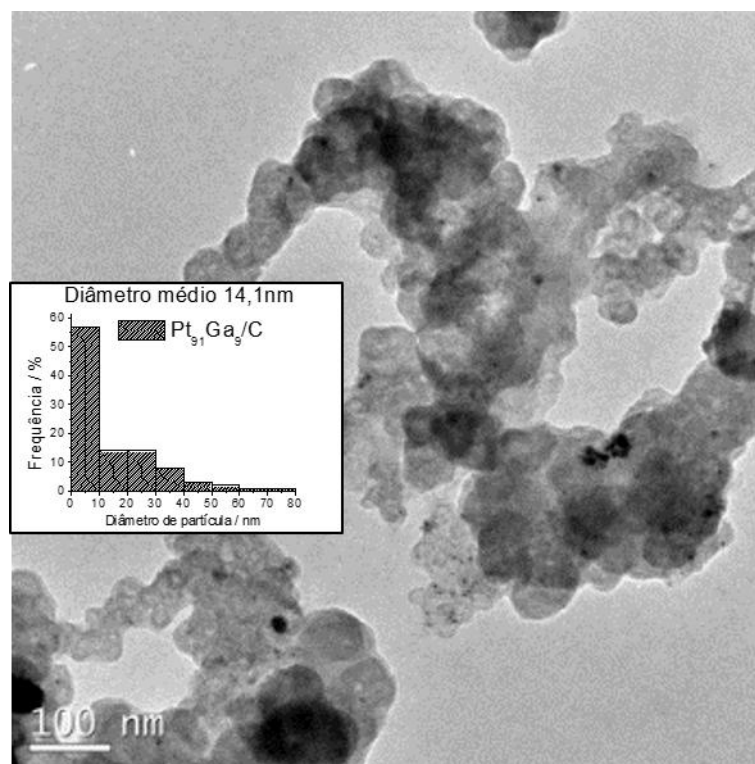
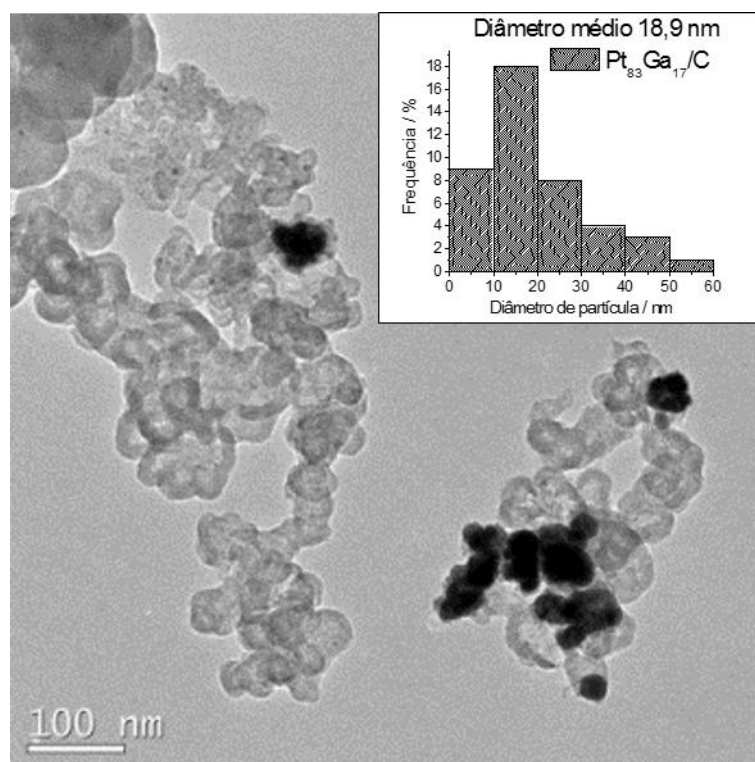


Figura 15. Imagem de MET e histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula do Pt₁₀₀/C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



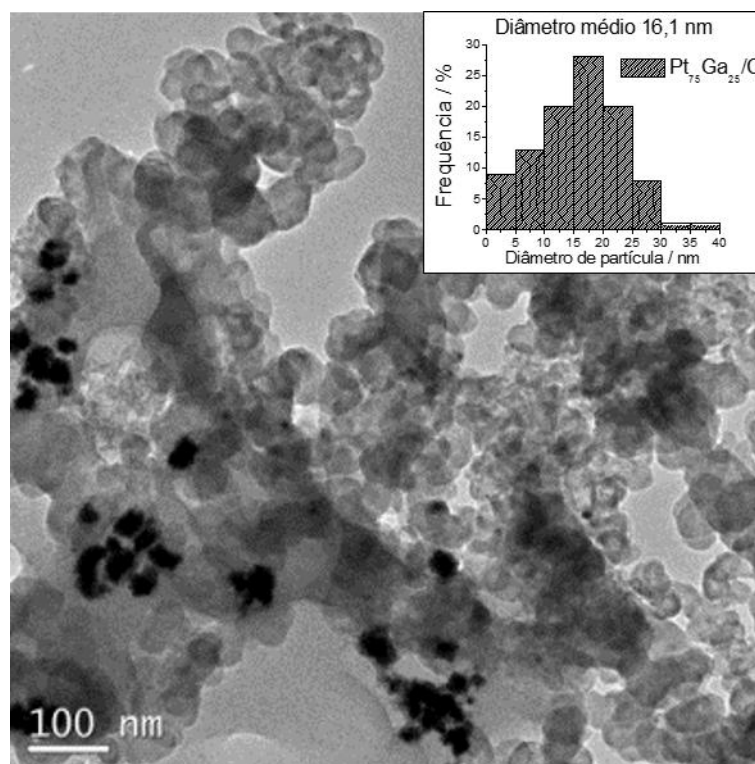
(a)



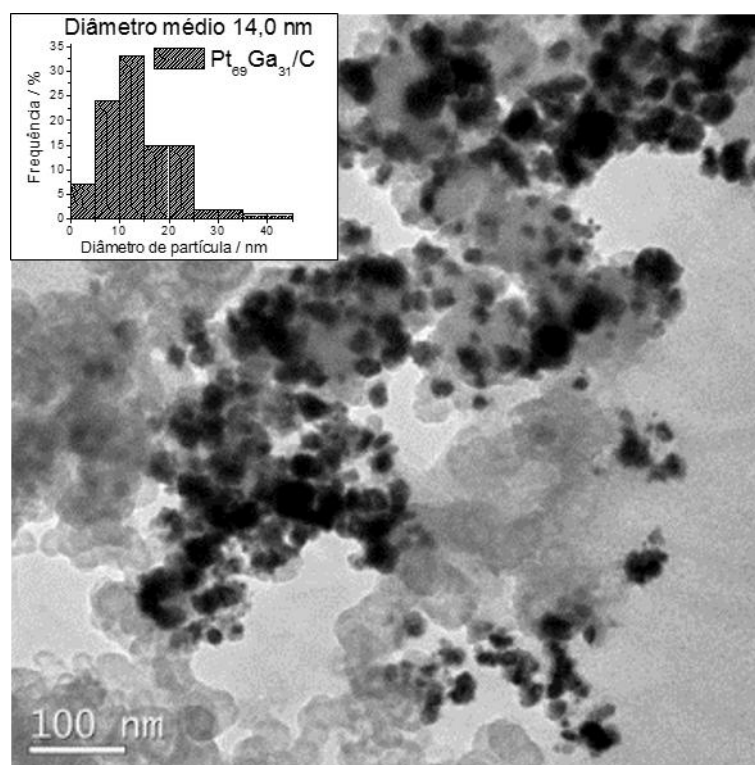
(b)

Figura 16. Imagens de MET dos catalisadores e histogramas com a distribuição dos tamanhos de partícula: (a) Pt₉₁Ga₉/C e (b) Pt₈₃Ga₁₇/C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



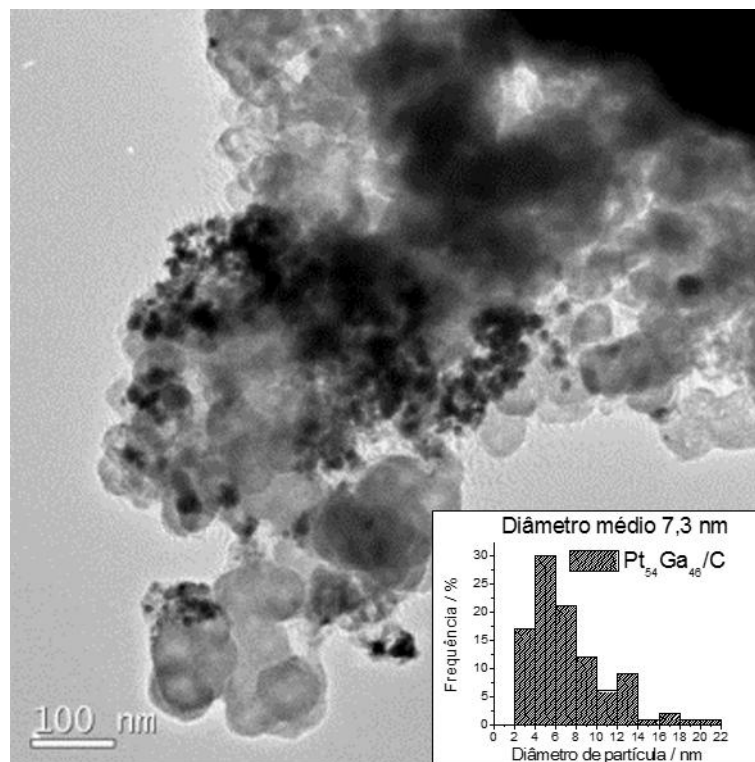
(a)



(b)

Figura 17. Imagens de MET dos catalisadores e histogramas com a distribuição dos tamanhos de partícula: (a) Pt₇₅Ga₂₅/C e (b) Pt₆₉Ga₃₁/C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



(f)

Figura 18. Imagem de MET e histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula do $\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$.

4.5. Voltametria cíclica em meio ácido

O potencial de redução padrão do gálio é de $-0,55 \text{ V}^{39}$ ($\text{Ga}^{+3}/\text{Ga}^0$), no intervalo de potencial estudado (0,05 a 1,2 V vs. ERH) ocorre a oxidação de Ga^0 e Ga^{+1} a Ga^{+3} . Pelas análises de DRX não foi identificado gálio metálico na forma cristalina e pela energia dispersiva de raios X, o alto teor de oxigênio da amostra indica a formação de óxido de gálio nos catalisadores.

De acordo com o diagrama de Pourbaix⁸⁰ (potencial vs. pH), Figura 19, observa-se que em $\text{pH}=1$ ocorre teoricamente a transição entre as espécies Ga^{+3} e HGao_2^{-2} em aproximadamente 0,3 V, o que é condizente com o perfil obtido do voltamograma do Ga_{100}/C (Figura 20-b), que tem a contribuição do carbono Vulcan (Figura 20-a) e das transições entre $\text{Ga}^{+3}/\text{Ga}^{+1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

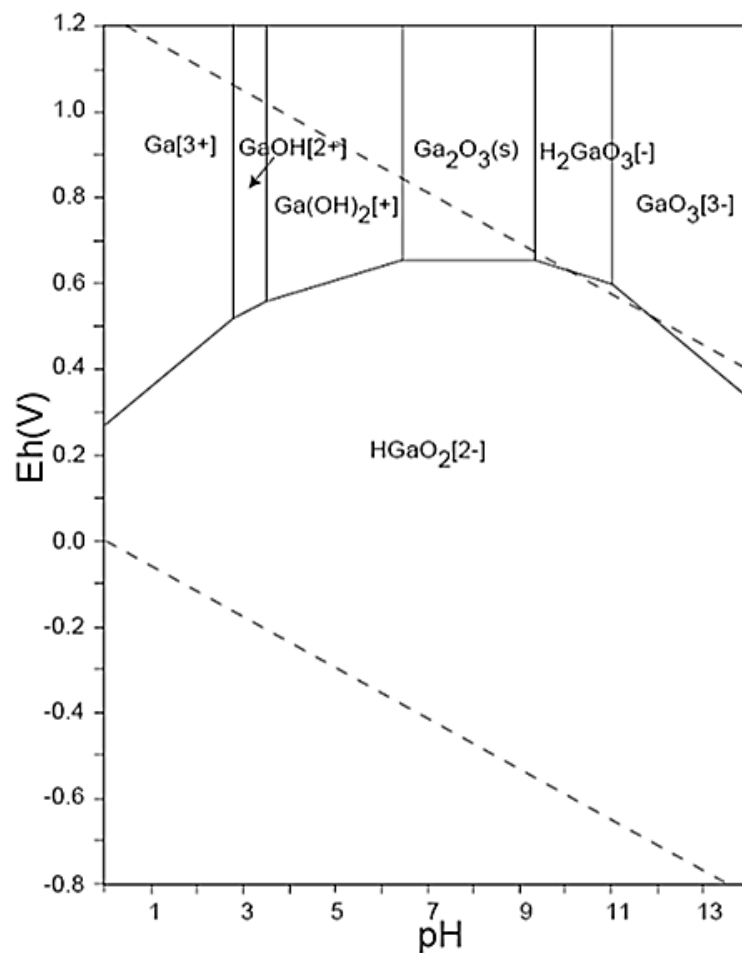


Figura 19. Diagrama de Pourbaix (Eh vs. pH) do gálio.

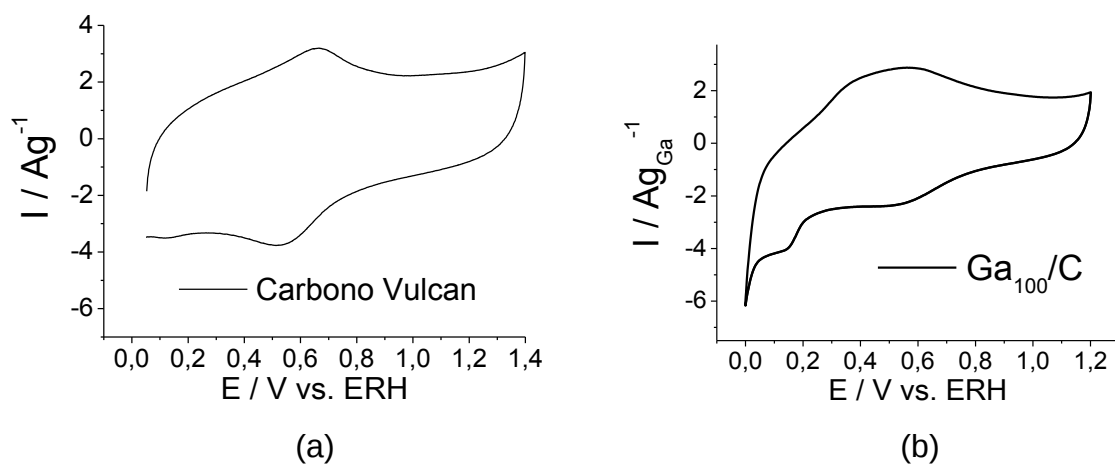


Figura 20. Voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s.. (a) Carbono Vulcan XC-72 e (b) Ga_{100}/C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil voltamétrico dos catalisadores PtGa/C (Figura 21) assemelha-se ao perfil da platina pura⁷⁰ em junção ao perfil do carbono Vulcan XC-72 e ao perfil do Ga₁₀₀/C (Figura 20).

Nos voltamogramas dos catalisadores PtGa/C, os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,35 V vs. ERH), assinalados pela região (1), a formação irreversível dos óxidos de platina (0,7 – 1,0 V), região (2), e a redução desses óxidos, região (3), estão parcialmente definidos, provavelmente devido ao bloqueio da platina pela oxidação incompleta do material carbonáceo da resina precursora durante a calcinação³³ e também pela influência do gálio.

A influência do suporte de carbono no catalisador Pt₁₀₀/C e também do gálio nos catalisadores PtGa/C aumenta a corrente na região do carregamento da dupla camada na região (4) (0,4 – 0,8 V), principalmente nas composições com maior teor de gálio, Pt₆₉Ga₃₁/C e Pt₅₄Ga₄₆/C.

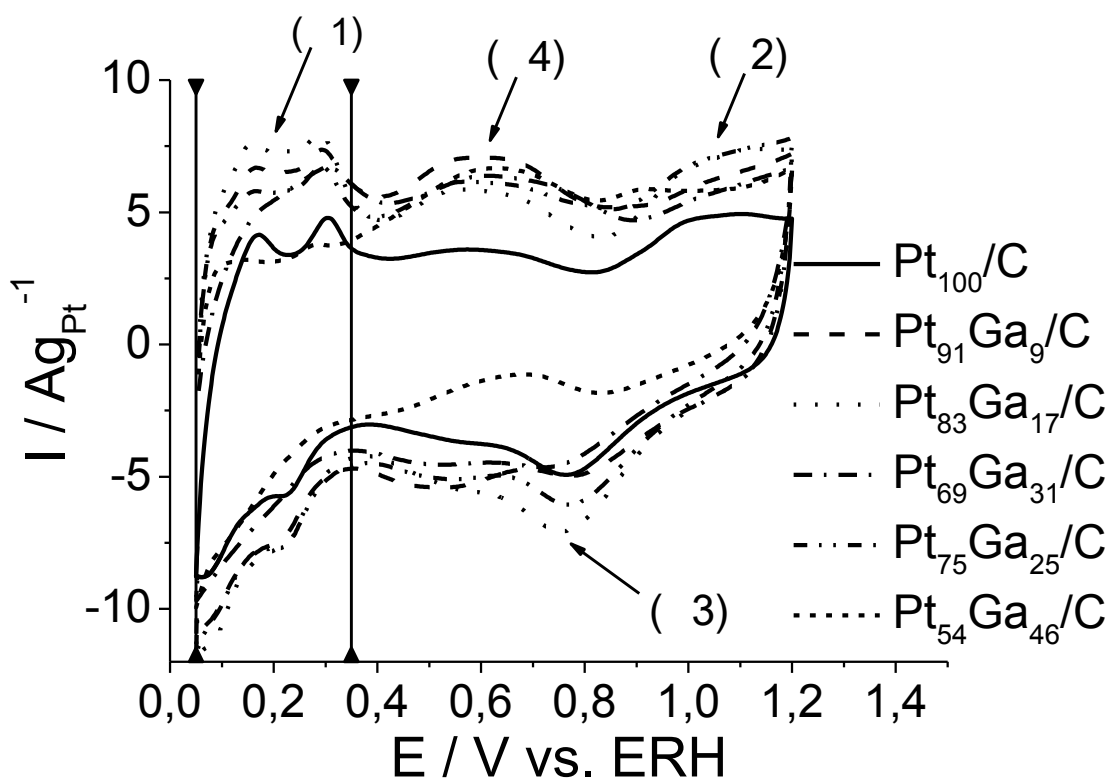


Figura 21. Voltamogramas cíclicos em H₂SO₄ 0,5 mol/L de acordo com as composições empíricas dos catalisadores, com velocidade de varredura de 50 mV/s.

O cálculo da área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) de um eletrodo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

é um dos principais parâmetros para a determinação da atividade catalítica de um material. Na VC é possível estimar a área e comparar a diferença entre os materiais assumindo que a adsorção de uma monocamada de H₂ na platina pura fornece a carga de 0,210 mC/cm², conforme a equação:⁸¹

$$ASEA = Q_H/[Pt] \times 0,210 \quad (30)$$

Em que $Q_H/[Pt]$ é a carga de dessorção de hidrogênio normalizada pelo teor de platina (C/g_{Pt}).

Dessa forma, integrou-se a região compreendida entre 0,05 a 0,35V vs. ERH da Figura 21 para cada catalisador e os valores obtidos estão na Tabela 4. Conforme aumenta o teor de gálio em até 25% nos catalisadores aumenta também a área, acima desse valor tende a diminuir.

Tabela 4. Carga da região de adsorção e dessorção de hidrogênio e área eletroquimicamente ativa dos catalisadores PtGa/C em meio ácido.

Catalisador Pt:Ga/C (%massa)	Carga dessorção de H ₂ (Cg _{Pt} ⁻¹)	Carga adsorção de H ₂ (Cg _{Pt} ⁻¹)	Área ativa (m ² /g _{Pt})	[Ga] mgL ⁻¹
Pt ₁₀₀ /C	24,0	39,8	18,9	0,00
Pt ₉₁ Ga ₉ /C	51,5	64,5	30,7	1,19
Pt ₈₃ Ga ₁₇ /C	56,6	67,2	32,0	0,87
Pt ₇₅ Ga ₂₅ /C	70,1	100,0	47,6	3,66
Pt ₆₉ Ga ₃₁ /C	41,5	55,3	27,7	2,03
Pt ₅₄ Ga ₄₆ /C	28,4	52,3	24,9	1,56

A adição de gálio à platina nos catalisadores sintetizados provocou um considerável aumento da área ativa quando comparado a catalisadores com adição de níquel e/ou estanho pelo mesmo método de síntese, de acordo com dados da literatura, Pt₈₆Ni₁₄/C, Pt₇₂Sn₂₈/C e Pt₇₀Sn₂₅Ni₅ apresentaram 2, 8 e 11 m²/g_{Pt} de área ativa²³, respectivamente.

Da Tabela 4, os baixos valores de concentração de gálio, em ordem de ppm determinados por ICP-OES, na solução do eletrólito suporte durante a varredura de potencial na voltametria cíclica em condição severa (após 1000 ciclos) são

RESULTADOS E DISCUSSÃO

decorrentes da oxidação do gálio metálico e da formação de compostos de gálio em solução pela a transição entre as espécies $\text{Ga}^{+3}/\text{Ga}^{+1}$, conforme a Figura 19. A dissolução da platina foi menor ($0,049 \text{ mgL}^{-1}$) nas mesmas condições de análise.

4.6. Voltametria cíclica em etanol

O material de gálio suportado em carbono (Ga_{100}/C) não apresentou atividade catalítica na ROE, o voltamograma permaneceu inalterado após a adição de etanol, conforme Figura 22 quando comparada a Figura 20.

A composição do catalisador Ga_{100}/C apresenta alto teor de oxigênio, indicando a possível formação do óxido Ga_xO_y , mas não foi observada por meio de DRX a formação cristalina das fases α ou β , que mostraram atividade catalítica na oxidação do metanol.⁴¹

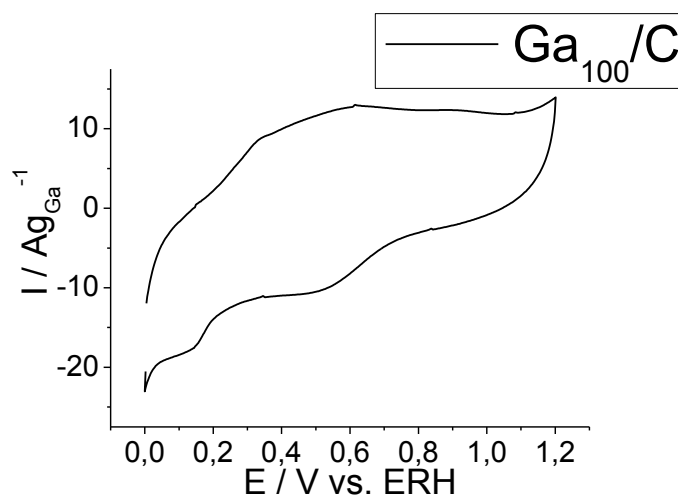


Figura 22. Voltamogramas cíclico do Ga_{100}/C em Etanol 1,0 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L, em velocidade de varredura de 50m V/s.

A voltametria cíclica em etanol foi iniciada após condicionamento do eletrodo em 0,05 V por 5 segundos. Os voltamogramas, divididos em duas partes para melhor compreensão, são apresentados na Figura 23 e os valores de corrente de cada pico são apresentados na Tabela 5.

A voltametria em etanol está dividida da seguinte forma: no sentido positivo de varredura de potencial, os catalisadores $\text{Pt}_{91}\text{Ga}_9/\text{C}$ e $\text{Pt}_{83}\text{Ga}_{17}/\text{C}$ apresentam três picos (1, 2 e 3), $\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}$ e $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$ tem dois picos (2 e 3), $\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$ e Pt_{100}/C tem somente o pico (3). No sentido negativo de varredura, todos os catalisadores

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentam 2 picos (1' e 2').

Conforme avança o potencial há um aumento da corrente relacionado à oxidação do etanol, os picos (1), (2) e (3) devem ser interpretados como resposta da oxidação de diferentes espécies orgânicas adsorvidas à superfície do catalisador.

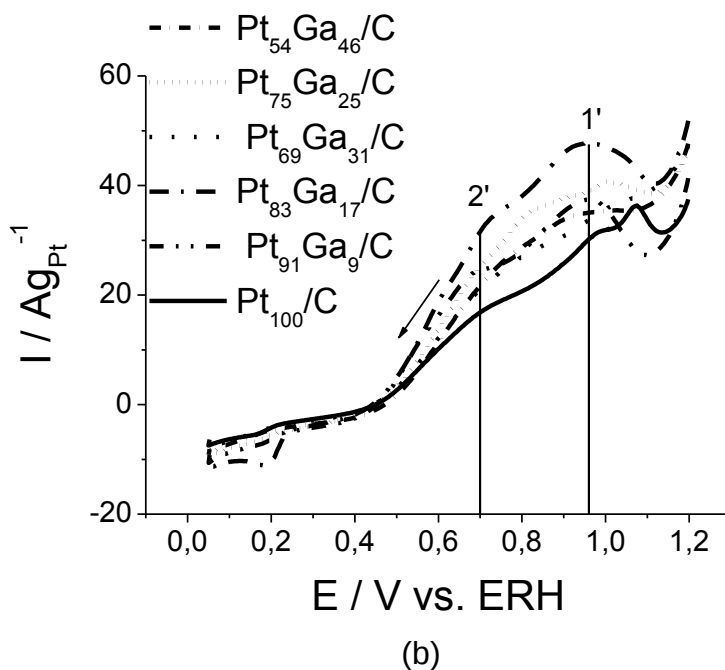
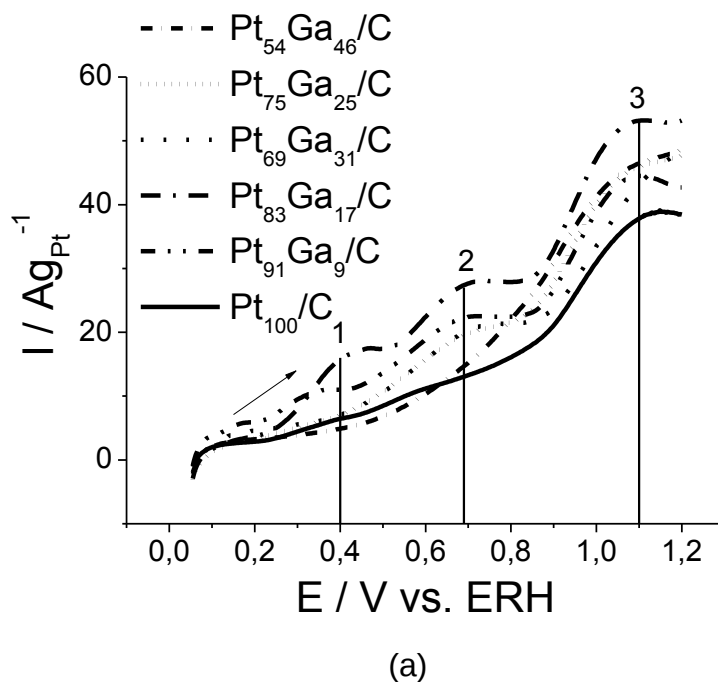


Figura 23. Voltamogramas cíclicos das composições nominais dos catalisadores em Etanol 1,0 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L, em velocidade de varredura de 50m V/s. (a) Varredura no sentido positivo do potencial e (b) Varredura no sentido negativo do potencial.

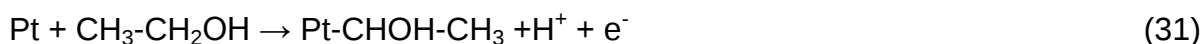
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da Tabela 5, a densidade de corrente dos catalisadores PtGa/C é superior ao Pt₁₀₀/C, dessa forma, pode-se inferir que o mecanismo de oxidação do etanol é influenciado pela adição de gálio ao catalisador. A adição de até 31% de gálio promoveu um aumento significativo da densidade de corrente em comparação com Pt₁₀₀/C.

Tabela 5. Valores de corrente com respectivos potenciais de pico dos catalisadores na voltametria em presença de etanol.

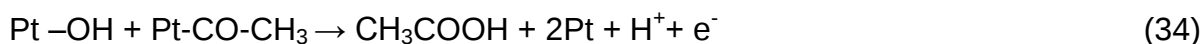
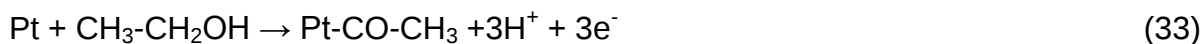
Catalisador	E ₁ (V)	I ₁ (A g _{Pt} ⁻¹)	E ₂ (V)	I ₂ (A g _{Pt} ⁻¹)	E ₃ (V)	I ₃ (A g _{Pt} ⁻¹)	E _{1'} (V)	I _{1'} (A g _{Pt} ⁻¹)	E _{2'} (V)	I _{2'} (A g _{Pt} ⁻¹)
Pt ₁₀₀ /C					1,1	37,8	1,07	36,6	0,98	31,1
Pt ₉₁ Ga ₉ /C	0,35	10,3	0,69	22,8	1,1	44,4	0,96	37,2	0,69	24,9
Pt ₈₃ Ga ₁₇ /C	0,35	16,9	0,69	27,4	1,1	53,3	0,96	47,7	0,72	34,5
Pt ₆₉ Ga ₃₁ /C			0,69	24,3	1,1	43,4	0,96	36,5	0,8	27,4
Pt ₇₅ Ga ₂₅ /C			0,69	24,3	1,1	46,4	0,96	40,6	0,8	35,4
Pt ₅₄ Ga ₄₆ /C					1,1	46,5	0,96	36,5	0,8	29,9

Da Figura 23 consta que a densidade de corrente na região de adsorção de hidrogênio é menor que nos voltamogramas em ausência de etanol (Figura 21) devido à adsorção dissociativa de moléculas de etanol à platina³⁰, conforme reação:



De acordo com os estudos de Wang, Jusys e Behm (2004)¹⁸, acetaldeído e ácido acético são os principais produtos da reação, sendo o acetaldeído principal produto a baixos potenciais (>0,8 V) cuja formação é dificultada devido ao bloqueio do catalisador por CO e compostos carbonáceos adsorvidos (C_xH_y, C_xH_yO_z).

O pico 2 na Figura 23-b além de estar relacionado à continua oxidação do etanol a acetaldeído, pode também gerar ácido acético, conforme sugerido por Dossland⁷³ na região compreendida entre 0,5 e 1,04 V vs. ERH:



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em potenciais acima de 0,85 V até 1,05 V, a superfície da platina é bloqueada pela formação de óxido (31), a reação inversa ocorre em potenciais abaixo de 0,85 V na varredura em sentido negativo de potencial⁸²:



O potencial de início de oxidação do etanol (Ei) pode ser um importante parâmetro na determinação do melhor catalisador na eletro-oxidação de álcoois pelo mecanismo bifuncional. Estudos da adição de Sn ou Ru a platina mostram uma diminuição do potencial de início da oxidação proporcionada pela adsorção dissociativa da água em potenciais mais baixos do que ocorre na platina, formando espécies OH adsorvidas na superfície do catalisador.¹⁷

Da Figura 23-a, os catalisadores Pt₉₁Ga₉/C e Pt₈₃Ga₁₇/C apresentam menores potenciais de início de oxidação <0,2 V, enquanto os demais catalisadores tem considerável aumento de corrente após 0,3 V. Isso indica que a adição de pequenas quantidades de gálio pode causar um efeito sinérgico do suprimento de espécies oxigenadas aos sítios ativos pelo mecanismo bifuncional associado ao efeito eletrônico da diminuição da energia da banda d da platina, que enfraquece a ligação Pt-CO.⁴⁰

Na Figura 23-a o Pt₅₄Ga₄₆/C é o único PtGa/C a não apresentar picos 1 e 2 definidos, dado o maior teor de oxigênio nesse catalisador e também a menor carga de adsorção de hidrogênio na Tabela 4, é esperado que a superfície desse catalisador tenha menos sítios ativos disponíveis por causa do menor teor de platina e provavelmente também estejam encobertos por óxidos de gálio.

Na Figura 23-b, a varredura no sentido negativo do potencial promove a redução dos compostos adsorvidos à superfície do catalisador, há presença de dois picos pouco resolvidos (1' e 2'). De acordo com os estudos Wang, Jusys e Behm (2004)¹⁸, foram identificados produtos como metano, etano e ainda acetaldeído em catalisadores de platina suportados em carbono em condições reacionais semelhantes por meio da técnica de espectroscopia de massas.

4.7. Cronoamperometria em etanol

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Logo após as análises de voltametria, foi medida a corrente em potencial fixo de 0,4 V vs. ERH por duas horas, os resultados estão na Figura 24.

Da voltametria em etanol na Figura 23, em 0,4 V os catalisadores apresentam valores de corrente positivos de oxidação. Esse potencial foi adotado na cronoamperometria pois deve-se evitar trabalhar em altos valores, porque quanto maior o potencial de oxidação do combustível menor a diferença de potencial da célula, uma vez que a reação de redução do oxigênio ocorre a 1,23 V vs. ERH.⁷⁰

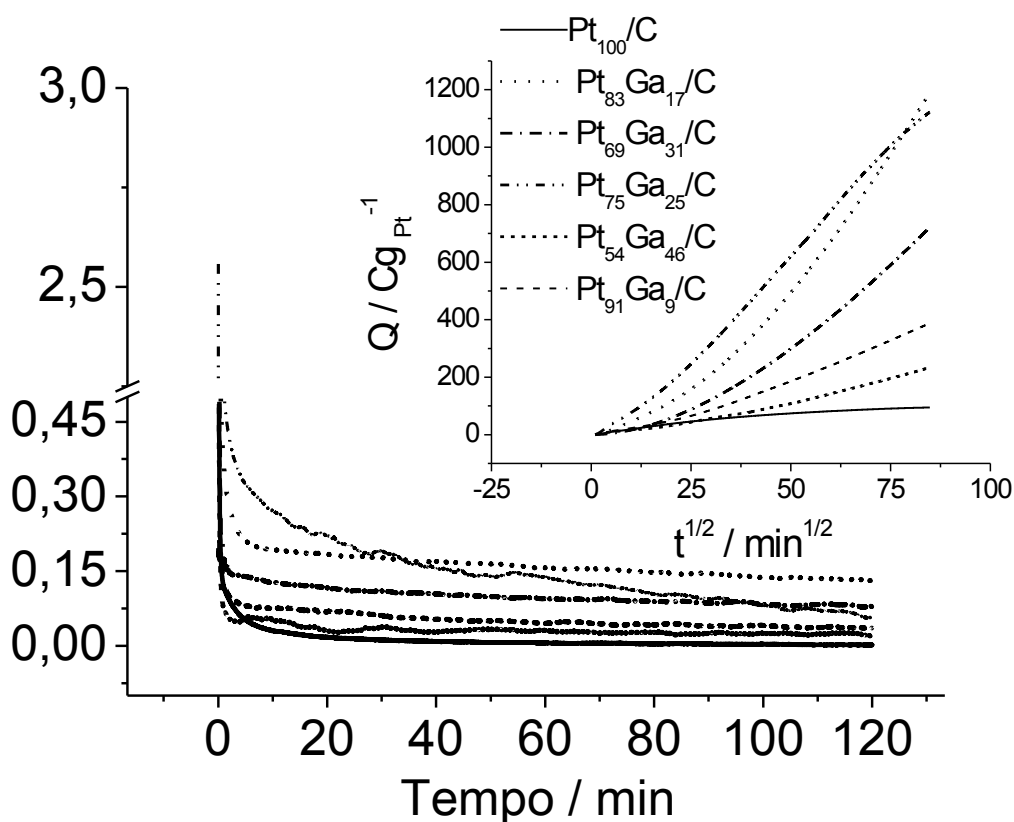


Figura 24. Cronoamperometria em etanol 1,0 mol/L e H_2SO_4 0,5 mol/L com potencial fixo de 0,4 V vs. ERH dos catalisadores PtGa/C e valores de carga aplicada a equação de Cottrell modificada.

No início da CA, devido à forte adsorção das moléculas de etanol nos sítios catalíticos ocorre um abrupto declínio do valor da corrente em função da diminuição desses sítios.

A medida que o tempo passa, a corrente atinge um estado pseudo-estacionário que se deve a inativação dos sítios catalíticos pela adsorção irreversível de intermediários da reação (CO , CH_x e CH_3CHO)³⁰. Para que a corrente seja reestabelecida é necessário que um sítio seja liberado para a oxidação de nova

RESULTADOS E DISCUSSÃO

molécula de etanol, portanto, um bom catalisador será aquele com boa capacidade de remoção dessas espécies adsorvidas.

Neste contexto, catalisadores costumam apresentar instabilidade devido a recristalização, aglomeração e segregação das nanopartículas metálicas, contribuindo para a queda gradativa e contínua dos valores de corrente.^{30,58,83}

Após 2 horas de análise, todos os catalisadores PtGa/C apresentaram maior valor de corrente que o Pt₁₀₀/C. Pt₈₃Ga₁₇/C e Pt₇₅Ga₂₅/C apresentam os melhores resultados para ROE por que tem maior e mais estável corrente com o aumento do tempo enquanto que Pt₉₁Ga₉/C e Pt₅₄Ga₄₆/C tem valores intermediários e Pt₆₉Ga₃₁/C sofreu abrupto declínio da corrente durante a análise, evidenciando instabilidade.

Ao aplicar a equação de Cottrel modificada aos valores de carga *versus* a raiz quadrada do tempo, consta que a carga total relacionada a oxidação do etanol foram maiores nos catalisadores PtGa/C que Pt/C. Houve inversão entre Pt₈₃Ga₁₇/C e Pt₆₉Ga₃₁/C, em que esse teve menor corrente após duas horas de CA mas teve maior carga que aquele.

Após 2 horas de análise, os catalisadores PtGa/C apresentaram valores de densidade de corrente comparáveis a catalisadores citados na literatura^{25,27,33}, sendo que o Pt₈₃Ga₁₇/C mostrou-se superior a catalisadores binários tais como Pt₇₃Ir₂₇/C²⁸, Pt₈₆W₁₂/C²⁹, Pt₇₂Sn₂₈/C²³ e Pt₈₆Ni₁₄/C.²³

4.8. Cronopotenciometria em etanol

Curvas cronopotenciométricas (CP) são apresentadas na Figura 25, o intuito desse experimento foi avaliar a estabilidade dos catalisadores após a aplicação de densidade de corrente de 3 mAcm⁻² durante 15 horas.

Nos primeiros segundos de análise o potencial aumenta devido ao carregamento da superfície do eletrodo com as moléculas de etanol que estavam difusas na solução.⁷²

Nas primeiras horas de experimento, o potencial de oxidação do etanol aumenta conforme ocorre o envenenamento dos sítios catalíticos com CO e intermediários adsorvidos, indicando que quanto menor a variação total do potencial mais estável o catalisador. Os valores de diferença entre potencial final e inicial estão na Tabela 6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após 10 horas de experimento os catalisadores Pt_{100}/C e $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$ se comportam de maneira distinta dos demais, que atingiram um potencial semi-estacionário.

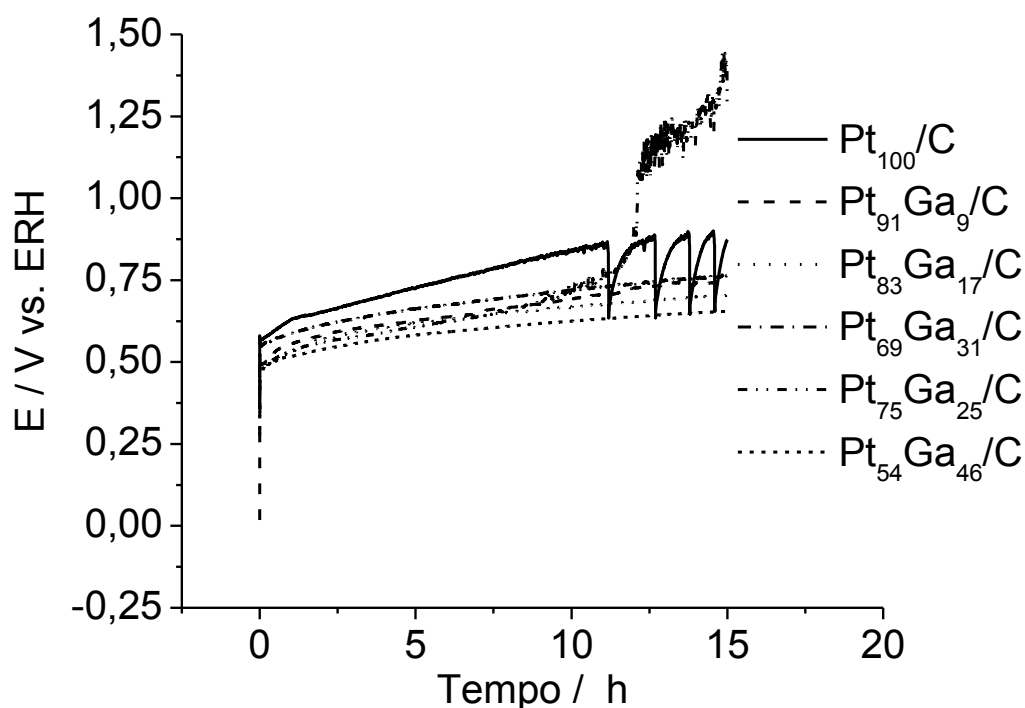


Figura 25. Cronpotenciometria dos catalisadores PtGa/C em etanol 1,0 mol/L e eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, corrente aplicada de 3 mAcm^{-2} .

Tabela 6. Diferença de potencial dos catalisadores PtGa/C em 15 horas de eletrólise de etanol a 3 mAcm^{-2} .

Catalisador	E_i (V vs. ERH)	E_f (V vs. ERH)	Sobrepotencial
			$E_f - E_i$ (V vs. ERH)
Pt_{100}/C	0,56	0,87	0,31
$\text{Pt}_{91}\text{Ga}_9/\text{C}$	0,50	0,74	0,24
$\text{Pt}_{83}\text{Ga}_{17}/\text{C}$	0,50	0,70	0,2
$\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}/\text{C}$	0,55	0,76	0,21
$\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$	0,50	1,28	0,78
$\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$	0,47	0,65-	0,18

Da Tabela 6, os catalisadores PtGa/C apresentaram menor variação de potencial durante o experimento de CP que o Pt_{100}/C , indicando que a adição de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

gálio aumenta a estabilidade dos catalisadores, com exceção do $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$ que apresentou aumento do potencial em comportamento oscilatório.

O comportamento oscilatório da corrente em ensaios de CP na eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas como metanol, etanol e ácido fórmico em catalisadores de platina é comum e possui mecanismo elucidado.⁸⁴⁻⁸⁷

Na platina, na medida em que o etanol é oxidado a superfície é envenenada devido a presença de CO adsorvido, para manter a corrente, o potencial aumenta até um ponto em que a superfície seja renovada completamente e reinicia o comportamento oscilatório. Grandes amplitudes de oscilação estão relacionadas a baixa atividade catalítica para a eletro-oxidação do CO adsorvido, sendo que a amplitude é proporcional a concentração de CO_{ads} na superfície.

Quando catalisadores tem comportamento oscilatório, o aumento do potencial pode causar degradação do material, dissolução dos metais e corrosão do suporte de carbono.⁸⁸

As oscilações do Pt_{100}/C indicam um aumento da concentração de CO após 11 horas de experimento ocasionando a diminuição da atividade catalítica, enquanto o $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$, que teve o maior teor de gálio dissolvido (Tabela 4), apresentou maior frequência das oscilações após 12 horas de experimento e instabilidade com abrupto aumento do potencial.

4.9. Energia de ativação da eletro-oxidação do etanol

Nas voltametrias lineares realizadas (Figura 26), a densidade de corrente aumenta com o aumento da temperatura para todos os catalisadores. Há também a diminuição do potencial de início de oxidação do etanol.

Na faixa de temperatura de 25 a 65 °C, o aumento da corrente é proporcional ao aumento da temperatura para todos os catalisadores em potencial acima de 0,6 V. O logaritmo neperiano da corrente ($\ln i$) *versus* o inverso da temperatura ($1/T$) obedeceu a um ajuste linear, o que indica que o mecanismo da reação não muda com o aumento da temperatura em um dado potencial⁸², os valores de coeficiente de determinação (R^2) variaram de 0,862 a 0,999.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

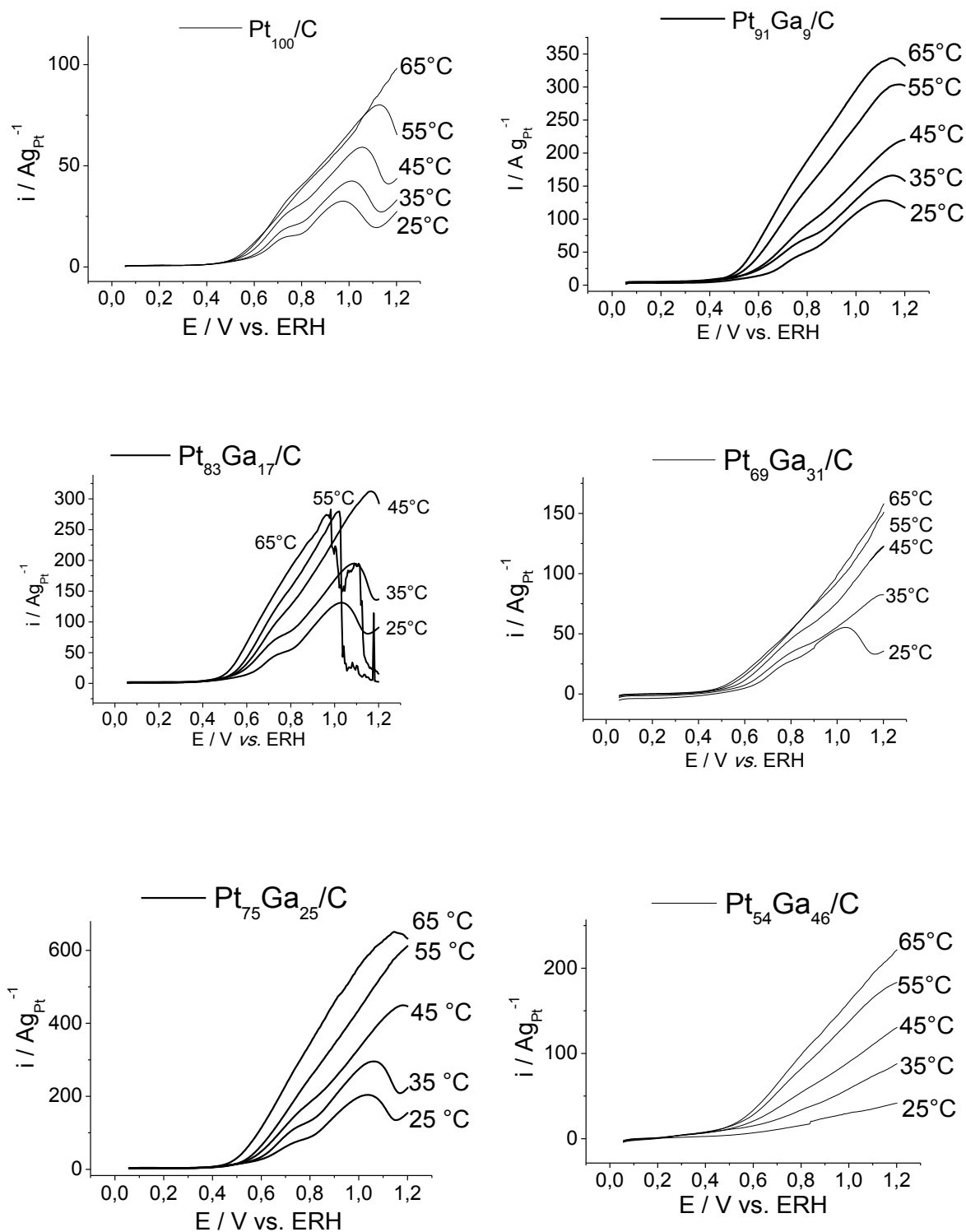


Figura 26. Voltamogramas lineares dos catalisadores para oxidação do etanol 1,0 mol/L em eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, de 25 a 65 °C, com velocidade de varredura de 10 mV/s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de energia de ativação aparente dos catalisadores para os potenciais de 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0 V são distintos para cada catalisador e tendem a diminuir com o aumento do potencial (Figura 27), com exceção do $\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$ que tem o comportamento inverso.

Colmati, Antolini e Gozalez¹⁷, em experimento semelhante com catalisadores de Pt, PtRu e PtSn, sugeriram que valores de energia de ativação aparente crescentes com potencial indicam que a etapa limitante da ROE é a adsorção etanol, o mesmo comportamento é verificado para $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{83}\text{Ga}_{17}/\text{C}$, $\text{Pt}_{91}\text{Ga}_9/\text{C}$ e $\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}/\text{C}$, o comportamento inverso que sugere o controle por difusão foi observado somente para $\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$.

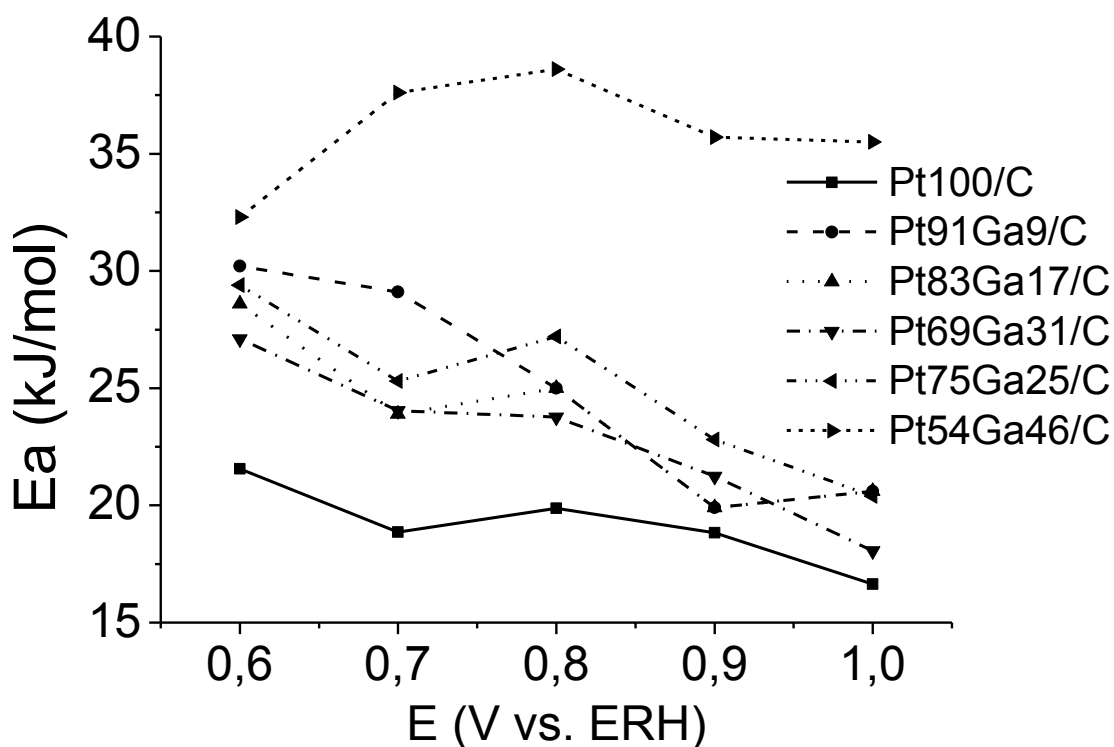


Figura 27. Dependência da energia de ativação aparente dos catalisadores com o potencial.

A adição de gálio provocou aumento da energia de ativação aparente para todos os catalisadores, exceto $\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}/\text{C}$ que possui valor de energia próximo ao do Pt_{100}/C . O comportamento de cada catalisador está relacionado a ocorrência de diferentes reações. No estudo de Wang, Jusys e Behm¹⁸, observou-se diferentes valores de energia de ativação para os diversos produtos de oxidação do etanol na

RESULTADOS E DISCUSSÃO

platina, ácido acético (28 kJ/mol), acetaldeído (43 kJ/mol), CO (34 kJ/mol), CO₂ e H₂O (32 kJ/mol).

Dessa forma, dado que a platina exibe excelentes propriedades na adsorção dissociativa do etanol e que a energia de ativação aparente possui contribuição da entalpia de adsorção e dessorção das espécies eletroativas, o melhor catalisador será aquele que apresentar os valores de energia de ativação aparente mais próximos ao da platina pura.

Dentre os catalisadores PtGa/C, o que teve menor valor de energia de ativação aparente foi Pt₆₉Ga₃₁/C, que também apresentou o menor parâmetro de rede cristalina e boa dispersão do metal sobre o suporte de carbono Vulcan.

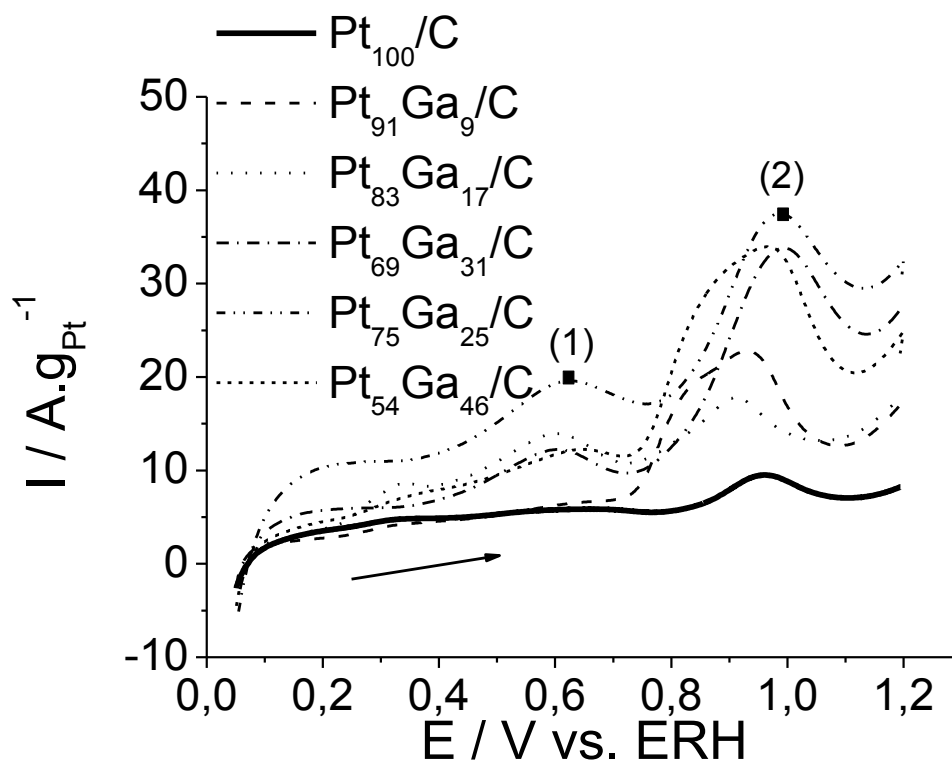
4.10. Voltametria cíclica em glicerol

Os catalisadores testados na presença de glicerol na voltametria cíclica apresentam correntes positiva resultante da oxidação do álcool em potenciais acima de 0,1 V vs. ERH. Os perfis voltamétricos são típicos da platina na eletro-oxidação do glicerol em meio ácido^{30,89} (Figura 28) e os valores de potencial e corrente de pico estão dispostos na Tabela 7.

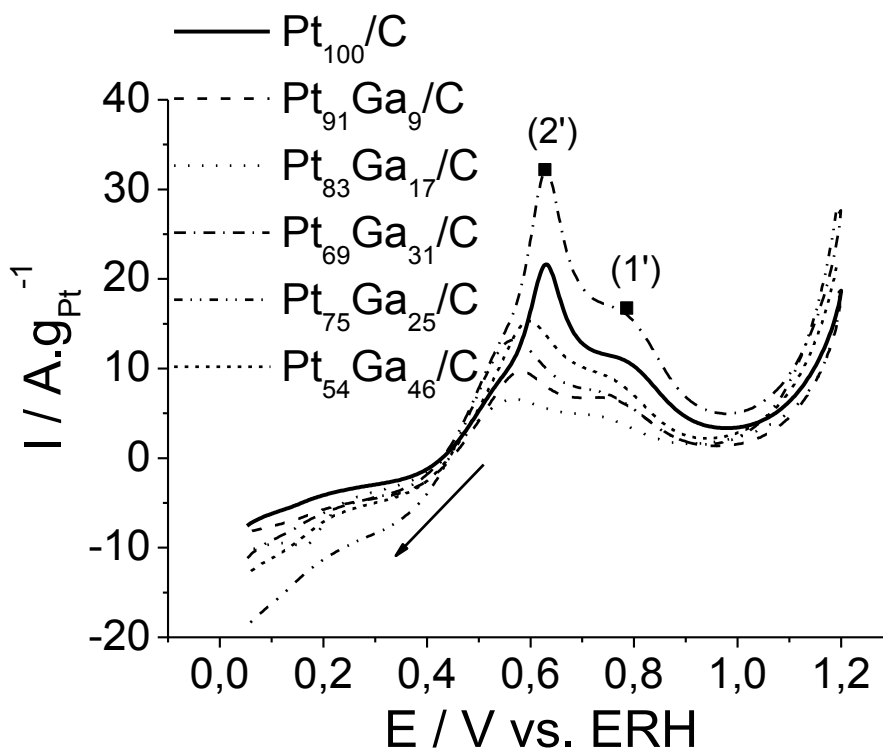
Para todos os catalisadores, são definidos dois picos de oxidação no sentido positivo de varredura e dois no sentido negativo, com exceção do Pt₈₀Ga₂₀/C que apresenta um pico de oxidação em baixo potencial (0,35 V vs. ERH).

A ausência dos picos de adsorção de hidrogênio na região de 0,05-0,35 V vs. ERH, assim como constatado para na voltametria em etanol, indica que as moléculas de glicerol se adsorvem nos sítios da platina.³⁰

RESULTADOS E DISCUSSÃO



(a)



(b)

Figura 28. Voltamogramas cíclicos para oxidação do glicerol 1,0 mol/L em eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L, com velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) Sentido positivo de varredura e (b) sentido negativo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7. Valores de corrente com respectivos potenciais de pico dos catalisadores na voltametria em presença de etanol.

Catalisador	E ₁ (V)	I ₁ (A g _{Pt} ⁻¹)	E ₂ (V)	I ₂ (A g _{Pt} ⁻¹)	E _{1'} (V)	I _{1'} (A g _{Pt} ⁻¹)	E _{2'} (V)	I _{2'} (A g _{Pt} ⁻¹)
Pt ₁₀₀ /C	0,6	5,6	0,95	9,36	0,77	11,2	0,63	21,2
Pt ₉₁ Ga ₉ /C	0,6	6,2	0,93	22,8	0,75	6,9	0,58	9,5
Pt ₈₃ Ga ₁₇ /C	0,6	14,2	0,90	17,8	0,75	4,4	0,56	6,4
Pt ₆₉ Ga ₃₁ /C	0,6	12,6	0,98	33,5	0,78	16,4	0,62	31,9
Pt ₇₅ Ga ₂₅ /C	0,6	20,0	0,98	37,5	0,73	7,6	0,57	13,0
Pt ₅₄ Ga ₄₆ /C	0,6	11,7	0,96	33,8	0,75	8,9	0,59	15,4

Da Tabela 7, os valores de corrente de pico e a diminuição do potencial do início de oxidação dos catalisadores PtGa/C em relação a Pt₁₀₀/C indicam que a adição de gálio favoreceu a oxidação do glicerol. Da literatura, têm-se valores de corrente comparáveis a catalisadores tais como Pt₇₀Ir₂₀Ni₁₀/C⁸³ e Pt₅₀San₂₀Ni₅Ti₂₅³⁰.

A voltametria cíclica em glicerol exibe picos de oxidação que estão relacionados à oxidação de intermediários adsorvidos. Em valores de baixo potencial, 0,15 a 0,4 V, ocorre a desidrogenação do glicerol na platina e formação de gliceraldeído, que conforme aumenta o potencial poderá ser convertido em ácido glicérico.⁸⁹

É observado um aumento da corrente a partir de 0,4 V até a formação do pico (1) em 0,6 V. De acordo com Simões et al. (2010)⁴⁸, isso acontece devido à presença de moléculas oxigenadas oriundas da adsorção do álcool e dissociação da água necessária para a oxidação dos intermediários adsorvidos como os íons glicerato e hidroxopiruvato para a formação de espécies mais oxidadas, como ácido tatrônico e mesoxálico (pico 2).

A presença do pico (1) nos catalisadores PtGa/C indica que a reação necessita de grupos hidroxila para ocorrer e que adição do gálio contribuiu para o aumento da corrente. Nota-se que os picos e as intensidades dos mesmos não seguem uma relação proporcional, sugerindo a influência de outros fatores além da razão em massa entre gálio e platina.

Após o pico (2), a corrente volta a aumentar promovida pela reação entre espécies adsorvidas do álcool e óxidos superficiais de platina, que são reduzidos na varredura no sentido negativo do potencial, ocorrendo uma reativação da superfície e nova adsorção do álcool que resulta no pico (1') e oxidação dos intermediários, no

RESULTADOS E DISCUSSÃO

pico (2'), seguida da diminuição da corrente que indica que os intermediários são fortemente adsorvidos em baixos valores de potencial.

4.11. Cronoamperometria em glicerol

No potencial de 0,4 V, a cronoamperometria em glicerol mostrou que somente a adição de até 10% de gálio é promissora na eletro-oxidação do glicerol, pois o $\text{Pt}_{91}\text{Ga}_9/\text{C}$ foi o único catalisador a apresentar corrente superior ao Pt_{100}/C .

Os catalisadores $\text{Pt}_{83}\text{Ga}_{17}/\text{C}$, $\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}/\text{C}$, $\text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$ têm corrente nula após os primeiros minutos de análise, o que indica que a superfície catalítica está completamente bloqueada por intermediários adsorvidos no potencial de 0,4 V e conclui-se que a adição de gálio não favorece a oxidação do glicerol a baixos potenciais.

Ao aumentar o potencial para 0,6 V vs. ERH, todos os catalisadores apresentaram carga positiva de oxidação do glicerol, conforme a ordem: $\text{Pt}_{69}\text{Ga}_{31}/\text{C} > \text{Pt}_{90}\text{Ga}_9/\text{C} > \text{Pt}_{83}\text{Ga}_{17}/\text{C} > \text{Pt}_{100}/\text{C} > \text{Pt}_{75}\text{Ga}_{25}/\text{C} > \text{Pt}_{54}\text{Ga}_{46}/\text{C}$.

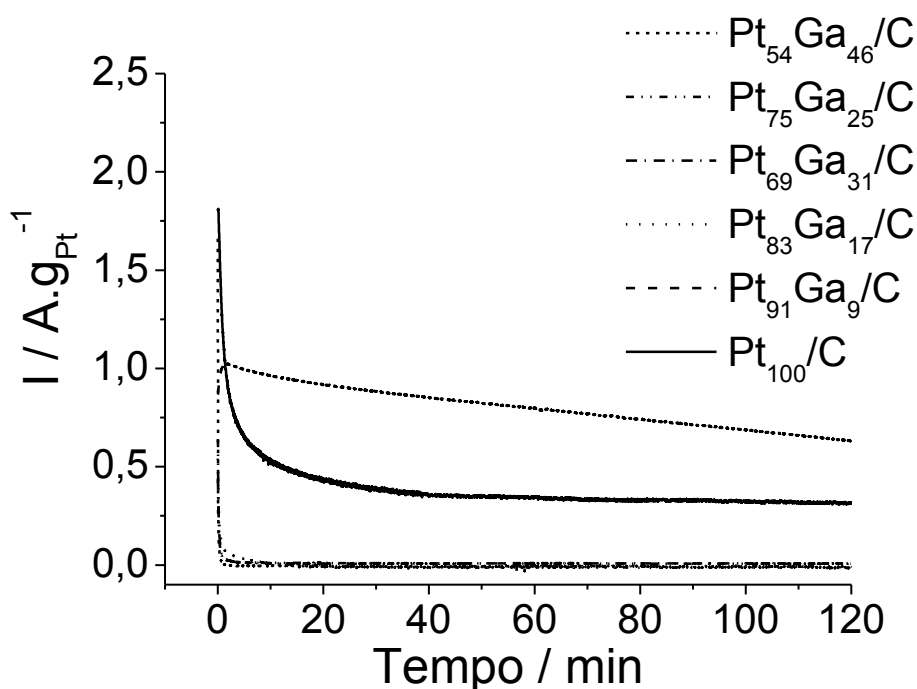


Figura 29. Cronamperometria dos catalisadores em glicerol 1,0 mol/L e eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L e valores de carga aplicada a equação de Cottrel modificada potencial aplicado de 0,4 V vs. ERH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

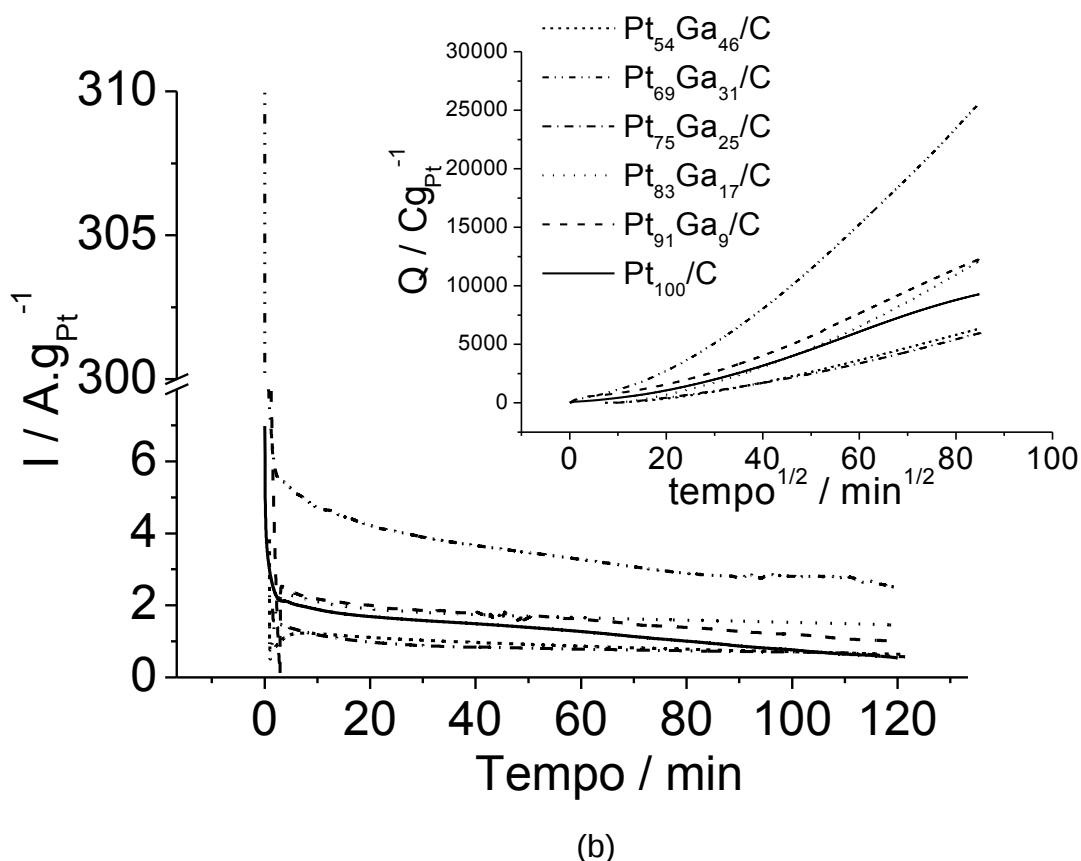


Figura 30. Cronamperometria dos catalisadores em glicerol 1,0 mol/L e eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol/L e valores de carga aplicada a equação de Cottrel modificada, potencial aplicado de 0,6 V vs. ERH..

Assim como para o etanol, os testes de cronoamperometria para glicerol exibem uma abrupta redução da corrente nos primeiros instantes seguida de um tênue declínio ao longo tempo, para os catalisadores Pt_{100}/C e $Pt_{90}Ga_9/C$. Esse perfil é típico em experimentos de CA, que se deve a alta taxa de adsorção das moléculas de glicerol inicialmente difusas na solução nos sítios da platina, seguida da diminuição da atividade catalítica devido ao envenenamento dos sítios com intermediários irreversivelmente adsorvidos.³⁰

A relação das correntes dos catalisadores difere na eletro-oxidação do glicerol para a eletro-oxidação do etanol, o que indica a ação dos catalisadores é diferente para cada álcool. O fato do início da reação ocorrer em potenciais acima de 0,5 V sugere dependência de grupos OH adsorvidos na Pt e a adição de gálio pode contribuir para o aumento da corrente pela promoção da oxidação do glicerol pelo mecanismo bifuncional.

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Os catalisadores PtGa/C mostraram-se promissores na eletro-oxidação do etanol para aplicação em células a combustível e a baixa corrente de oxidação do glicerol em baixos potenciais, dificulta a sua aplicação para a geração de energia.

Os menores potenciais para o início da oxidação do etanol foram de 0,2 V *versus* ERH, referentes aos catalisadores Pt₈₃Ga₁₇/C e Pt₉₀Ga₉/C. Os valores de corrente da reação de oxidação de etanol indicam que a ativação ocorre na superfície de catalisadores, o qual pode ser associado à adição de gálio.

A análise TGA ajudou a definir a temperatura de calcinação dos catalisadores e os dados EDX mostraram boa relação entre a composição nominal e a experimental para todos os catalisadores, além de quantidade expressiva de oxigênio na composição que sugere a formação de óxidos dos metais.

Dos dados de MET e DRX constatou-se que os tamanhos de cristalitos de catalisadores foram entre 7,2 e 12,9 nm e formação de aglomerados de partículas menores. Pela voltametria cíclica constatou-se aumento da área eletroquimicamente ativa pela adição de até 25% de gálio. Os resultados de DRX mostraram que os catalisadores apresentam platina a estrutura cúbica de face centrada com possível formação de solução sólida substitucional entre gálio e platina, não podendo ser descartada a formação cristalina de óxidos dos metais.

O desenvolvimento de catalisadores PtGa/C para a oxidação do etanol é promissor porque tem resposta da corrente mais elevada e mais estável quando comparado com os catalisadores de platina pura e a adição de gálio diminui a energia de ativação, principalmente quando o teor de gálio é de até 31%.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.
2. EG&G TECHNICAL SERVICES, I. Fuel Cell Handbook. **Fuel Cell**, v. 7 Edition. November, p. 1–352, 2004.
3. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, EDSON A E GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível. **Química Nova Na Escola**, n. 15, p. 28–34, 2002.
4. WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507–1534, 2 set. 2015.
5. TICIANELLI, E. a.; CAMARA, G. a.; SANTOS, L. G. R. a. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664–669, 2005.
6. BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80–103, maio 2015.
7. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. . J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 1. ed. Learning C, São Paulo; 2006. 999 p.
8. TERAN, F. E.; SANTOS, D. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B. Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 18, p. 5846–5850, jul. 2012.
9. DODDS, P. E.; STAFFELL, I.; HAWKES, A. D.; LI, F.; GRÜNEWALD, P.; MCDOWALL, W.; EKINS, P. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 5, p. 2065–2083, fev. 2015.
10. SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, abr. 2014.
11. BING, Y.; LIU, H.; ZHANG, L.; GHOSH, D.; ZHANG, J. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 6, p. 2184–202, jun. 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

12. 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, mar. 1994.
13. AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1462–1468, out. 2015.
14. SONG, S.; ZHOU, W.; ZHOU, Z.; JIANG, L.; SUN, G.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 9, p. 995–1001, ago. 2005.
15. LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1-2, p. 92–104, set. 2010.
16. CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, maio 2005.
17. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 98–103, jun. 2006.
18. WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19413–19424, dez. 2004.
19. CLIMENT, V.; GÓMEZ, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M. Thermodynamic analysis of the temperature dependence of OH adsorption on Pt(111) and Pt(100) electrodes in acidic media in the absence of specific anion adsorption. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 23, p. 11344–51, 15 jun. 2006.
20. JESUS, M. De; FARIAS, S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, A. Eletrocatalise da oxidação de monóxido de carbono Introdução. **Orbital**, v. 1, n. 1, p. 75–100, 2009.
21. CALLISTER, WILLIAM D. RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- materiais: uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
22. ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 53–62, out. 2012.
 23. ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 6, p. 3803–3810, mar. 2011.
 24. OLIVEIRA NETO, a.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. a.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 81–88, 2006.
 25. TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14884–14897, nov. 2011.
 26. LOPES, T.; ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 1, p. 111–114, jan. 2007.
 27. CUNHA, E. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Preparation, characterization and application of Pt–Ru–Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 11034–11042, ago. 2011.
 28. RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6997–7006, ago. 2007.
 29. RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; LÉGER, J. M.; HAHN, F.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 5, p. 653–662, 30 maio 2008.
 30. CARRARETO CALIMAN, C.; PALMA, L. M.; RIBEIRO, J. Evaluation of Ni and

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ti Addition in PtSn/C Catalysts for Ethanol and Glycerol Electrooxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 8, p. F853–F858, 25 maio 2013.
31. SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. 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, ago. 2004.
32. CHEN, W.; XIN, Q.; SUN, G.; WANG, Q.; MAO, Q.; SU, H. The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 199–204, maio 2008.
33. EVANGELISTA, T. C. S.; PAGANOTO, G. T.; GUIMARÃES, M. C. C.; RIBEIRO, J. Raman Spectroscopy and Electrochemical Investigations of Pt Electrocatalyst Supported on Carbon Prepared through Plasma Pyrolysis of Natural Gas. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1–7, 2015.
34. 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, jun. 2008.
35. PAULINO, M. E.; NUNES, L. M. S.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. In situ FTIR spectroscopic study of ethanol oxidation on Pt(111)/Rh/Sn surface. The anion effect. **Electrochemistry Communications**, v. 52, p. 85–88, mar. 2015.
36. FRENCH, S. A. Modelling Reactions at the Active Sites of Chiral Ruthenium Catalysts Using Density Functional Theory. **Platinum Metals Review**, v. 51, n. 2, p. 54–62, 20 abr. 2007.
37. **Gálio: propriedades**. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e03100.html>>. Acesso em: 29 fev. 2016.
38. **Gálio**. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/galio.htm>>. Acesso em: 29 fev. 2016.
39. WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. Boca Raton: CRC handbook of chemistry and physics, 1988.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

40. KUMAR, V. B.; SANETUNTIKUL, J.; GANESAN, P.; PORAT, Z.; SHANMUGAM, S.; GEDANKEN, A. Sonochemical Formation of Ga-Pt Intermetallic Nanoparticles Embedded in Graphene and its Potential Use as an Electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 659–667, fev. 2016.
41. COLLINS, S. E.; BALTANÁS, M. A.; BONIVARDI, A. L. Mechanism of the decomposition of adsorbed methanol over a Pd/ α,β -Ga₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 126–133, nov. 2005.
42. Chan-ho S, Seon-ah J, Sung-hyenon P, Woo S, Chang-hyuck C. **Electrode catalyst for fuel cell**. Estados Unidos: US2014017591; 2014. p. 11.
43. Chung-Zong W. **Electrocatalyst and fuel cell electrode using the same**. Estados Unidos; US4822699A, 1989. p. 23.
44. Luczak FJ, Landsman DA. **Ternary fuel cell catalyst containing platinum and gallium**. Estados Unidos; US4880711A, 1989. p. 5.
45. Takuya H, Hidemichi F. **Cathode catalyst for fuel cell and fuel cell using the same**. Japão; 2007. p. 1.
46. Ueda A, Yamada Y, Kobayashi T, Fujiwara N, Ukita K. **Fuel cell and gold anode catalyst therefor**. Japão; EP1414089A1, 2004. p. 18.
47. Wan CZ. **Platinum - gallium fuel cell electro - catalyst - has good retention of surface area in use and thus gives fuel cells of lower efficient life**. US4822699-A, 1989. p. 5.
48. SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 354–362, 12 jan. 2010.
49. HANN, H. de. Glycerine : Fast energy but price sets its use. **Feed mix**, v. 16, n. 5, p. 35–37, 2008.
50. ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 11, p. 9393–9401, 2012.
51. HU, W.; LOWRY, B.; VARMA, A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 123–132, maio 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

52. PAINTER, R. M.; PEARSON, D. M.; WAYMOUTH, R. M. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9456–9459, 3 dez. 2010.
53. LIU, Y.-P.; SUN, Y.; TAN, C.; LI, H.; ZHENG, X.-J.; JIN, K.-Q.; WANG, G. Efficient production of dihydroxyacetone from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Gluconobacter frateurii*. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 384–389, ago. 2013.
54. ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 40–48, maio 2012b.
55. SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 40–49, nov. 2011.
56. SSVENDSEN, G. K.; SKAAR, J.; WEMAN, H.; DUPERTUIS, M.-A. Symmetries and optical transitions of hexagonal quantum dots in GaAs/AlGaAs nanowires. **Physical Review B**, v. 92, n. 20, p. 205303, 10 nov. 2015.
57. WANG, H.; THIA, L.; LI, N.; GE, X.; LIU, Z.; WANG, X. Selective electro-oxidation of glycerol over Au supported on extended poly(4-vinylpyridine) functionalized graphene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 25–31, maio 2015.
58. ARTEM, L. M.; SANTOS, D. M.; DE ANDRADE, a. R.; KOKOH, K. B.; RIBEIRO, J. Development of ternary and quaternary catalysts for the electrooxidation of glycerol. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 502083, 2012.
59. GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; E SILVA, L. G. de A.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; DOS SANTOS, M. C. Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 823–830, out. 2015.
60. ALBERS, a. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, a. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, mar. 2002.
61. CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 3 th ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall Inc., 1956.
62. ISHIYAMA, K.; KOSAKA, F.; SHIMADA, I.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 141–149, mar. 2013.
63. **Funcionamento do espectrometro de fluorescência de raios X por energia dispersiva**. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/funcionamento.shtml>. Acesso em: 2 mar. 2016.
64. LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734–742, dez. 2001.
65. **Background information - What is energy X-ray spectroscopy?** Disponível em: <<http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/>>. Acesso em: 3 mar. 2016.
66. GALLETI, S. Introdução à microscopia eletrônica. **Biológico, São Paulo**, p. 33–35, 2003. Disponível em: <http://www.leb.esalq.usp.br/aulas/lce1302/Microscopio_Eletronico.pdf>.
67. **Electron microscopy service**. Disponível em: <<http://services.icmab.es/semtem/equipment/tem>>. Acesso em: 5 mar. 2016.
68. RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
69. IONASHIRO, M. **Giolito - fundamentos de termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2004.
70. TICIANELLI, E. A.; RAFAEL GONZALEZ, E. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.
71. FISHER, A. C. **Electrode dynamics**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1996.
72. MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aspectos relevantes de

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- cronopotenciometria. **Química Nova**, v. 11, n. 4, p. 464–478, 1988.
73. DØSSLAND, L. T. **Electro-oxidation of ethanol at Pt electrodes with the use of a dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS) technique**. 2012. Norwegian University of Science and Technology, 2012.
74. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons Inc, 1994.
75. Joint Committee on Powder Diffraction Standards JC on PDS. **Powder Diffraction File**: 01-087-0646. 2011.
76. RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Application of sol–gel method in the synthesis of gallium(III)-oxide. **Materials Letters**, v. 59, n. 10, p. 1227–1233, abr. 2005.
77. SHIRAKO, Y.; WANG, X.; TSUJIMOTO, Y.; TANAKA, K.; GUO, Y.; MATSUSHITA, Y.; NEMOTO, Y.; KATSUYA, Y.; SHI, Y.; MORI, D.; KOJITANI, H.; YAMAURA, K.; INAGUMA, Y.; AKAOGI, M. Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Properties of High-Pressure PdF₂-Type Oxides MO₂ (M = Ru, Rh, Os, Ir, Pt). **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 21, p. 11616–11625, 3 nov. 2014.
78. ZHAO, T. S. Catalysts for direct oxidation fuel cells. **Fuel Cells Bulletin**, v. 1, n. 2, p. 14, nov. 1998.
79. WANG, H.-F.; LIU, Z.-P. Comprehensive Mechanism and Structure-Sensitivity of Ethanol Oxidation on Platinum: New Transition-State Searching Method for Resolving the Complex Reaction Network. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 10, p. 10996–11004, 2008.
80. TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo**, n. 419, p. 285, 2005.
81. ZHANG, M.; YAN, Z.; LI, Y.; JING, J.; XIE, J. Preparation of cobalt silicide on graphene as Pt electrocatalyst supports for highly efficient and stable methanol oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 161, p. 48–54, 2015.
82. SEN GUPTA, S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 65–72, ago. 2006

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

83. CALIMAN, C. C.; SANTOS, D. M.; RIBEIRO, J. Synthesis and Electrochemical Characterization of the Pt-based Catalysts for the Glycerol Oxidation. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 135–141, 2012.
84. DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Production of Volatile Species during the Oscillatory Electro-oxidation of Small Organic Molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 17699–17709, 2014.
85. LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd–Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 84–89, jan. 2011.
86. NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of Anion Adsorption on the Parallel Reaction Pathways in the Oscillatory Electro-oxidation of Methanol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 15098–15105, 25 jul. 2013.
87. SAUERBREI, S.; NASCIMENTO, M. A.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Mechanism and model of the oscillatory electro-oxidation of methanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 132, n. 15, p. 154901, 2010.
88. PALMA, L. M. da. **Desenvolvimento de células a combustível de álcoois direta: produção de protótipos de alta potência**. Universidade de São Paulo, 2015.
89. GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96–105, 16 jun. 2011.