

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

**A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: ESTUDO DOS CAMINHOS
REACIONAIS EM SUPERFÍCIES DE PtSn/C EM MEIO ÁCIDO.**

EDUARDO MACIEL CARTONILHO

SÃO LUIS

2016

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

**A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: ESTUDO DOS CAMINHOS
REACIONAIS EM SUPERFÍCIES DE PtSn/C EM MEIO ÁCIDO.**

EDUARDO MACIEL CARTONILHO

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

Orientadora: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

SÃO LUIS

2016

**A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: ESTUDO DOS
CAMINHOS REACIONAIS EM SUPERFÍCIES DE PtSn/C EM MEIO
ÁCIDO.**

Eduardo Maciel Cartonilho

Aprovada em: 29/07/2016

Banca examinadora:

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (Orientador)

DEQUI – CCET - UFMA

Prof. Dr. Flavio Santos Damos

DEQUI – CCET - UFMA

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

UFMA

Dedico este trabalho

À minha amada esposa Maria Isabel de Almondes Cartonilho pelo amor, dedicação e compreensão que teve comigo durante esses dois anos que estive longe fazendo esse mestrado.

À minha mãe Maria Amélia Maciel de Sousa Cartonilho e ao meu pai Esdras Ramos Cartonilho pelo amor, carinho, pela extrema dedicação, exemplo de vida e por ter sempre acreditado e confiado em mim.

Ao meu cunhado José Israel de Almondes e sua esposa Camila Maria de Almondes pela dedicação que teve ao abrir as portas de sua casa para me receber durante a realização deste mestrado e pelos ensinamentos passados através de seu exemplo de vida.

Aos meus Irmãos Rosângela, Esdras Filho, Mirian, Mônica e Rubens pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, porque Dele, por Ele, e para Ele são todas as coisas. A Ele seja a honra, a glória, e o louvor para todo sempre amém.

Ao Prof. Dr. Roberto Batista de Lima pelas broncas e ensinamentos que me foi passado durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Josimar, Thailan Jeovan, Paulo, Diego, Wilian, Wemerson, Yaucha e Paulina pelo apoio, atenção e edição de algumas partes deste trabalho.

Aos colegas do Curso de Mestrado em Química da UFMA.

Aos colegas do laboratório de eletroquímica da UFMA pelos momentos de brincadeiras e pelas conversas na hora dos lanches.

Aos amigos que fiz em São Luís neste período que estive nesta cidade fazendo esse trabalho.

Aos irmão da minha amada igreja A Jornada Igreja Batista por ter me sustentado durante esse tempo com as suas orações.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida.

Obrigado a todos!

“Quanto melhor é adquirir a sabedoria
do que o ouro, e mais excelente
adquirir a prudência do que a prata!”

Pv 16. 16

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Células a combustível.....	15
1.2 Catalisadores	18
1.3 Eletro-oxidação do Etileno Glicol (EG)	19
1.4. Objetivos.....	21
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	21
2.1 Limpeza de Vidraria.....	21
2.2 Reagentes e Soluções.....	21
2.3 Síntese dos Catalisadores – Método da Redução por Álcool.....	22
2.4 Eletrodo Auxiliar	23
2.5 Eletrodo de Referência.....	23
2.6 Eletrodo de Trabalho.....	24
2.7 Células Eletroquímicas	25
2.8. Tratamento do carbono Vulcan (XC 72).....	26
2.9. Caracterização dos Catalisadores.....	26
2.9.1. Caracterização por Análise de Fluorescência de Raios-X (XFA).....	26
2.9.2.Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX).....	27
2.9.3. Medidas eletroquímicas:.....	28
2.9.4. Medidas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1 Medidas voltamétricas:.....	32
3.1.1. Procedimento para normalização da área real dos eletrodos	32

3.1.2 Caracterizações eletroquímica do carbono Vulcan (XC 72R)	34
3.1.3 A reação de oxidação de etileno glicol em Pt	36
3.1.4 O Efeito da Temperatura na Oxidação do Etileno Glicol sobre Eletrodos de Pt	40
3.1.5. Medidas em eletrodos bimetálicos de PtSn/C	43
3.1.6. Oxidação de Etileno Glicol sobre catalisadores de PtSn/C.....	45
3.2. Identificação dos produtos parciais da oxidação por Cromatografia Líquida de alto desempenho (HPLC).....	48
3.3. Provável esquema de reação	51
4. CONCLUSÃO.....	52
BIBLIOGRAFIA:.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema reacional proposto para a oxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Pt	19
Figura 2. Ilustração do eletrodo de carbono vítreo (CV) usado como substrato nas medidas eletroquímicas.....	24
Figura 3. Ilustração da célula eletroquímica de 1 compartimento empregada nas medidas eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria das reações de oxidação dos álcoois sobre os catalisadores em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do álcool.	25
Figura 4. Difratoogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C (10%), PtSn/C (21%), PtSn/C (25%).....	31
Figura 5. Voltamograma cíclico dos eletrodos de a) Pt/C, b) PtSn/C (10%), c) PtSn/C (21%), d) PtSn/C (25%) em solução aquosa HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, representando a área da região de oxidação de CO para o cálculo da área real.	33
Figura 6. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono (Vulcan XC – 72R) com e sem tratamento com ácido nítrico ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3), em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 , saturada com N_2	35
Figura 7. Voltamograma cíclico para a oxidação de EG ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de Pt/C, em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	37
Figura 8. Varreduras anódicas dos voltamogramas registrados a diferentes concentrações para a oxidação de etileno glicol em eletrodos de Pt/C em meio ácido ($\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	38
Figura 9. Curva da corrente em função da concentração do etileno glicol a um potencial de $0,60 \text{ V}$ após 900 s a 25°C	39
Figura 10. Varreduras lineares anódicas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol ($0,1 \text{ M}$) em Pt/C em meio ácido ($\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$	41
Figura 11. Cronoamperogramas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol ($0,1 \text{ M}$) em Pt/C em meio ácido ($\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). $E = 0,60 \text{ V}$	41
Figura 12. Voltamogramas cíclicos realizados sobre os eletrocatalisadores de: Pt/C, PtSn/C (10%), PtSn/C (21%), PtSn/C (25%) em HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	44

Figura 13. Voltamogramas cíclicos nas ligas de PtSn em HClO ₄ 0,1 M + EG 0,1 M. $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Temperatura: (a) 25 °C (± 1); (b) 35 °C (± 1); (c) 45 °C (± 1); (d) 55 °C (± 1)	45
Figura 14. Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtSn/C com variação de temperatura em HClO ₄ 0,1 M + EG 0,1 M. E = 0,60 V.	46
Figura 15. Cromatogramas obtidos para glicolaldeido e AC. glicólico. Detector: Lâmpada de diodo.....	49
Figura 16. Quantidades em nmol normalizadas por cm^2 de área real de glicolaldeido após a eletrólise de 50 min para concentrações de 0,1 M de EG em 0,5 M HClO ₄ sobre eletrodos de Pt/C e PtSn/C 21% E = 0,60 V. T=25 ° e 45°C. Erro < 5%.	50
Figura 17. Esquema reacional com as vias de reação da oxidação do EG em eletrodos de Pt e PtSn.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados termodinâmicos dos alcoóis.....	17
Tabela 2. Reagentes utilizados neste trabalho.	22
Tabela 3. Valores para as razões atômicas teóricas de partida, razões atômicas obtidas e tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de Retículo para os catalisadores testados.	32
Tabela 4. Valores de corrente estacionários ao fim de 600 s, para os catalisadores PtSn/C 10%, PtSn/C 21% e PtSn/C 25% polarizados em 0,6V vs RHE nos tempos de 25, 35, 45 e 55° C.	48

LISTA DE ABREVIATURAS

CaCs - Células a combustível

ΔH°_c - Entalpia padrão de combustão

ΔG°_c - Energia livre padrão de combustão

E° - Potencial padrão

P - Densidade de energia

EG – Etileno glicol

ETR – Taxa de transferência de elétrons

ERH - Eletrodo reversível de hidrogênio

CV – Carbono vítreo

XC-72R – Carbono vulcan

HQ-Q - Hidroquinona-Quinona

XFA - Análise de Fluorescência de Raios-X

DRX - Difractometria de Raios-X

HPLC – Cromatografia líquida de alto desempenho

JCPDS - Joint Committee of Power Diffraction Standards

CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada

V – volts

C – Coulomb

A – Amperes

FTIR - Espectroscopia de infravermelho

VC – Voltametria cíclica

PtSn/C – Catalisador de platina e estanho suportado em carbono Vulcan

RESUMO

A eletrooxidação de etileno glicol e de seus produtos parciais de oxidação foi estudada em eletrocatalisadores contendo platina e estanho, suportados em carbono de alta área superficial Vulcan XC-72. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de redução por álcool. Pt/C, PtSn/C 10%, PtSn/C 21% e PtSn/C 25% foram caracterizados por Voltametria, Cronoamperometria, Fluorescência de raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As análises por FRX mostraram que as composições experimentais dos eletrocatalisadores sintetizados foram similares aos valores teóricos. Os resultados obtidos por difração de raios-X confirmou a formação da liga Pt-Sn. Os materiais apresentaram estrutura cúbica de face centrada como estrutura cristalina e modificações dos parâmetros de rede em função da adição de estanho na liga. Os resultados eletroquímicos evidenciaram um efeito catalítico na oxidação de etileno glicol. O catalisador contendo 21% de estanho (em massa) em sua composição revelou máxima densidade de corrente de $4,44 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. A cromatografia gasosa de alta performance (HPLC) permitiu concluir que os catalisadores de Pt/C e PtSn/C promoveram a mesma rota de oxidação para produzir CO_2 , tendo como subproduto majoritário o glicolaldeído em detrimento da formação do ácido glicólico.

ABSTRACT

The electrooxidation of ethylene glycol and its partial oxidation products was evaluated using electrocatalysts of platinum and tin, supported on highly superficial area Vulcan XC-72 carbon. The electrocatalysts were synthesized by alcohol reduction method. Pt/C, PtSn/C 10%, PtSn/C 21% and PtSn/C 25% were characterized by Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry, X-rays Fluorescence (XRF), X-rays Diffraction (XRD) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The XRF analysis revealed that the experimental compositions of the synthesized electrocatalysts were similar to the proposed theoretical values. The results obtained by X-rays diffraction confirmed the formation of a Pt-Sn alloy. The materials revealed to have face-centered-cubic (FCC) as crystalline structure and modifications of the lattice parameters due to the addition of tin in the alloy. The electrochemical results showed a catalytic effect in the ethylene glycol oxidation. The electrocatalyst with 21wt%Sn showed a maximum current density of $4,44 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. The high performance liquid chromatography (HPLC) allowed to conclude that Pt/C and PtSn/C catalysts promoted the same oxidation route to produce CO_2 , resulting in glycolaldehyde as the main subproduct, owing to the glycolic acid formation.

1 INTRODUÇÃO

A quantidade de energia que um país consome mostra sua prosperidade econômica. O aumento da necessidade energética tem implicado em sérios problemas ambientais, pois a principal fonte de energia que temos hoje é proveniente da queima de combustíveis fósseis, que geram altos índices de poluição e diversos problemas ambientais. Desta maneira, as pesquisas em diversos países tem se concentrado em desenvolver novos sistemas mais eficientes e menos poluidores, contribuindo assim, para um desenvolvimento ecologicamente correto e rentável [1-3].

A energia provenientes de combustíveis oriundos de fontes renováveis é uma alternativa aos combustíveis fósseis, afinal sua produção limpa e eficiente de energia reduz a emissão de gases que intensificam o efeito estufa. Com esse objetivo, as células a combustível, principalmente as baseadas em produtos de biomassa, são opções viáveis [4], já que não liberam NO_x e SO_x e apresentam alta eficiência, diminuindo as emissões de CO_2 [5].

1.1 Células a combustível

As células a combustível (CaCs) se configuram como dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um combustível em energia térmica e elétrica. A empregabilidade destes dispositivos abrange a propulsão de veículos, além de outras aplicações como dispositivos portáteis e estacionárias. [6]. Isto acontece por meio de um par de reações químicas acopladas entre si com uma eficiência termodinâmica bem maior que em outros sistemas e ainda apresenta a vantagem de não agredir o meio ambiente já que os produtos formados são basicamente água, se levarmos em conta uma célula a combustível de H_2/O_2 , e gás carbônico e água, se levarmos em conta as células combustível a álcool [7 – 8].

Em resumo, pode-se considerar como os principais benefícios do uso da CaCs a redução da dependência em produtos do petróleo para produção de energia; diminuição da emissão de gases causadores do efeito estufa; aumentar a eficiência na geração de energia e no consumo da mesma e redução da quantidade de baterias recarregáveis nos aterros sanitários [9].

Nas CaCs, o hidrogênio é o grande destaque em virtude da densidade energética fornecida por ele e pela sua cinética de oxidação ser suficientemente rápida. Contudo, seu uso apresenta uma série de complicações no que tange seu armazenamento, transporte e infraestrutura necessária para sua produção [10]. Tornando o sistema com um custo bastante elevado.

Uma alternativa é a utilização de alcoóis como combustíveis nesses dispositivos, pois os mesmos podem ser produzidos a partir da biomassa, a exemplo do etanol, possuem uma alta densidade elétrica, podem ser manuseados, estocados e transportados, podendo-se usar para este fim a presente infraestrutura utilizada para a gasolina com algumas modificações [11]. Na Tabela 1. são mostrados dados termodinâmicos como, a entalpia de combustão (ΔH°_c), energia livre de combustão (ΔG°_c) e o potencial padrão (E°) para as reações de alguns álcoois, e densidade de energia (P) para os alcoóis com potencial candidato a serem usados em células a combustível.

Tabela 1. Dados termodinâmicos dos alcoóis

Alcoois	ΔH°_c (kJ mol ⁻¹)	ΔG°_c (kJ mol ⁻¹)	E° (V vs ERH)	P (kWh kg ⁻¹)
Metanol (CH ₃ OH)	-725,65	-701,69	0,018	6,00
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	-1364,5	-1324,09	0,090	8,00
Etileno Glicol (HOCH ₂ CH ₂ OH)	-1188,5	-1175,9	0,010	5,30

Analisando a Tabela 1, percebe-se que a comparação do etileno glicol com o metanol os valores de ΔH°_c e ΔG°_c são cerca de 65% maior; enquanto que os valores do potencial padrão e densidade de energia, são comparáveis com o do metanol. Contudo, o etileno glicol possui capacidade teórica, cerca de 20%, maior em relação ao metanol [12]. Comparando com etanol os valores de ΔH°_c e ΔG°_c são da mesma ordem de grandeza e tanto seu potencial padrão quanto densidade de energia, em kWh kg⁻¹, são menores.

Outro fator importante é que a ligação C–C do etileno glicol parece ser ativada, pelo fato de possuir duas hidroxilas vizinhas, facilitando assim a sua possível clivagem, quando comparada com a ligação C–C do etanol [13]. Essas características acima mencionadas coloca o etileno glicol em condição favorável aos demais alcoóis tornando-o um bom candidato a ser utilizado em células a combustível.

1.2 Catalisadores

A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletroquímicas e possibilitando o desenvolvimento tecnológico das células a combustível [14]. Lamentavelmente, a oxidação de alcoóis leva à formação de espécies adsorvidas como o CO, a qual envenena a superfície catalítica. [14] Para que haja a remoção destes adsorbatos, é necessário a participação de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Essas espécies funcionam como doadores de oxigênio para intermediários como o CO, levando assim a formação de CO₂ [15]. Outro entrave ao uso da platina como catalisador é o seu alto custo, pois a platina é considerada um metal nobre.

Uma forma eficaz de minimizar esses entraves é ajustar as propriedades da platina e formar ligas com outros metais tais como Ru, Pd, Sn, Rh. Esses catalisadores bimetalícos diminuem o envenenamento por espécies intermediárias e apresenta uma alta eficiência para a oxidação de álcoois de cadeia longa [16, 17].

Kaleidopolou et al. [18] estudaram a eletrooxidação de etileno glicol em catalisadores de Pt-Ru, Pt-Sn e Pt-Ru-Sn dispersos em polianilina sobre substratos de carbono vítreo. Nesse trabalho, observaram-se diferenças na atividade catalítica através das respostas corrente-tempo a um potencial constante de 0,65V. Os autores obtiveram uma maior estabilidade da corrente no eletrodo de Pt-Sn, pois para esse eletrodo ocorreu uma perda de 23% na densidade de corrente após 10 min de oxidação, enquanto que para os outros eletrodos essa perda chegou a 49%.

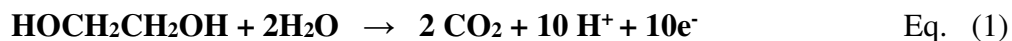
Neto et al. [19] estudaram a eletrooxidação de etileno glicol em eletrodos binários de PtRu e PtSn e ternários de PtRuSn suportados em carbono em meio de H₂SO₄

(0,50 M). Os resultados de varredura linear da voltametria cíclica a $0,010 \text{ Vs}^{-1}$ apresentaram como melhor catalisador o eletrodo de PtSn, que exibiu uma corrente de oxidação já a potenciais próximos de 0,20 V. Os resultados de cronoamperometria apresentaram uma corrente próxima de 2,5 A.

1.3 Eletro-oxidação do Etileno Glicol (EG)

Um dos maiores problemas encontrados no estudo da catálise de oxidação de alcoóis é a clivagem da ligação C-C da molécula. Esse processo é essencial para produzir a oxidação total da molécula do álcool para CO_2 que corresponderia ao rendimento energético total da molécula.

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



No entanto, a oxidação do etileno glicol pode ocorrer por vias paralelas de reação, conduzindo a outros produtos, conforme como pode ser visto no seguinte esquema de reações: [20]

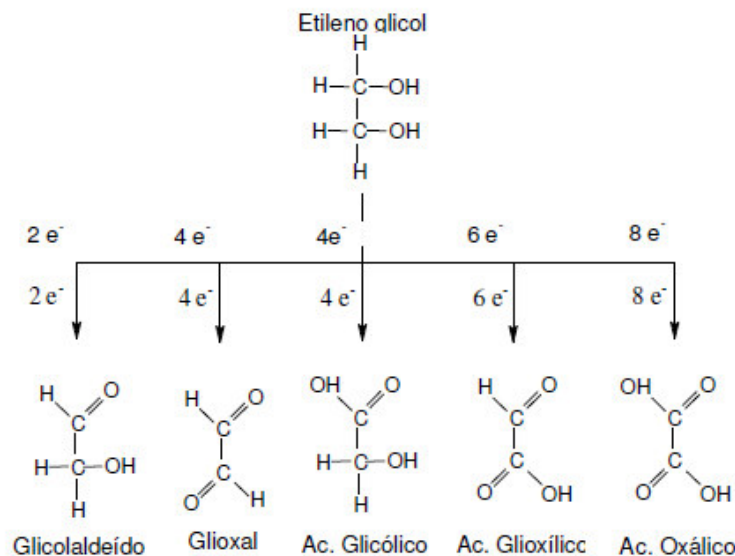


Figura 1. Esquema reacional proposto para a oxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Pt [20].

Estudos realizados por Christensen e Hamnet [21], Dailey et al [22] e Cherstiouk et al. [23] em eletrodos de Platina lisa, Pt com face (111), Pt platinizada respectivamente em meio ácido tiveram como produtos parciais da oxidação do EG o ácido etileno glicólico, o glicolaldeído, formaldeído e ácido fórmico.

A formação desses intermediários (Glicolaldeído, Glioxal, Ácido Glicólico, Ácido Glioxílico e Ácido Oxálico) nas possíveis rotas da reação de oxidação do EG leva a oxidação incompleta, diminuindo assim a eficiência faradaica do EG de acordo com a equação 2.

$$\xi_F = \frac{n_{\text{exp.}}}{n_{\text{teó.}}}$$

Eq 2: Equação para a verificação da eficiência experimental. Onde n_{exp} é o número de elétrons determinado experimentalmente e $n_{\text{teó}}$ é o número de elétrons teóricos ou máximos para a formação de CO_2 .

Conforme mostrado no esquema de reação da figura 1, um dos produtos da oxidação incompleta do etileno glicol é o ácido glicólico que é um sólido a temperatura ambiente ($P_f = 79^\circ\text{C}$) e, portanto não é um produto aceitável, para uma célula de combustível do tipo DAFC. Pois este ácido pode se acumular e obstruir os poros da membrana podendo assim diminuir a vida útil da mesma [24].

Para o EG, os números reais e máximos na transferência de elétrons são 8 (oxidação parcial de ácido oxálico) e 10 (oxidação completa para dióxido de carbono) por mols de EG. Por outro lado, a taxa de transferência de elétrons (ETR) no EG é de 80%, sendo muito mais elevada do que a do etanol e metanol [18], tornando-o assim o EG como alternativa interessante para substituir o metanol e etanol como combustível para as células de combustível de álcoois direto [20].

1.4. Objetivos

Objetivo geral do presente trabalho foi estudar o desempenho eletroquímico dos catalisadores de Pt/C e PtSn/C na eletrooxidação do etileno glicol em soluções aquosas ácidas. Para se atingir o objetivo proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos Pt/C e PtSn/C em soluções aquosas de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e estudar o comportamento potenciodinâmico e o desempenho faradaico da reação de oxidação de etileno glicol utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Qualificar e quantificar os produtos formados na reação de oxidação do etileno glicol na presença dos catalisadores de Pt/C e PtSn/C por meio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Limpeza de Vidraria

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

2.2 Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água purificada e reagentes de grau analítico. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados no presente trabalho.

REAGENTE	FÓRMULA	PROCEDENCIA
Vulcan XC 72	-----	Carbot [®]
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Sigma - Aldrich [®]
Ácido nítrico	HNO ₃	Isofar
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck [®]
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Isofar
Metanol	CH ₃ OH	Merck [®]
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	Isofar
Cloreto de estanho II	SnCl ₂	Isofar
Solução de Náfion [®] 5%	-----	Sigma - Aldrich [®]
Hidróxido de potássio	KOH	Merck [®]
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Merck [®]
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Isofar

As soluções empregadas nas medidas eletroquímicas foram: 0,1 molL⁻¹ de HClO₄ e 0,1 molL⁻¹ C₂H₄(OH)₂ em meio aquoso nas medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

2.3 Síntese dos Catalisadores – Método da Redução por Álcool

Todos os catalisadores – Pt/C, PtSn/C (90:10), PtSn/C (79:21) e PtSn/C (75:25) foram sintetizados pelo método da redução por álcool [25].

Na síntese dos catalisadores de Pt/C, das séries binárias (PtSn/C) foram utilizados: o ácido hexacloroplatínico hexahidratado – $H_2(PtCl_6).6H_2O$ – como fonte para a platina; o sal de cloreto de estanho dihidratado – $SnCl_2.2H_2O$ – como fonte para o estanho. Estes foram pesados e adicionados à solução, na quantidade necessária à obtenção da composição atômica desejada nos eletrocatalisadores, sendo que a carga metálica corresponde a 20% em massa da carga total do catalisador (metal(is) + carbono).

A síntese foi realizada da seguinte maneira: os sais metálicos de Pt e Sn, na proporção desejada e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução de etilenoglicol/água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a refluxo, por 3 horas a uma temperatura de 80°C. Ao final do processo a mistura foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com água em excesso e secado em estufa, a 70°C, por 24 horas.

2.4 Eletrodo Auxiliar

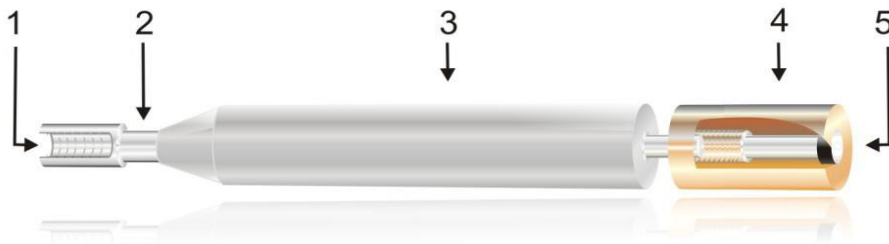
Neste trabalho, o eletrodo auxiliar (também chamado de contra-eletrodo) empregado em todas as medidas eletroquímicas é feito de uma placa de platina, com área geométrica aproximadamente igual a 2,0 cm², soldada a um fio de platina.

2.5 Eletrodo de Referência

O eletrodo de referência empregado neste trabalho foi um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), constituído por duas juntas de encaixe, ambas preenchidas com o eletrólito suporte (0,1 molL⁻¹ de HClO₄), e em uma delas (a menor) é gerada uma bolha de gás hidrogênio (H₂), por eletrólise. Em seguida, as juntas são encaixadas uma na outra. A junta maior possui um fio de platina soldado na ponta para fazer o contato iônico com a solução na célula eletroquímica.

2.6 Eletrodo de Trabalho

Neste trabalho, foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo (CV) como substrato, sobre o qual foram feitos os depósitos dos agentes químicos modificadores: Pt/C, PtSn/C (90:10), PtSn/C (79:21) e PtSn/C (75:25). Esse eletrodo foi moldado com resina epóxi de modo a expor uma área geométrica circular de aproximadamente $0,23 \text{ cm}^2$. A Figura 3. mostra os detalhes do eletrodo de carbono vítreo (CV) utilizado.



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

Figura 2. Ilustração do eletrodo de carbono vítreo (CV) usado como substrato nas medidas eletroquímicas.

Antes da modificação da superfície do carbono vítreo, ele foi polido com spray de diamante, até ficar com aparência espelhada. A seguir, foi lavado com água destilada.

Os eletrocatalisadores nanoparticulados de Pt/C e PtSn/C em diferentes concentrações, sintetizados pelo método da redução por álcool, foram ancorados sobre o eletrodo de carbono vítreo (CV), de acordo com a seguinte de passos descrita abaixo.

- 1) Preparação de uma suspensão de (2,0 mg/mL) a base de água (1,4 mL), metanol (1,0 mL), Nafion® (0,1 mL) e catalisador em forma de pó (5,0 mg).
- 2) Transferência de 20,0 µL da suspensão (2,0 mg/mL) para a superfície do eletrodo de carbono vítreo (CV).
- 3) Evaporação do solvente da suspensão, em um secador por 10 minutos.

2.7 Células Eletroquímicas

A Figura 3 ilustra a célula eletroquímica, feito em vidro Pyrex®, que foi utilizada nos estudos da oxidação dos álcoois. Ela apresenta somente 1 compartimento, e reúne os 3 eletrodos no mesmo ambiente

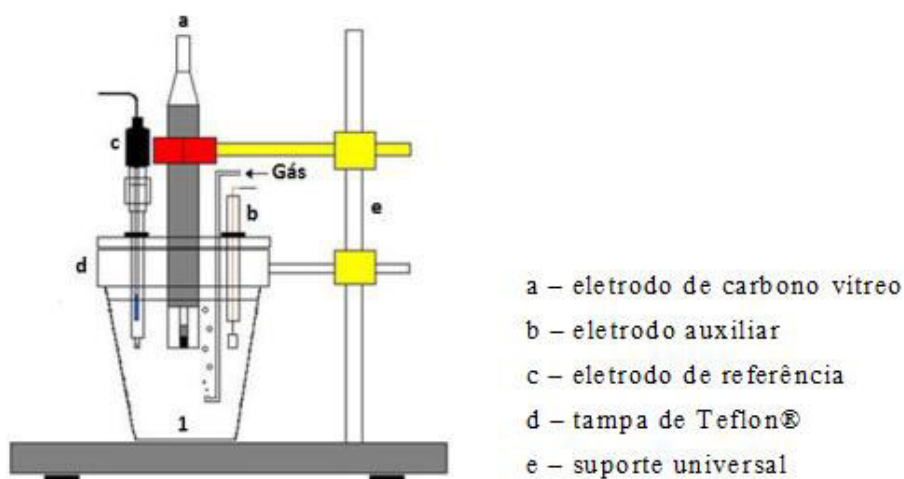


Figura 3. Ilustração da célula eletroquímica de 1 compartimento empregada nas medidas eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria das reações de oxidação dos álcoois sobre os catalisadores em soluções $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de HClO_4 contendo $0,1 \text{ molL}^{-1}$ do álcool.

2.8. Tratamento do carbono Vulcan (XC 72)

Com o objetivo de melhorar a etapa de deposição e ancoragem dos metais no suporte, foi realizado um tratamento do carbono XC-72R, de origem mineral, com ácido nítrico (HNO_3) $5,0 \text{ molL}^{-1}$.

Foram colocados 1000 mg de carbono XC-72R em um balão de destilação de 2 saídas, foi adicionado 250 mL de HNO_3 $5,0 \text{ molL}^{-1}$. O sistema de refluxo foi montado, mantendo uma temperatura entre 70°C e 80°C por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse neutro, o qual foi deixado na estufa a 60°C por 24 horas, e armazenado em vidro, protegido da umidade por 24 horas.

Após o tratamento do carbono XC-72R foram realizadas medidas de voltametria cíclica para avaliação do processo, aplicando uma variação de potencial entre 0,05 V e 1,0 V vs ERH sobre o carbono ativado antes e após o tratamento.

2.9. Caracterização dos Catalisadores

2.9.1. Caracterização por Análise de Fluorescência de Raios-X (XFA)

As composições atômicas dos catalisadores à base de Pt e PtSn sobre os materiais carbonáceos contendo 20% em massa do metal foram estimadas a partir de análises realizadas no Instituto Federal do Piauí (IFPI), Utilizada para se comparar os valores estequiométricos dos precursores dos catalisadores e os valores estequiométricos obtidos após a produção dos eletrodos e também para indicar a quantidade de platina metálica e estanho presente nos catalisadores sintetizados. A composição molar e a carga de metais dos catalisadores foram investigadas pela técnica de fluorescência de raios-X, utilizando um equipamento de fluorescência da Panalytical Epsilon e – XLiO com fluxo de gás Hélio para se obter as composições dos eletrodos.

2.9.2. Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterizar os catalisadores com o intuito de determinar a estrutura cristalina e estimar o tamanho médio dos cristais. As medidas também foram realizadas no IFPI em um difratômetro de raios- X, PANALYTICAL EMPYREAM modelo ALFA - 1, utilizando uma fonte de Co (0.179026 Å) sendo que as medidas foram efetuadas no intervalo de 2θ entre 10 e 100° com um passo de 0,03 graus com um tempo de irradiação de 0,4 s por passo. O diâmetro médio dos cristais de metal foi estimado a partir dos difratogramas das amostras dos catalisadores suportados, com o auxílio da equação de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq 3.}$$

Onde, d é o diâmetro médio das partículas na direção do plano de difração; k é uma constante entre 0,9 e 1,0, que depende do tamanho e da forma dos cristalitos; para um formato aproximadamente esférico utiliza-se normalmente o valor 0,9; λ é o comprimento de onda de radiação usado (Co = 0.179026 Å); β é a largura a meia altura do pico difratado da amostra em radianos; θ é o ângulo de difração do ponto máximo do pico analisado em radianos.

Na determinação do tamanho médio das partículas para os materiais suportados em carbono, geralmente é utilizada a reflexão referente ao plano (220) da platina, visto que no intervalo de 2θ em que ele ocorre (entre 75° e 85°) a contribuição do padrão de difração devido ao suporte (material carbonáceo) é minimizada [26].

2.9.3. Medidas eletroquímicas:

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato modelo PAR 263 A, a primeira varredura foi realizada sem a presença do álcool. Após atestar o perfil voltamétrico, o álcool foi inserido na célula eletroquímica a um potencial constante de 0,050 V.

As curvas voltamétricas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 0,050 V s⁻¹. A faixa de potencial para o estudo foi fixada entre 0,05 e 1,0 V, com o objetivo de evitar alterações na composição superficial dos eletrocatalisadores.

Os experimentos cronoamperométricos foram realizados a um potencial constante de 0,60 V vs ERH por um período de 900 s.

As áreas catalíticas dos eletrodos preparados foram calculadas por meio da carga de oxidação de uma monocamada de CO ($420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) adsorvida sobre a superfície do material catalítico.

2.9.4. Medidas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para a identificação dos produtos solúveis provenientes da oxidação parcial do etileno glicol nos eletrodos de Pt/C e PtSn/C foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Para tanto, usou-se um equipamento de cromatografia líquida (Varian Pro Star) com uma coluna ACE C18.

O aparelho conta com um detector de tubo de diodo **Varian Prostar 325** (Varian). A identificação foi feita por comparação dos tempos de retenção com os das substâncias de referência puras sob as mesmas condições de operação. As concentrações dos produtos foram determinadas pela absorvância dos picos com uma curva de calibração previamente preparada, construída na faixa de concentração das amostras.

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

A amostra para a análise foi preparada numa célula cujo esquema é ilustrado na Figura 5. A medida experimental foi realizada polarizando o eletrodo de trabalho a um potencial de 0,05 V e em seguida realizando-se um salto de potencial a 0,60 V por um tempo de 50 min. Após esse tempo a reação foi interrompida (aplicando-se um salto de potencial para 0,05V), imediatamente o eletrodo foi retirado e a solução foi retirada com uma pipeta e feito um processo de partição com uma mistura de metanol e diclorometano com o objetivo de separar a fase orgânica da fase aquosa. Depois de separado a fase orgânica foi levada ao HPLC para uma análise qualitativa e quantitativa dos produtos formados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raio-x (radiação $\text{Co K}\alpha$) obtidos por varredura contínua em baixo ângulo para os quatro catalisadores preparados neste trabalho. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS (sigla do inglês: Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Indicam que todos os materiais preparados apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Observa-se nos difratogramas dos catalisadores de PtSn/C que existe uma redução da intensidade do pico relativo à face (200), o que indica um maior grau de ligamento entre a platina e o estanho, conforme observado por Hyun e colaboradores [27]. Os tamanhos médios de cristalitos encontrados para os eletrocatalisadores PtSn/C 10%, PtSn/C 21%, PtSn/C 25%, estão na faixa de 2,2 a 3,0nm. Estes dados mostram uma semelhança com os dados da literatura [28 – 29] que, utilizando também o método de redução por álcool, que encontraram cristalitos na faixa de 2,0-3,0 nm.

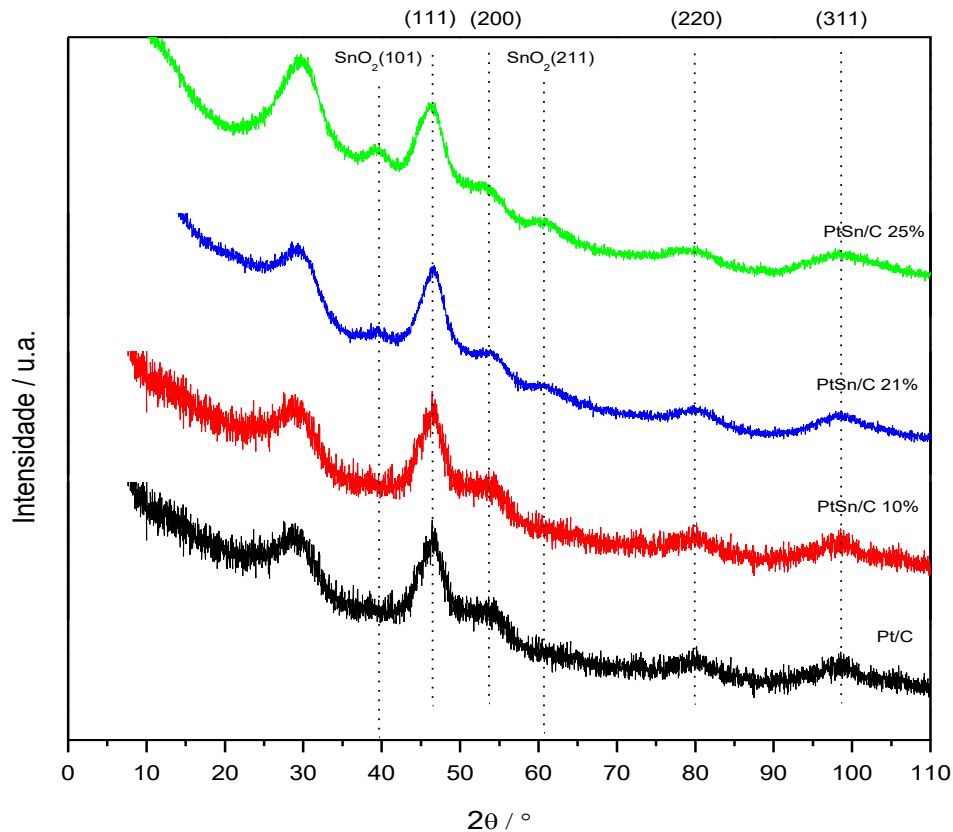


Figura 4. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C (10%), PtSn/C (21%), PtSn/C (25%).

As reflexões localizadas em torno de 38 e 60° são relacionadas ao SnO₂, conhecida como cassiterita, e referem-se aos planos (101) e (211) [30, 31]. Tal fato tem sido observado em eletrocatalisadores ternários, e com reflexão de pouca intensidade para os eletrocatalisadores binários de PtSn/C, que o caracteriza com alto grau de amorficidade (menos cristalino). Nenhum indício de Sn metálico foi encontrado, fato também observado em outros trabalhos [32, 33].

Os dados da Tabela 3 apresentam os valores para as razões atômicas nominais de partida, razões atômicas obtidas e tamanho médio dos cristalitos obtidos por meio dos difratogramas de raio-x utilizando a Equação de Debye-Sherrer.

Tabela 3. Valores para as razões atômicas teóricas de partida, razões atômicas obtidas e tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de Retículo para os catalisadores testados.

Eletrodo	Razão Teórica	Razão Obtida	Tamanho (nm)
Pt/C	-----	-----	2,2
PtSn/C	90:10	90:10	3
PtSn/C 21%	80:20	79:21	2,1
PtSn/	70:30	75:25	2,9

Os tamanhos médios dos cristalitos estão na faixa de 2,20 a 3,0 nm, indicando que esta metodologia é bastante promissora para a preparação dos eletrocatalisadores propostos frente a oxidação de etileno glicol.

3.1 Medidas voltamétricas:

3.1.1. Procedimento para normalização da área real dos eletrodos

No intuito de comparar a atividade catalítica dos diferentes eletrodos, é preciso que a área efetiva ou número de sítios ativos sejam levados em consideração para avaliação da resposta dos eletrodos.

Para os eletrodos de platina e os bimetálicos de PtSn, as áreas ativas foram estimadas pelo método de stripping de CO_{ad} [20, 34].

Depois de preparado, o eletrodo foi ativado na região entre 0,05 e 1,0V, por vários ciclos voltamétricos, em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Em seguida, o CO foi levemente borbulhado diretamente na solução por 5 minutos, com o eletrodo polarizado em 0,05V. Após este tempo, o fluxo do CO na solução foi suspenso pela injeção de $\text{N}_2(\text{g})$ por 10 minutos. Logo após o potencial foi varrido por dois ciclos. O primeiro ciclo (stripping do CO_{ad}) e segundo ciclo (voltamograma do catalisador no eletrólito suporte)

como estão mostrados para os eletrodos Pt/C e os eletrodos de PtSn/C, em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a velocidade de varredura igual a 25 mV s^{-1} , na Figura 5.

A corrente de oxidação de CO foi integrada, e o cálculo da área real foi feito considerando que para oxidar uma monocamada de CO é necessário $420 \mu\text{C}$ para cada cm^2 de catalisador [20, 34] Deve-se destacar que esta carga está baseada na suposição de que cada molécula de CO está adsorvida na forma linear ocupando apenas um sítio ativo do catalisador e apenas uma monocamada de CO está adsorvida [20, 34].

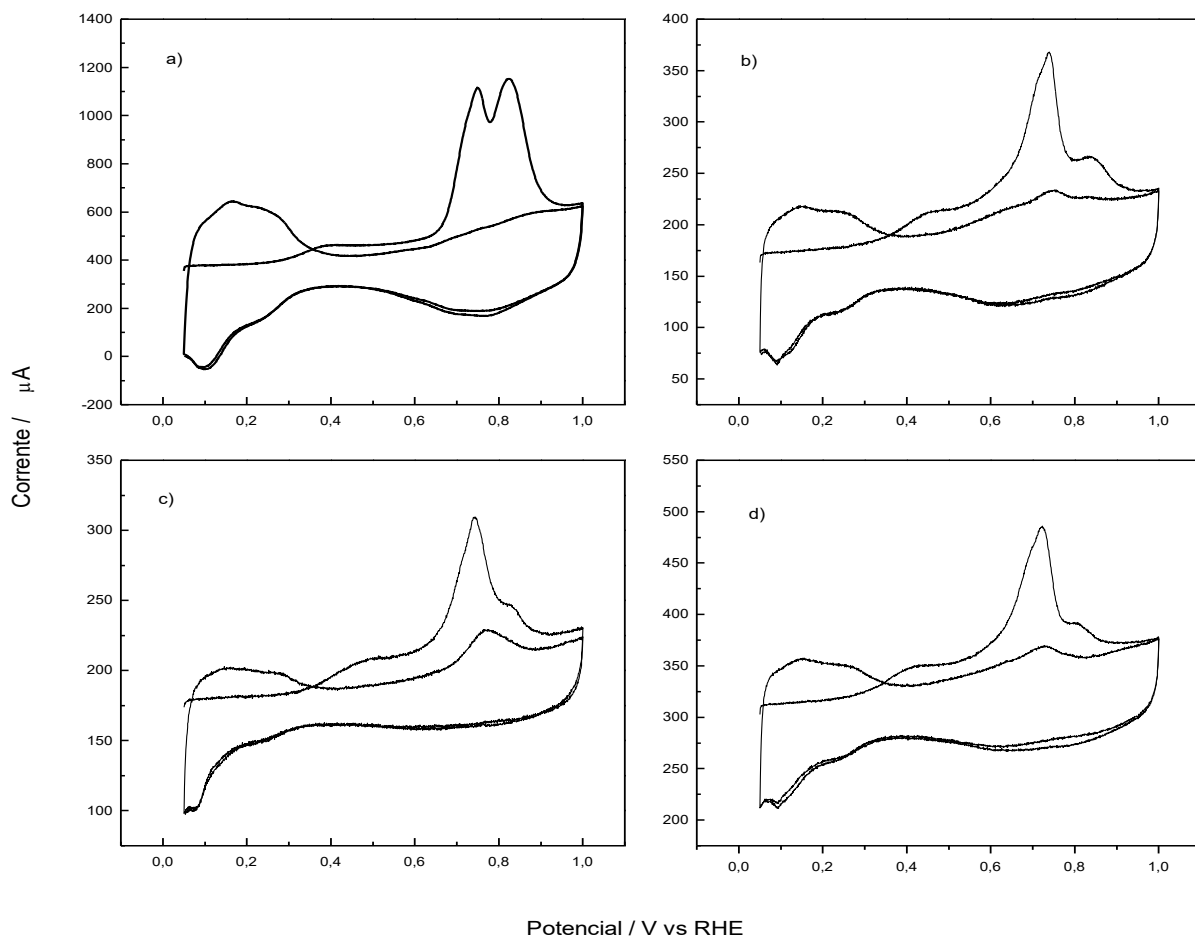


Figura 5. Voltamograma cíclico dos eletrodos de a) Pt/C, b) PtSn/C (10%), c) PtSn/C (21%), d) PtSn/C (25%) em solução aquosa HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, representando a área da região de oxidação de CO para o cálculo da área real.

3.1.2 Caracterizações eletroquímica do carbono Vulcan (XC 72R)

O voltamograma cíclico do eletrodo sem tratamento é caracterizado por uma grande faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, que [35], indicam que as correntes são puramente capacitivas. Este comportamento é decorrente da estrutura cristalina do carbono, que é composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando transferência de cargas [36].

Depois do tratamento com ácido nítrico (HNO_3), o voltamograma cíclico apresentou um pico característico próximo a 0,6 V vs ERH, resultante da formação de óxidos na superfície devido o par redox Hidroquinona-Quinona (HQ-Q). Com o ataque do ácido, ocorreu uma quebra da ligação carbono-carbono (C-C) dos planos, dando um caráter ácido ao carbono, permitindo com isso o deslizamento das moléculas entre as camadas e apresentando características porosas. Estas características, aliadas aos agentes redutores amenos e a altas temperaturas, favorecem a deposição homogênea de metais sobre o carbono. [37]

A Figura 6 mostra o voltamograma cíclico do carbono XC-72R sem tratamento e com tratamento com ácido nítrico ($5,0 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3), em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 .

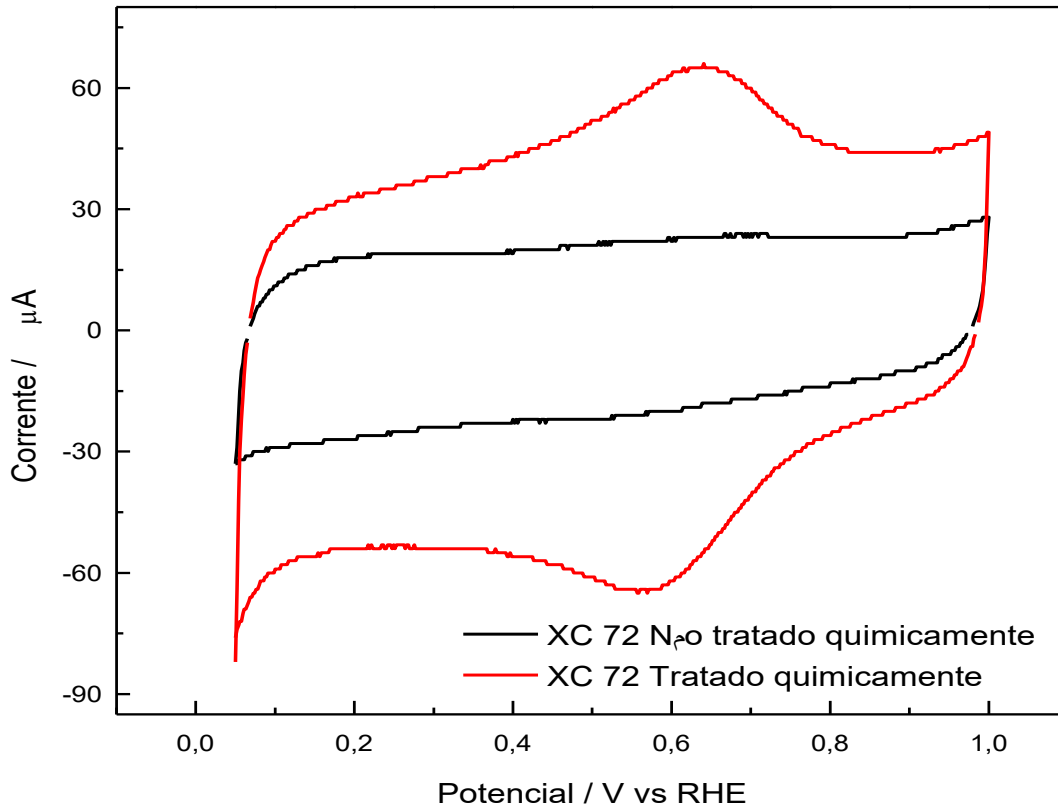


Figura 2. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono (Vulcan XC – 72R) com e sem tratamento com ácido nítrico ($5,0 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3), em solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de HClO_4 , saturada com N_2 .

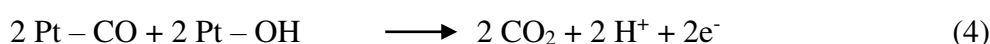
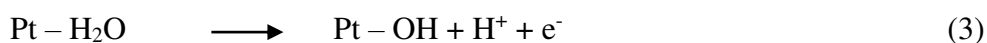
Pode-se observar com bastante clareza, um grande aumento da corrente capacitiva do carbono com o tratamento químico, evidenciando o aumento da área ativa do carbono, visto que o aumento da área ativa do eletrodo é proporcional ao aumento da corrente capacitiva. Todos os catalisadores utilizados neste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

3.1.3 A reação de oxidação de etileno glicol em Pt

A Figura 7 mostra o perfil potenciodinâmico do eletrodo de Pt/C (20%) com e sem a presença de etileno glicol na região de potencial compreendida entre 0,05V a 1,0V. A região entre 0,05 V e 0,35V, cujo comportamento é regido pela adsorção/dessorção de hidrogênio é característico para a Pt policristalina em meio ácido [38]. Na região compreendida entre 0,35V a 0,8V predominam processos não-faradaicos, para a platina policristalina, contudo são observados picos reversíveis de oxidação e redução, em aproximadamente 0.7 V devido à existência de grupos quinônicos incorporado ao suporte de carbono [40- 41], Acima de 0,9 V predomina a interação da platina com a água, e começa a surgir os estágios de formação de óxidos superficiais desse metal [39 – 40].

Pode-se observar que entre 0,05 e 0,35V há uma inibição da região de hidrogênio, indicando que o etileno glicol já se adsorve em baixos potenciais (0,05V vs ERH) deslocando o hidrogênio adsorvido.

Estudos envolvendo a técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ* sobre eletrodos de Pt mostram a presença de espécies adsorvidas, como o CO presentes na superfície do catalisador [42]. Devido a sua forte interação com a superfície da Platina, o CO é oxidado a potenciais mais anódicos formando como produto final de oxidação o CO₂ [43 – 44]. A oxidação total da molécula de Etileno Glicol irá gerar duas moléculas de CO adsorvidas em um par de sítios de Pt:



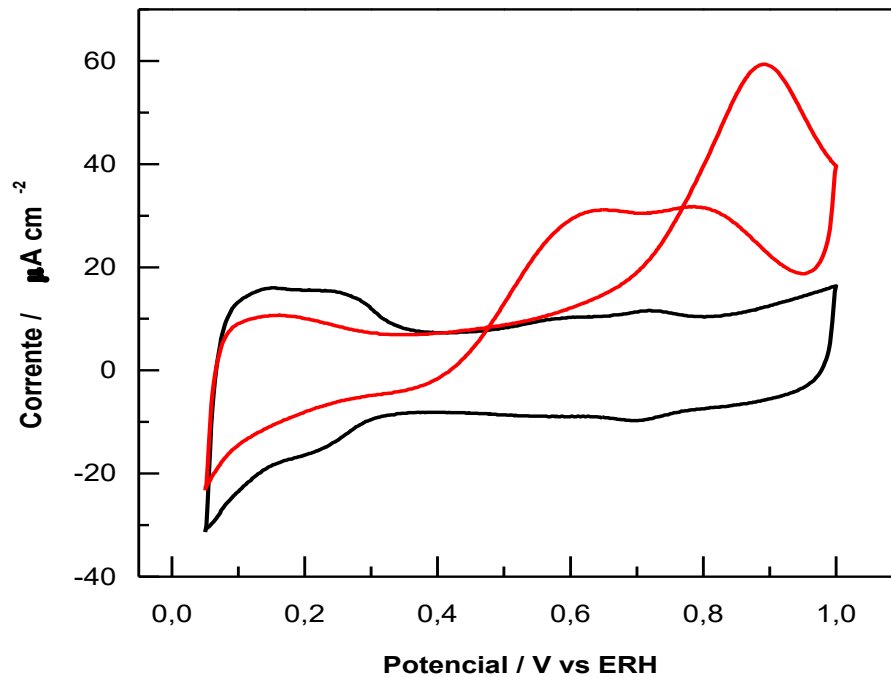


Figura 7. Voltamograma cíclico para a oxidação de EG ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodo de Pt/C, em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$

Em presença de Etileno Glicol (linha vermelha) podemos observar uma diminuição da carga na região de hidrogênio ($0,05 \text{ V} \rightarrow 0,40 \text{ V}$). A potenciais próximo de $0,50 \text{ V}$ notamos um lento aumento da corrente catalítica. Esta corrente oriunda da reação dos resíduos adsorvidos do álcool, como o CO, com espécies oxigenadas provenientes da adsorção de moléculas de água na superfície do catalisador [44]. A corrente aumenta até um potencial de $0,90 \text{ V}$ onde após este ocorre um forte decréscimo. No sentido catódico da varredura, uma reativação é vista entre $0,9$ e $0,5\text{V}$, com um máximo observado a $0,6 \text{ V}$. Esta reativação da superfície pode ser um forte indicativo da predominância da interação da água com a superfície do eletrodo pois a mesma libera espécies oxigenadas facilitando a oxidação dos adsorbatos presentes nos sítios catalíticos da platina.

Na Figura 8 estão representadas as varreduras lineares para a eletrooxidação do etileno glicol em diferentes concentrações.

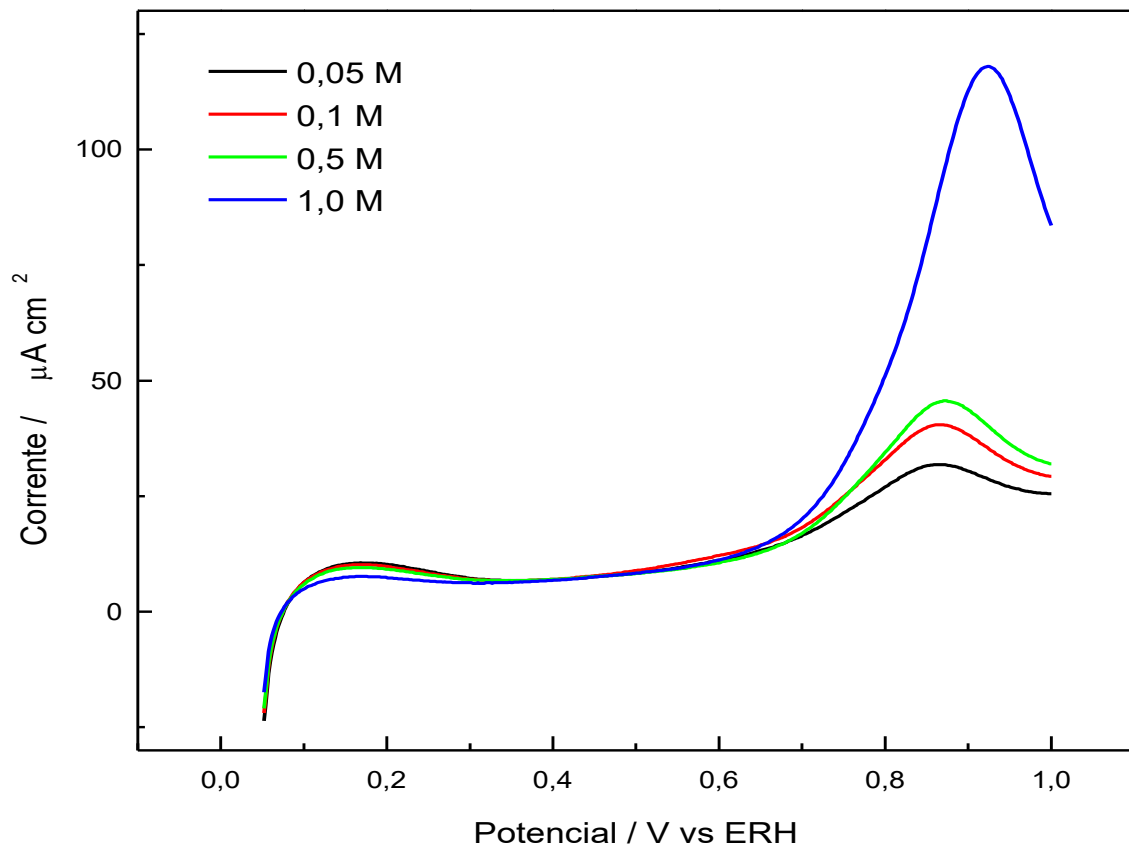


Figura 8. Varreduras anódicas dos voltamogramas registradas a diferentes concentrações para a oxidação de etileno glicol em eletrodos de Pt/C em meio ácido ($\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados mostram que com o aumento da concentração do álcool, a região de hidrogênio sofre um decréscimo de carga indicando que os sítios catalíticos de Pt estão sendo recobertos por resíduos provenientes da dissociação do álcool. A concentração de 0,5 M e a potenciais próximos de 0,5 V, podemos observar um discreto aumento na corrente catalítica .[45].

Na Figura 9 São apresentados os valores de densidade de corrente em função da concentração do etileno glicol a um potencial de 0,60 V após 900 s.

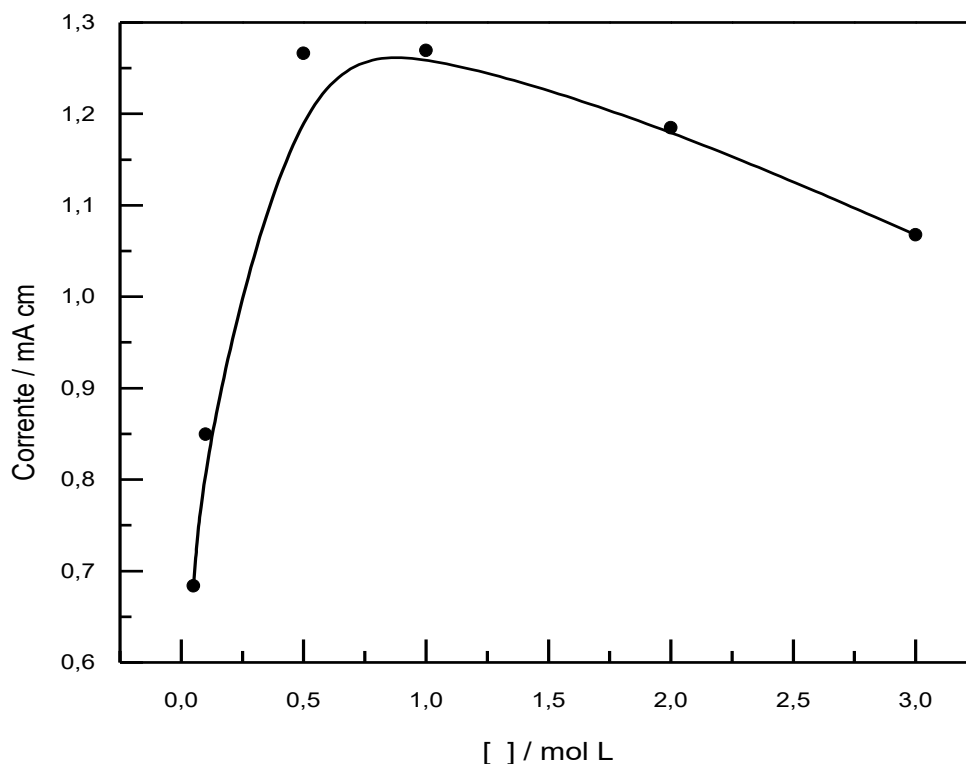


Figura 9. Curva da corrente em função da concentração do etileno glicol a um potencial de 0,60 V após 900s a 25°C.

O perfil do gráfico da figura 9 mostra um rápido aumento de corrente a baixas concentrações do álcool até atingir um máximo entre 0,5 M e 1,0 M. A concentrações acima de 1,0 M uma lenta diminuição é observada nos valores de corrente. O perfil observado é similar ao obtido para a oxidação de etanol em meio ácido [46]. O decréscimo nos valores de corrente a concentrações acima de 0,5 M pode estar associado ao recobrimento da superfície do catalisador por espécies de difícil oxidação que dificultam a adsorção e posterior dissociação de moléculas de água nos sítios catalíticos [46].

Estudos obtidos por espectroscopia de infravermelho *in situ* para a oxidação de etanol sobre eletrodo de Pt policristalina [47] mostram que o aumento da concentração do etanol em solução acabava por inibir a formação de produtos que necessitavam de espécies oxigenadas que são oriundas da dissociação da água na superfície do catalisador

para formar o CO_2 e o ácido Acético por que a superfície ficava tão recoberta por resíduos que acaba por inibir a adsorção de água nos sítios de Pt. Por outro lado, a quantidade de acetaldeído formada era aumentada com o aumento da concentração de etanol, pois, a formação de aldeídos independe da presença de água na superfície do catalisador. Assim, é bem provável que os níveis maiores de corrente observados para concentrações altas de etileno glicol possam estar ligadas diretamente a formação de produtos oriundos da oxidação paralela como glicolaldeído ou glioxal [46].

3.1.4 O Efeito da Temperatura na Oxidação do Etileno Glicol sobre Eletrodos de Pt

Nas Figuras 10 e 11 estão representando as varreduras lineares e os cronoamperogramas para a eletrooxidação do etileno glicol (0,1 M) em diferentes temperaturas (25°C a 55°C) respectivamente. Para facilitar a compreensão são apresentadas apenas as varreduras anódicas. Observa-se que o aumento da temperatura provoca um deslocamento da oxidação do etileno glicol para potencias ao redor de 0,35 V quando comparada a curva obtida a temperatura ambiente. Na Figura 11 são apresentados os cronoamperogramas obtidos para a oxidação do etileno glicol com o aumento da temperatura a um potencial constante de 0,60 V por 900 s. Um marcado aumento na corrente é observado entre 25 °C e 35 °C. Por outro lado, a temperaturas mais altas não há grandes diferenças nos valores observados.

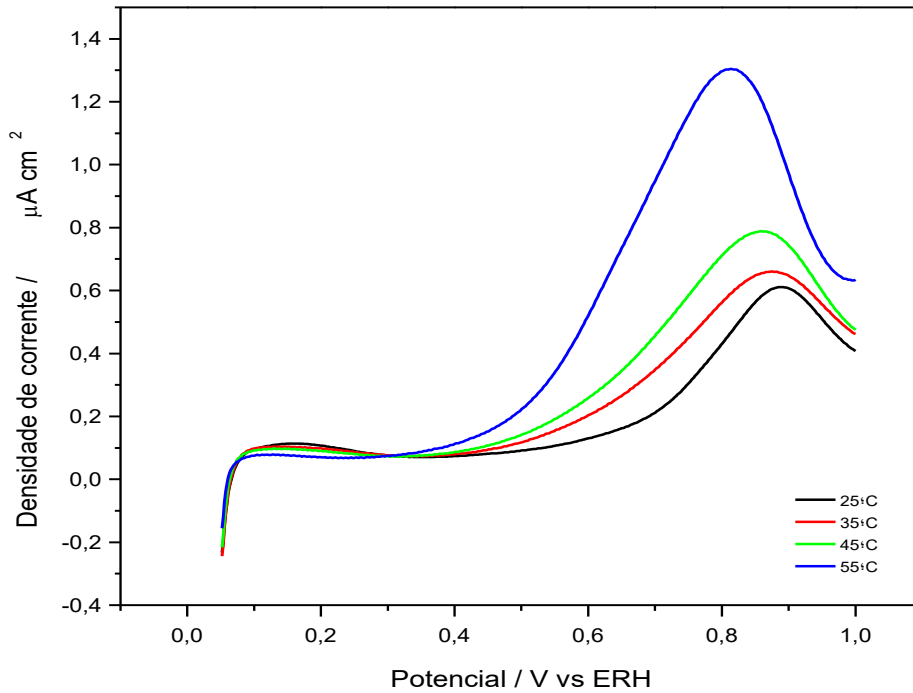


Figura 10. Varreduras lineares anódicas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol (0,1M) em Pt/C em meio ácido ($\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$.

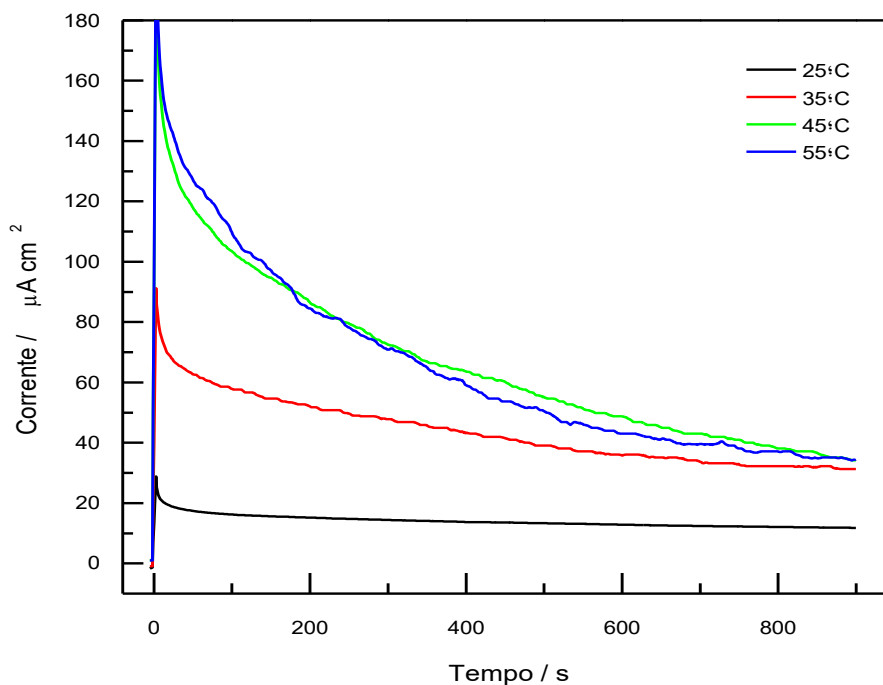


Figura 11. Cronoamperogramas registradas a diferentes temperaturas para a oxidação de etileno glicol (0,1M) em Pt/C em meio ácido ($\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). $E = 0,60 \text{ V}$.

A oxidação de espécies na superfície de eletrodos de Pt estão basicamente relacionadas com a dissociação de água na superfície do eletrodo. A água dissociada forma espécies oxigenadas que facilitam a oxidação de adsorbatos, como o monóxido de carbono (CO), mas, leva também a formação de produtos solúveis oriundos de reações paralelas como os ácidos carboxílicos [48]. Estudos envolvendo a formação de óxidos de Pt em função da temperatura mostram um aumento de $6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ na carga referente a redução de óxidos quando o ácido perclórico era usado como eletrólito.

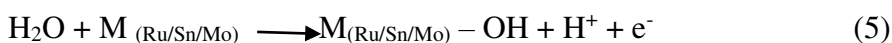
Marcovic *et al* [49] estudaram o efeito do tamanho de partícula para a oxidação de monóxido de carbono e para a reação de redução de oxigênio e, observaram que partículas próximas de 3,0 nm tem uma alta oxifilicidade que é o recobrimento superficial do catalisador por espécies OH^- . Portanto, o aumento da temperatura pode estar ocasionando um aumento de espécies oxigenadas na superfície das partículas de Pt e favorecendo assim a oxidação dos adsorbatos a baixos potenciais. Por outro lado, uma grande quantidade de OH^- na superfície do catalisador poderia inibir a total dissociação da molécula alcoólica, pois o OH^- ocuparia sítios catalíticos livre da platina impedindo que outras moléculas de álcool pudessem adsorver sobre esses sítios e formaria produtos via reações paralelas.

Um outro fator negativo atribuído a temperatura está ligado ao aumento da formação de espécies de difícil oxidação, como fragmentos $\text{C}_x\text{H}_x\text{O}_x$. Estudos de FTIR *in situ* envolvendo a oxidação de etanol sobre Pt em meio alcalino a diferentes temperaturas [50], mostraram que a adsorção de etanol era favorecida com o aumento da temperatura e que espécies ethoxi (Pt-CHOH-CH_3) eram os adsorbatos majoritários na superfície do catalisador. Esse último efeito associada a alta oxifilicidade das partículas podem ser os responsáveis pela diminuição gradual da corrente com o aumento da temperatura observado na Figura 11.

3.1.5. Medidas em eletrodos bimetálicos de PtSn/C

Na eletrocatalise de álcoois os catalisadores bimetálicos são utilizados para facilitar a oxidação de resíduos orgânicos provenientes da dissociação dos álcoois a baixos potenciais [51]. Esta característica peculiar dos catalisadores bimetálicos está associada basicamente a dois efeitos ou pela combinação desses efeitos: o primeiro efeito é o mecanismo bifuncional e o segundo efeito é o efeito ligante ou eletrônico. No mecanismo bifuncional, o segundo elemento que é o metal tem a capacidade de dissociar a água a baixos potenciais formando espécies oxigenadas que oxidam os resíduos e, no efeito ligante ou eletrônico o segundo elemento que é o metal tem a capacidade de modificar as propriedades eletrônicas do primeiro elemento facilitando assim a oxidação do resíduo.

Segundo Koper [52] sobre catalisadores binários como PtRu, PtSn e PtMo predominaria basicamente o efeito bifuncional. Neste caso esses elementos forneceriam o oxigênio via a dissociação de moléculas de água a potenciais menos positivos.



Os catalisadores de PtSn vem sendo testados na eletrocatalise de álcoois para sistemas de células a combustível [53 – 54]. Estudos teóricos via cálculos de DFT [55 – 56] e trabalhos experimentais em UHV [57 – 58] mostraram que moléculas de CO não se adsorvem sobre sítios catalíticos de Sn o que explicaria por que catalisadores a base de Sn são mais ativos para oxidar CO a potenciais entre 0,10 – 0,150 V. Outra característica atribuída ao Sn é o chamado efeito *spillover* das espécies OH [59 – 60]. Neste caso, espécies oxigenadas formadas sobre átomos de Sn poderiam se espalhar por sítios vizinhos de platina na liga favorecendo a oxidação de adsorbatos. Na Figura 12. são apresentados os voltamogramas dos eletrodos de PtSn/C preparados neste trabalho.

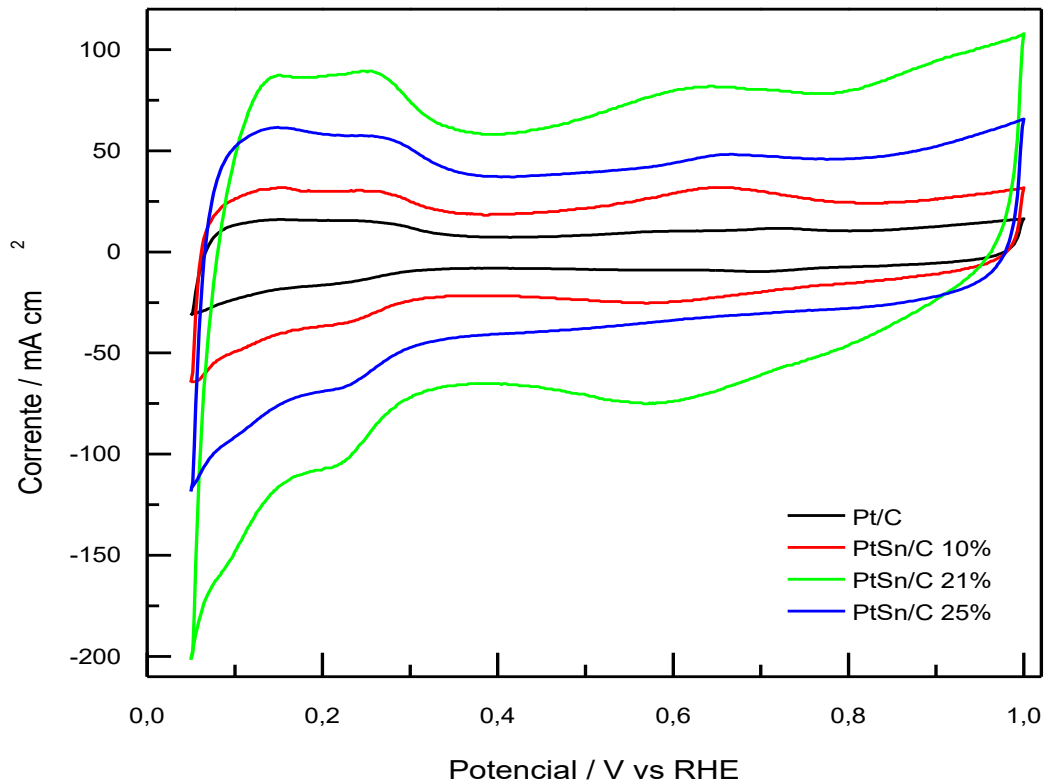


Figura 12. Voltamogramas cíclicos realizados sobre os eletrocatalisadores de: Pt/C, PtSn/C (10%), PtSn/C (21%), PtSn/C (25%) em HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) a $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os catalisadores de PtSn/C mostraram um aumento nas correntes para região de adsorção e dessorção de hidrogênio e na região da dupla camada elétrica (0,3 a 0,7 V) em relação ao catalisador de Pt/C, que pode ser atribuído a presença do estanho na composição do catalisador [61]. A adição deste material resulta numa maior formação de espécies oxigenadas, pois o Sn auxilia na dissociação da molécula de água a baixos potenciais.

3.1.6. Oxidação de Etileno Glicol sobre catalisadores de PtSn/C

A eletrooxidação do Etileno Glicol (EG) também foi estudada em superfícies de PtSn/C em diferentes composições e em diferentes temperaturas, e os resultados são mostrados na figura 13.

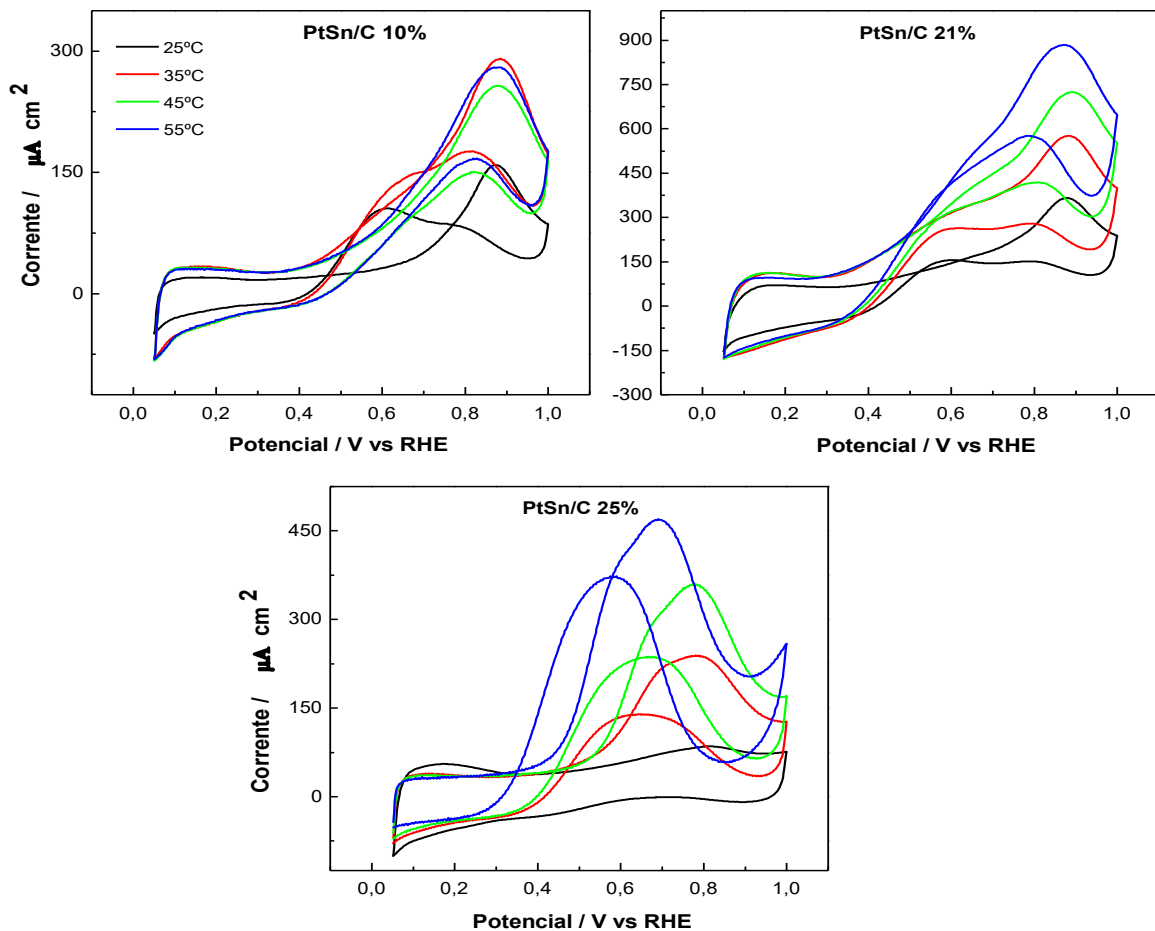


Figura 3. Voltamogramas cíclicos nas ligas de PtSn em HClO_4 0,1 M + EG 0,1 M. $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Temperatura: 25 °C (± 1); 35 °C (± 1); 45 °C (± 1); 55 °C (± 1)

Assim como para Pt (Figura 9), a presença do álcool bloqueia a adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície do eletrodo nos potenciais característicos destas reações (0,05 a 0,4 V). Analisando os dados obtidos a temperatura ambiente (figura 13), observa-se um deslocamento para valores menos positivos do potencial de

início da oxidação do EG que ocorre em 0,50V, 0,30V e 0,40V para os eletrocatalisadores de PtSn/C (10%), PtSn/C (21%) e PtSn/C (25%) respectivamente.

Segundo Purgato et al [62] sobre catalisadores de PtSn/C em etanol, o aumento do teor Sn no catalisador prejudica a oxidação do etanol na superfície do eletrodo isso porque o teor de estanho na vizinhança dos sítios de platina não contribui para um processo de reação bifuncional não favorecendo o efeito doador de oxigenados na remoção de espécies adsorvidas na superfície da Pt para a formação de CO₂.

Comparando os voltamogramas cíclicos para a oxidação de EG sobre os catalisadores de PtSn/C com variação de temperatura pode-se observar nas figuras 14 que ao aumentar a temperatura o potencial de início da oxidação é deslocado para potenciais menos anódicos e há um aumento nos níveis de corrente. O aumento da corrente com a temperatura indica que o processo de oxidação de espécies adsorvidas na superfície do catalisador é dependente da temperatura. Herrero e colaboradores [63] mostraram que existe uma dependência da temperatura na oxidação do CO_{ads} na superfície da Pt em meio ácido. Puderam observar que o aumento da temperatura resulta numa redução do potencial da oxidação do CO_{ads}, assim como a redução do recobrimento da superfície. Estudos de FTIR *in situ* envolvendo a oxidação de etanol sobre Pt em meio alcalino a diferentes temperaturas [64], mostraram que a adsorção de etanol foi favorecida com o aumento da temperatura e que espécies ethoxi (Pt-CHOH-CH₃) eram os adsorbatos majoritários na superfície do catalisador. A oxidação dessas espécies adsorvidas com OH_{ad} gerava acetato como produto solúvel majoritário. Portanto, podemos inferir que o aumento da temperatura estaria favorecendo a formação de CO₂ e de ácidos carboxílicos durante a oxidação de EG em meio ácido.

A Figura 14. Mostra os cronoamperogramas obtidos durante a oxidação 0,1 mol L⁻¹ de etileno glicol em meio ácido para diferentes Eletrocatalisadores. Todos os experimentos foram realizados a um potencial fixo de 0,6 V *versus* RHE durante 900 segundos. Para todos os eletrocatalisadores estudados, os resultados mostram uma diminuição da corrente com o tempo. Logo após a aplicação do potencial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a outros processos que ocorre na superfície do eletrodo [65]. A tabela abaixo 4 mostra os valores de corrente estacionários ao fim de 600 s, para os catalisadores PtSn/C 10%, PtSn/C 21% e PtSn/C 25% polarizados em 0,6V vs RHE nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C.

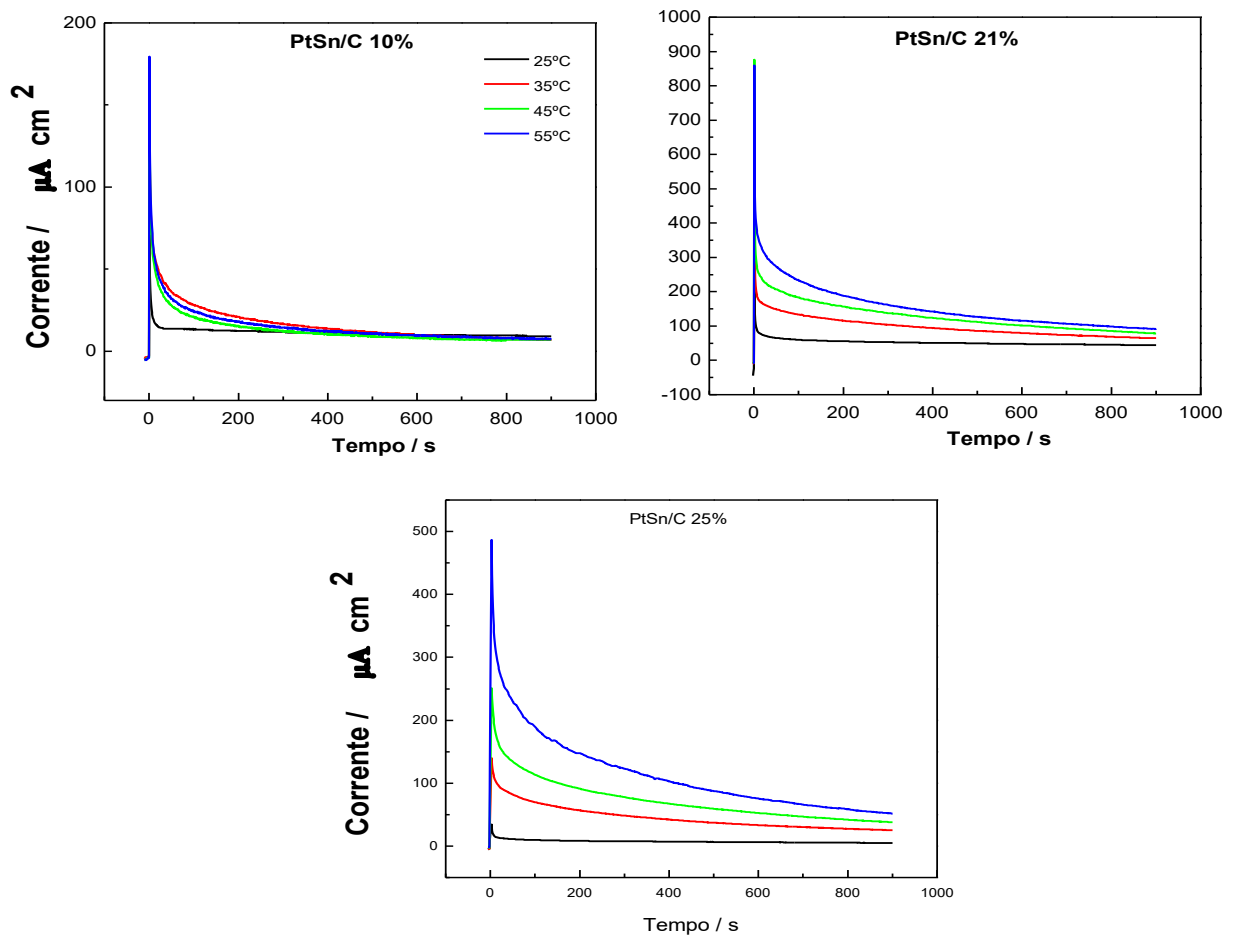


Figura 14. Curvas Cronoamperométricas das ligas de PtSn/C com variação de temperatura em HClO₄ 0,1 M + EG 0,1 M. E = 0,60 V.

Tabela 4. Valores de corrente estacionários ao fim de 600 s, para os catalisadores PtSn/C 10%, PtSn/C 21% e PtSn/C 25% polarizados em 0,6V vs RHE nos tempos de 25, 35, 45 e 55°C.

Eletrodo / T	25°C	35°C	45°C	55°C
PtSn/C 10%	$9,09 \times 10^{-6}$ A	$7,27 \times 10^{-6}$ A	$6,81 \times 10^{-6}$ A	$7,27 \times 10^{-6}$ A
PtSn/C 21%	$4,44 \times 10^{-5}$ A	$6,45 \times 10^{-5}$ A	$7,83 \times 10^{-5}$ A	$9,20 \times 10^{-5}$ A
PtSn/C 25%	$4,90 \times 10^{-6}$ A	$2,51 \times 10^{-5}$ A	$3,83 \times 10^{-5}$ A	$5,14 \times 10^{-5}$ A

É notadamente visível que os experimentos realizados a temperatura ambiente alcançaram o estado estacionário mais rapidamente quando comparadas a temperaturas mais altas. Em todas as situações o eletrodo de PtSn/C (21%) obteve os melhores resultados frente a oxidação de etileno glicol. Embora sua atividade catalítica tenha melhorado com o aumento de temperatura, o eletrodo PtSn/C (25%) obteve resultados inferiores ao de PtSn/C (21%) em todas as condições de temperatura abordadas.

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

Com o intuito de identificar e quantificar os produtos da oxidação do etileno glicol nos eletrodos de PtSn, foram realizadas medidas de cromatografia líquida de alta eficiência. Inicialmente, amostras contendo as substâncias que pudessem ser geradas durante a oxidação parcial do etileno glicol foram analisadas para observar o tempo de retenção de cada uma na coluna analítica. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

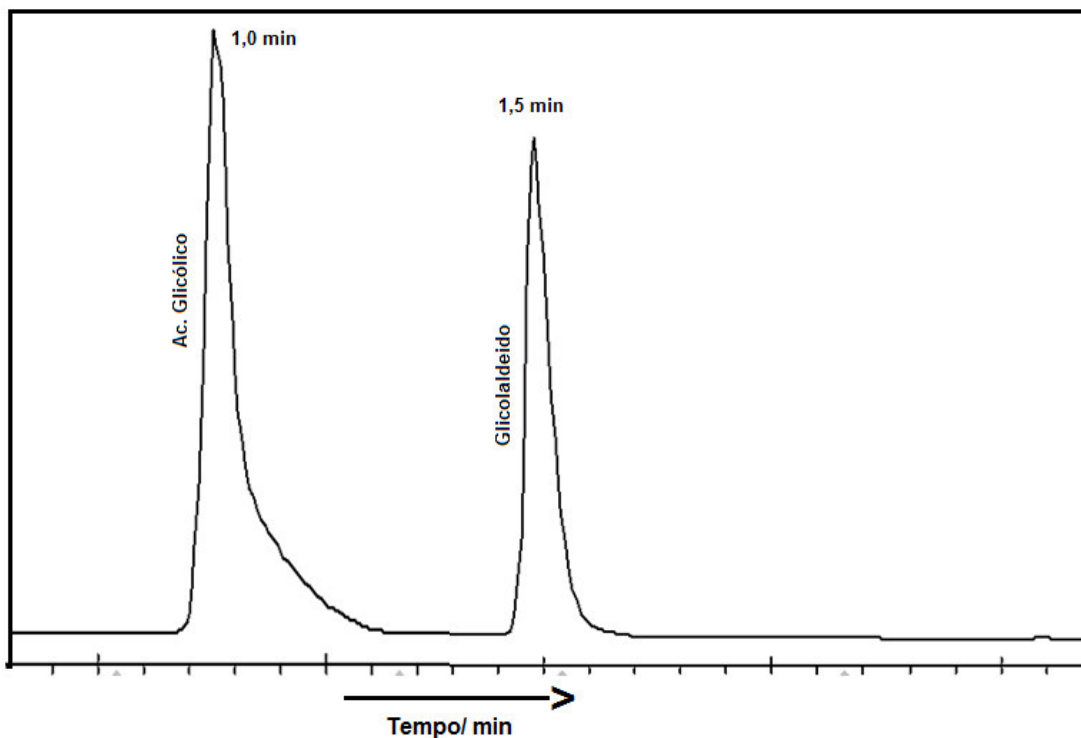


Figura 15. Cromatogramas obtidos para glicolaldeído e AC. glicólico. Detector: Lâmpada de diodo

Note-se que a primeira substância a ser detectada é o ácido glicólico (1,0 min) e depois o glicolaldeído (1,5 min).

Para a realização da quantificação dos produtos de oxidação do etileno glicol foram preparados dois catalisadores: Pt/C e PtSn/C (79:21). A célula utilizada foi descrita na parte experimental deste trabalho (Figura 3). Após adsorção do etileno glicol a um potencial de 0,05 V foi realizado um salto de potencial a 0,60 V por um período de 50 min.

Após a eletrólise uma alíquota foi coletada para a análise quantitativa dos produtos por cromatografia líquida. O resultado obtido para as quantidades de glicolaldeído em função da concentração de etileno glicol pode ser observado no gráfico da Figura 16.

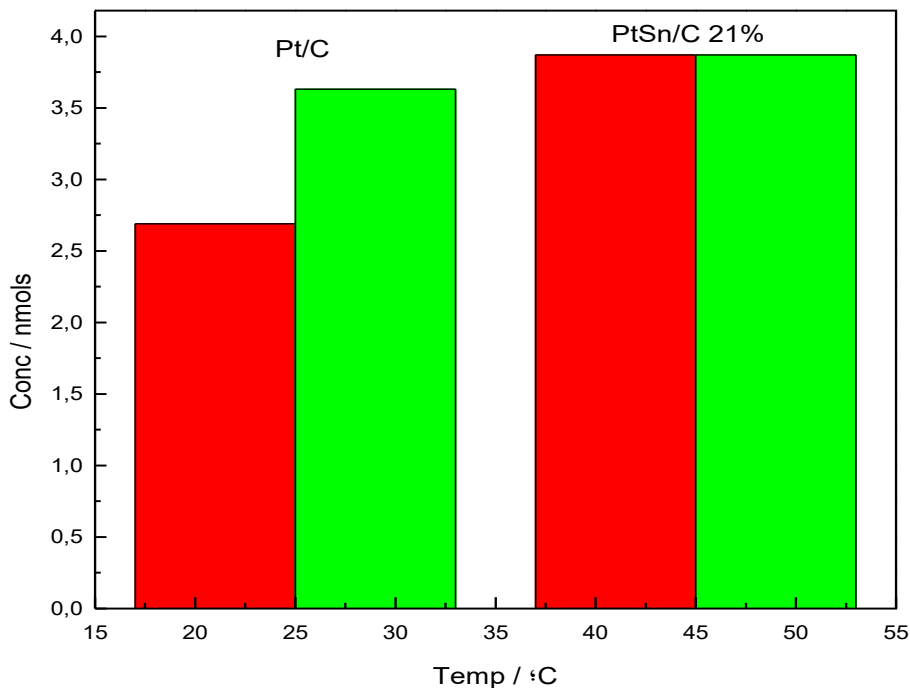


Figura 16. Quantidades em nmol normalizadas por cm^2 de área real de glicolaldeído após a eletrólise de 50 min para concentrações de 0,1 M de EG em 0,5 M HClO_4 sobre eletrodos de Pt/C e PtSn/C 21% $E = 0,60$ V. $T=25^\circ$ e 45°C . Erro < 5%.

Assim, nos eletrodos contendo Sn, as quantidades de glicolaldeído oscilam ao redor de 2,69 nmols a temperatura de 25°C para 3,87 nmols na temperatura de 45°C para o eletrodo contendo 21% em Sn, Já para os eletrodos de platina as quantidades de glicolaldeído oscilam ao redor de 3,63 nmols a temperatura de 25°C para 3,87 nmol na temperatura de 45°C . A quantidade de ácido glicólico não pode ser determinada, pois a sua concentração nos dois catalisadores são baixíssimas e não pode ser quantificados pela técnica de cromatografia. Trabalhos feitos por FTIR indicam que a quantidade de ácido glicólico formado em eletrodos de platina são baixíssimas [20]. As diferenças nas quantidades do ácido formado para os eletrodos de PtSn podem ser explicadas por um mecanismo promotor do Sn atuando como doador de oxigênio. O Sn tem a capacidade de dissociar a molécula de água em baixos potenciais formando espécies oxigenadas [67]; e

a formação de produtos como o CO_2 e os ácidos carboxílicos depende dessas espécies oxigenadas na superfície do eletrodo [68]. A rota mais provável para a formação do ácido seria pela adsorção do glicolaldeído e posterior oxidação pelas espécies oxigenadas formadas.

3.3. Provável esquema de reação

As informações coletadas ao longo deste trabalho para a eletrooxidação de etileno glicol nos eletrodos de Pt/C e PtSn/C fornecem dados para as seguintes vias de reação: (a) o primeiro caminho seria a adsorção e conseqüente dissociação da molécula de etileno glicol formando CO_{ad} e outras espécies adsorvidas contendo hidrogênio e, posteriormente, a oxidação dos adsorbatos a CO_2 ; b) a oxidação de etileno glicol a glicolaldeído, podendo esta espécie se adsorver e dissociar formando CO como principal intermediário que é posteriormente oxidado a CO_2 ; e c) o glicolaldeído formado pode sofrer uma oxidação parcial produzindo ácido glicólico.

As vias de reação propostas são resumidas no esquema reacional abaixo:

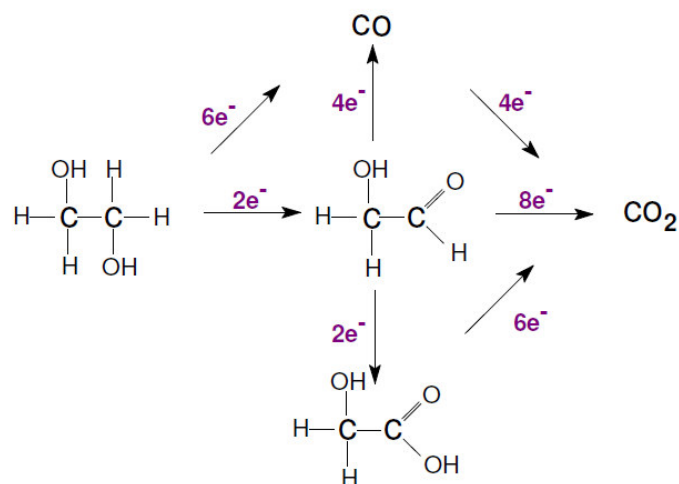


Figura 17. Esquema reacional com as vias de reação da oxidação do EG em eletrodos de Pt e PtSn

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados de DRX, permitiu concluir que houve a formação de liga Pt-Sn nos eletrocatalisadores sintetizados com Sn. Os resultados também sugerem que o aumento da atividade catalítica está associado ao menor tamanho dos cristalitos obtidos. É evidente que a diminuição do tamanho das nanopartículas, por si só, deve ocasionar um aumento na atividade catalítica, por um efeito de aumento da área superficial. No entanto, como as respostas catalíticas foram avaliadas com correntes normalizadas, os resultados indicam que, para a reação de oxidação de etileno glicol em meio ácido, a atividade catalítica intrínseca das nanopartículas de PtSn também aumenta com a diminuição do seu tamanho. Os eletrocatalisadores de PtSn/C apresentaram maiores valores de densidade de corrente comparativamente ao eletrodo contendo platina pura, indicando assim um melhor desempenho catalítico para a eletrooxidação de etileno glicol. O aumento da temperatura ocasionou um aumento na densidade de corrente e um deslocamento para potências menores da oxidação do etileno glicol tanto nos catalisadores de Pt como nos de PtSn. Por meio da voltametria cíclica e cronoamperometria pode-se perceber que o melhor eletrocatalisador para a eletrooxidação do etileno glicol é o de PtSn/C 21%.

BIBLIOGRAFIA:

1. SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**. v. 77, p. 17 – 49, 2002.
2. BORTHWICK, W. K. D. The European Union approach to fuel cell development. **Journal of Power Sources**. v. 86, p. 52 – 56, 2000.
3. HOTZA, D., DA COSTA, J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33, p. 4915 – 4935, 2008.
4. ZHOU, W.J., ZHOU, B., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SONG, S.Q., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVASRTZIDES, S., GOULAAND, M. e TSIAKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **J. Power Sources**. v.126, p. 16, 2004.
5. SONG, S., e TSIAKARAS P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Appl. Catal.** v. 63, p.187, 2006.
6. BRANDALISE, M., VERJULIO-SILVA, R.W.R., TUSI, M.M., CORREA, O.V., FARIAS, L.A., LINARDI, M., SPINACE, E.V., NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction, **Ionics (Kiel)**, v. 15 (6), p. 743-747, 2005
7. NETO, A. O., LINARDI, M., GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**. v. 28, p. 55 – 62, 2003.

8. TICIANELLI, E. A., CAMARA, G. A., SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**. v. 28, p. 664 – 669, 2005.
9. IWASITA, T., VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H. Methanol and CO oxidation. In: Eds. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, technology, applications**. Chichester, Wiley, v. 2, p. 603-624, 2003.
10. GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**. v. 23, p. 262 – 266, 2000
11. WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
12. PELED, E., LIVSHITS, V., DUVDEVANI, T., High-Power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) based on nanoporous próton-conducting membrane (NP-PCM), **Journal of Power Sources**, v. 106, p. 245-248, 2002.
13. LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., LEGER, J. M. Recent advances in the development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC), **Journal of Power Sources**, v.105, p. 283-296, 2002.
14. SPINACÉ, E. V., NETO A. O., FRANCO E. G., LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química nova*, Vol. 27, No. 4, 648-654, 2004
15. NEPEL, THAYANE CARPANEDO DE MORAIS. **Efeito da temperatura e da concentração de CO e CO₂ sobre a eletrocatalise da oxidação de hidrogênio em eletrodos a base de Pt e Mo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012

16. WONGYAO N., THERDTHIANWONG A., THERDTHIANWONG S. Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions. **Energy Conversion and Management**, v.52, p. 2676–2681, 2011
17. OGUMI, Z. MIYAZAKI, K. fuel cells – direct alcohol fuel cells | direct ethylene Glycol Fuel Cells. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, p. 412–419, 2009.
18. KELAIDOPOULOU, A; ABELIDOU, E.; PAPOUTSIS, A. ; POLYCHRONIADIS, E.K.; KOKKINIDIS, G. Electrooxidation of ethylene glycol on Pt-based catalysts dispersed in polyaniline. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.28, p. 1101-1106,1998.
19. NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; DA SILVA, R.W.R.V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 193-198, 2005.
20. LIMA, ROBERTO BATISTA DE. **Estudo da eletrooxidação de etileno glicol em ligas de Pt:Ru eletrodepositadas e em eletrodos de alta área superficial suportados em carbono**. 2003. 51 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003
21. CHRISTENSEN, P.A; HAMMET, A. The oxidation of ethylene glycol at platinum electrode in acid and base. An in situ FTIR study. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 260, p. 347-359, 1989.
22. DAILEY, A.; SHIN, J.; KORZENIEWSKI, C. Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1147-1152, 1998.
23. CHERSTIOUK, O. V., SAVINOVA, E.R., KOZHANOVA, L.A., PARMON, V. N. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on dispersed Pt: Determination of the reaction products. **Reaction Kinetics Catalysis Letters**, v. 69, p. 331-338, 2000.

24. SILVA, ADEILSON LUIS PEREIRA. **Eletroroxidação de etileno glicol sobre eletrodos Pt/C, Pt(RuO₂)/C e PtRu/C**. Dissertação (mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2007
25. Li, M., ZHOU, W. P., MARINKOVIC, N.S., SASAKI, K., ADZIC, R.R. Pt Monolayer on Au-Stabilized PdNi Core-Shell Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction. **Electrochim. Acta**. v. 104, p. 454– 460, 2013
26. KUMAR, S.M. S., HIDYATAI, N., HERRERO ,J, S., IRUSTA ,S., SCOTT, K. Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 5453-5465, 2011
27. HYUN, M., KIM, S., LEE, B., PECK, D., SHUL, Y., JUNG, D. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catal. Today**, v. 132, p.138, 2008.
28. ALMEIDA, T.S.; PALMA, L.M.; P.H. LEONELLO; C. MORAIS; K.B. KOKOH; A.R. DE ANDRADE. 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, 2012.
29. M. BRANDALISE; M. M. TUSI; RITA M. S. RODRIGUES; E. V. SPINACÉ; A. OLIVEIRA NETO. Preparation and Characterization of PtSn/C-Rare Earth Using an 58 Alcohol Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal Electrochemistry Science**, v.5, 2010, p.1879-1886.

30. CASTILLA, M. C., MARIN, C. F., HÓDAR, M. F. J., UTRILLA, R. J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. **Carbon**, v. 36, p. 145-151, 1998
31. CARMO, M. Preparação, caracterização e avaliação de carbono funcionalizado para aplicações em Células a Combustível do tipo PEM. **Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, 99 p, 2008.
32. CASTILLA, M. C., MARIN, C. F., MUEDEN, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. **Carbon**, v. 35, p. 1619-1626, 1997.
33. HUANG, T.; LIU, J.; LI, R.; CAI, W.; YU, A. A novel route for preparation of PtRuMe (Me = Fe, Co, Ni) and their catalytic performance for methanol electrooxidation. **Electrochem Commun**, v.11, p.643, 2009.
34. COLMATI, F., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 106–115, 2007.
35. ZAGAL, J. H.; AGUIRRE, M. J.; PARODE, C. G.; STURM, J. Electrocatalytic activity of vitamin B12 adsorbed on graphite electrode for the oxidation of cysteine and glutathione and the reduction of cystine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 374, p. 215-222, 1994.
36. YE, J. S.; LIU, X.; CUI, H. F.; ZHANG, W. D.; SHEU, F. S.; LIM, T. M. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 249–255, 2005.

37. GUHA, A.; LU, W.; ZAWODZINSKI Jr., T. A.; SCHIRALDI, D. A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. **Carbon**, v. 45, p. 1506–1517, 2007.
38. JERKIEWICZ, G.; VATANKHAH, G.; LESSARD, J; SORIAGA, M.P., PARK, Y.- S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartzcrystal nanobalance, Auger electron spectroscopy measurements, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1451-1459, 2004.
39. PAGANIN, V. A., Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo nafion® como eletrólito, **Tese de Doutorado, IQSC/USP**, São Carlos-SP, 1997.
40. TICIANELLI, E. A., DEROUIN, C. R., SRINIVASAN, S., Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 251, p. 275-295, 1988.
41. KUMAR, S.M. S.; HERRERO, J, S.; IRUSTA, S.; SCOTT, K. J. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. **Electroanalytical Chemi.** v. 647, p. 211–221. 2010
42. DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. ; VIELSTCH, W. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 85-91, 2003.
43. IWASITA, T., A , Fuel Cells: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.13, p. 401-409, 2002.

44. SANTOS, V. P., TREMILOSE-FILHO, G., Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100), e Pt(110), **Química Nova**, v. 24, p. 856-863, 2001
45. WIELAND, B., LANCASTER, J. P., HOAGLUND, C. S., HOLOTA, P., TORNUST, W. J., Electrochemical and infrared spectroscopic quantitative determination of the platinum-catalyzed ethylene glycol oxidation mechanism at CO adsorption potentials, **Langmuir**, v. 12, p. 2594-2601, 1996.
46. CAMARA, G A ; IWASITA, T. . Parallel Pathways of ethanol Oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315-321, 2005.
47. DELPEUCH, A. B., MAILLARD, F., CHATENET, M., SOUDANT, P., CREMERS, C. Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and *in situ* FTIR study, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 672–680, 2016.
48. NETO, A. O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, p. 55 – 62, 2003.
49. MAYRHOFER, K. J. J.; BLIZANAC, B. B.; ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V. R.; ROSS, P. N.; MARKOVIC N. M. The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis. **J. Phys. Chem**, v. 109, p. 14433 – 14440, 2005.

50. CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; An in Situ FTIR Study of Ethanol Oxidation at Polycrystalline Platinum in 0.1 M KOH at 25 and 50 degrees C . **Journal of Physical Chemistry C** Volume: 118 Edição: 51 Páginas: 29760-29769
51. 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. **Acta Electrochim.**, v. 52 p. 6997–7006, 2007.
52. KOPER, M. T. M.; LUKKIEN, J. J.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A. lattice gas model for CO electronoxidation on Pt-Ru bimetallic surfaces. **J. Phys. Chem**, v. 103, p. 5522 – 5529, 1999.
53. VIGIER, F; COUTANCEAU, C; HAHN, F; et al. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies **Journal of Electroanalytical Chemistry** Volume: 563 Edição: 1 Páginas: 81-89
54. MAGALHÃES, MONAH M. ; COLMATI, FLAVIO . Carbon-Supported PtSnCu, PtCu and PtSn Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Acid Media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1317-1325, 2014.
55. WATME, R.M., CORTRIGHT, R. D., MARVIRIKAKIS, M., NORSKOV, J. K., DUMESIC, J. A. Density Functional Theory Studies of the Adsorption of Ethylene and Oxygen on Pt(111) and Pt₃Sn(111). **J. Chem. Phys.** v.114 p. 4663. 2001
56. SHUBINA, T. E., KOPER, M. T. M. Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochim Acta.** v. 47, p. 3621. 2002

57. ROSS, P.N. Trends in the bonding of CO to the surfaces of Pt₃M alloys (M=Ti, Co, and Sn) **J. Vac. Sci. Technol. A**, v.10, p. 2546. 1992
58. HANER, A., ROSS, P.N., BARDI, U., TREI, A. Surface composition of Pt-Sn alloys by chemical titration with carbon monoxide. **J. Vac. Sci. Techol A**. v. 10, p. 2718. 1992.
59. DAVIES, JC; HAYDEN, BE; PEGG, DJ; et al. The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111) **Surface Science** Volume: 496 Edição: 1-2 Páginas: 110-120.
60. STAMENKOVIC, VR; ARENZ, M; LUCAS, CA; et al Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: Adsorption of anions and oxidation of CO on Pt₃ Sn(111). **Journal Of The American Chemical Society** V. 125 p. 2736-2745
61. FAN, Y.J., ZHOU, Z. Y., ZHEN, C. H., FAN, C. J., SUN, S. G., Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(100) electrode surface in sulfuric acid solutions, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4659-4666, 2004
62. PURGATO, F.L.S.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A.R.; LÉGER, J.M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K.B. Direct ethanol fuel cell: electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts, **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 95 – 99, 2012.
63. HERRERO, E.; ÁLVAREZ, B.; FELIU, J. M.; BLAIS, B.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. Temperature dependence of the CO_{ads} oxidation process on Pt (111), Pt (100) and Pt (110) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, p. 139–149, 2004.

64. 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, 2015
65. CAMARA, G.A. e IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, 2005, p. 315-321.
66. PURNENDU, K.; DASGUPTA, GENFA ZHANG, SHAWN SCHULZE, JOHN N. MARX. Measurement of Carbonyl Compounds as the 2,4-Dinitrophenylhydrazonate Anion. **Reaction Mechanism and an Automated Measurement System. Anal. Chem**, v.66, p. 1965-1970, 1994
67. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.
68. CAMARA, G.A.; DE LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation: The influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.

