

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

**ZIEL DOS SANTOS CARDOSO**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DO  
ETANOL OBTIDO DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU PARA USO EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

**SÃO LUÍS**

**2017**

**ZIEL DOS SANTOS CARDOSO**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DO  
ETANOL OBTIDO DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU PARA USO EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

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

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

Co-orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isaíde de Araújo Rodrigues

**SÃO LUÍS**

**2017**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Cardoso, Ziel dos Santos.

Avaliação das características químicas e eletroquímicas do etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu para uso em células a combustível / Ziel dos Santos Cardoso. - 2017.  
66 f.

Coorientador(a): Rodrigues Isaíde de Araújo.

Orientador(a): Adeilton Pereira Maciel.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

1. Babaçu. 2. Eletrocatalisadores. 3. Oxidação de etanol. I. Isaíde de Araújo, Rodrigues. II. Maciel, Adeilton Pereira. III. Título.

Título: “Avaliação das características químicas e eletroquímicas do etanol obtido do mesocarpo do coco babaçu para uso em célula a combustível”.

**Ziel dos Santos Cardoso**

**Aprovado em 25 de Julho de 2017.**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador)**

---

**Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury (IFMA)**

---

**Profª Drª Rita de Cássia Silva Luz (UFMA)**

“ Violência é intrínseca ao confronto. Violência vem de medo, medo vem de incompreensão, incompreensão vem de ignorância...combatemos a ignorância com a educação”

Leah Wells (Uma jovem professora)

Washington DC, 2000

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por tudo ele tem me proporcionado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel, a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isaíde Araujo Rodrigues e ao Prof. Dr. José Roberto Rodrigues por toda a ajuda e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Maria de Fátima e Zaquel Cardoso. Aos meus irmãos, que não são poucos, Fabiana, Flávia, Ezequias, Loys Lenne e Luís Davi por todo o apoio, carinho e incentivo, necessários para o andamento deste trabalho.

Com todo carinho, a minha namorada Shuanne Castro por fazer meus dias mais felizes.

Agradeço a todos os meus colegas do Núcleo de Combustível, Catálise e Ambiental (NCCA) pela contribuição e carinho, em especial a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cáritas Mendonça, pelo seu suporte durante a pesquisa.

Aos meus colegas do Grupo de Eletroquímica da UFMA (Gelq) pelo incentivo e contribuição, em especial, Willian, Paulina e Wemerson por estarem sempre por perto, dispostos a me ajudar. Também agradeço ao Wallace pela ajuda e companhia durante cada etapa da minha pesquisa.

Ao amigo Wanderson, por sua grande contribuição e paciência, essenciais para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de turma de mestrado, em especial Augusto César e Marta que têm me acompanhado desde o primeiro dia na Universidade, dando sempre muita força nos estudos e incentivo a nunca desistir.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão (FAPEMA).

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1 O coco babaçu e o etanol.....	17
1.2 Células a combustível e oxidação de etanol.....	19
1.3 Corrosão de superfícies metálicas.....	22
1.4 Eletrocatalisadores utilizados na oxidação de etanol.....	23
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
2.1 Objetivo geral.....	26
2.2 Objetivos específicos.....	26
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
3.1 Limpeza do material e preparo das soluções.....	27
3.2 Amostras de mesocarpo de babaçu.....	27
3.3 Obtenção e caracterização do etanol de mesocarpo de babaçu.....	27
3.4 Tratamento do carbono Vulcan XC – 72R.....	29
3.5 Síntese dos eletrocatalisadores.....	29
3.6 Suspensões catalíticas e célula eletroquímica.....	30
3.7 Métodos de caracterização físico-química.....	31
3.7.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i> .....	31
3.7.2 <i>Difração de Raios X – DRX</i> .....	31
3.8 Métodos de caracterização físico-química e eletroquímica.....	32
3.8.1 <i>Stripping de CO</i> .....	32
3.8.2 <i>Voltametria Cíclica e Cronoamperometria</i> .....	33
3.8.3 <i>Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS)</i> .....	33
3.9 Ensaio de oxidação de superfícies metálicas.....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
4.1 Caracterizações do etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu.....	36
4.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores sintetizados.....	39
4.2.1 <i>Difração de Raios X</i> .....	39
4.2.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	40
4.2.3 <i>Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i> .....	42
4.3 Caracterizações eletroquímicas dos eletrocatalisadores sintetizados.....	42
4.3.1 <i>Determinação das áreas ativas dos eletrocatalisadores por meio de Stripping de CO</i> .....	42
4.3.2 <i>Comportamento voltamétrico do carbono vulcan antes e após o tratamento ácido</i> ..	44
4.3.3 <i>Comportamento voltamétrico dos diferentes eletrocatalisadores sobre o carbono vulcan na ausência e presença de álcool</i> .....	46

4.3.4 Cronoamperometria.....	50
4.4 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line DEMS para o Etanol de mesocarpo de coco babaçu .....	52
4.4.1 Stripping de CO.....	52
4.4.2 Reação de oxidação de etanol – ROE.....	54
4.5 Ensaios de corrosão de superfícies metálicas em meio de etanol.....	58
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**AFC** = Célula a Combustível Alcalina

**PEMFC** = Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons

**PAFC** = Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

**MCFC** = Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos

**SOFC** = Célula a Combustível de Óxidos Sólidos

**DEFC** = Célula a Combustível de Etanol Direto

**ERH** = Eletrodo Reversível de Hidrogênio

**DEMS** = Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line

**EDX** = Energia Dispersiva de Raios X

**MEV** = Microscopia Eletrônica de Varredura

**DRX** = Difração de Raios X

**TEM** = Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MEV-FEG** = Microscopia de Varredura de Alta Resolução por Emissão de Campo

**FTIR** = Infravermelho com Transformada de Fourier

**VC** = Voltametria Cíclica

**CLAE-DIR** = Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Índice de Refração

**m/z** = massa/carga

**MO** = Microscopia Óptica

**cfc** = estrutura cúbica de face centrada

**CO<sub>ads</sub>** = Monóxido de carbono adsorvido

**AAE** = Área Ativa dos Eletrodos

**HQ - Q** = Hidroquinona-quinona

**ROE** = Reação de Oxidação de Etanol

**$I_f$**  = Corrente faradaica

**$I_{m/z}$**  = Corrente iônica

**$Aq_{CO_2}$**  = Eficiência de corrente de  $CO_2$

**Et-C** = Etanol Comercial

**Et-B** = Etanol de Babaçu

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> A) Palmeira do Babaçu e B) Composição percentual dos constituintes do fruto do Babaçu .....	17
<b>Figura 2.</b> Esquema do funcionamento de uma Célula a Combustível do tipo PEMFC .....	20
<b>Figura 3.</b> Esquema simplificado das possíveis vias da oxidação do etanol .....	21
<b>Figura 4.</b> Fluxograma do processo de obtenção de etanol a partir do mesocarpo de coco de Babaçu.....	28
<b>Figura 5.</b> Etapa de hidrólise do mesocarpo de coco de babaçu .....	28
<b>Figura 6.</b> Etapa de fermentação para a obtenção de etanol, realizada em estufa com temperatura controlada .....	28
<b>Figura 7.</b> Sistema de refluxo utilizado para a síntese dos eletrocatalisadores.....	30
<b>Figura 8.</b> Lavagem dos eletrocatalisadores através de filtração a vácuo.....	30
<b>Figura 9.</b> Ilustração do procedimento de modificação da superfície do eletrodo de trabalho. ....	31
<b>Figura 10.</b> Representação da célula eletroquímica utilizado durante os experimentos .....	33
<b>Figura 11.</b> Representação da célula eletroquímica utilizada no estudo de DEMS, a) eletrodo de trabalho, b) eletrodo de referência, c) contra-eletrodo, d) entrada de gás, e) controlador de temperatura.....	34
<b>Figura 12.</b> Representação do sistema utilizado para os ensaios de corrosão de superfície metálica .....	35
<b>Figura 13.</b> Espectros de infravermelho do etanol comercial (vermelho) e etanol de coco babaçu (preto). ....	37
<b>Figura 14.</b> Cromatogramas do etanol comercial (cor de rosa) e etanol de coco babaçu (preto). ....	38

**Figura 15.** Difratoogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C .....39

**Figura 16.** Microscopias eletrônicas de varredura para os eletrocatalisadores A) Pt/C 20%; B) Pt80Rh20/C e C) Pt80Ru20/C, respectivamente, depositados sobre carbono vulcan .....41

**Figura 17.** Voltametria cíclica para a determinação das áreas ativas dos eletrocatalisadores estudados A) Pt/C; B) Pt80Rh20/C e C) Pt80Ru20/C, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado por CO e  $\text{N}_2$  durante 5 e 10 minutos, respectivamente. ....43

**Figura 18.** (A) Voltametria cíclica do carbono Vulcan antes e após funcionalização com  $\text{HNO}_3$   $5 \text{ mol.L}^{-1}$  em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ,  $10 \text{ mVs}^{-1}$  e purgado com  $\text{N}_2$  .....45

**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ , na ausência de etanol .....46

**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C A) etanol comercial B) etanol de mesocarpo de coco babaçu .....47

**Figura 21.** Curvas de densidade de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de A) etanol comercial e B) etanol de mesocarpo de coco de babaçu,  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$  sobre os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C, em  $0,6 \text{ V}$  vs. ERH, purgado com  $\text{N}_2$  .....50

**Figura 22.** Correntes faradaicas do Stripping de CO para os eletrocatalisadores sintetizados em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$  e correntes iônicas para os sinais de  $\text{CO}_2^{2+}$  ( $m/z = 22$ ), C) e  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$ ). .....53

**Figura 23.** A) Correntes faradaicas e sinais de massas registrados para a formação de  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 22 \text{ CO}_2^{2+}$  e  $m/z = 44 \text{ CO}_2^+$ ) e acetaldeído ( $m/z = 29 \text{ CHO}^+$  e  $m/z = 44 \text{ CH}_3\text{CHO}^+$ ) para a oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu na concentração de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  para os diferentes eletrocatalisadores. ....55

**Figura 24.** Sistema usado para a avaliação do processo de oxidação de aço carbono 1020 em meio a etanol comercial (Et-C) e etanol de mesocarpo de coco de babaçu (Et-B) na concentração de  $1,0 \text{ molL}^{-1}$ . A) 1 dia, B) 30 dias e C) 180 dias de imersão do aço carbono em meio alcoólico. ....58

**Figura 25.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica de aço carbono submetido a ensaios de oxidação em meio de etanol comercial e etanol de mesocarpo de coco babaçu .....59

**Figura 26.** Taxa de perda de massa de aço carbono em meio etanol comercial e em meio etanol de mesocarpo de coco babaçu.....60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Tipos de Células a Combustível .....	19
<b>Tabela 2.</b> Reagentes utilizados .....	27
<b>Tabela 3.</b> Parâmetro de rede e tamanho do cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C .....	40
<b>Tabela 4.</b> Composições experimentais dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C determinadas por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) .....	42
<b>Tabela 5.</b> Carga necessária para a oxidação de uma monocamada de CO ( <i>mC</i> ) e áreas ativas dos eletrocatalisadores (cm <sup>2</sup> ) determinadas por Stripping de CO .....	44
<b>Tabela 6.</b> Potencial inicial de oxidação e potencial onde há densidade de corrente elétrica em potencial 0,6 V para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C em meio etanol comercial e etanol de babaçu a 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol.L <sup>-1</sup> .....	48
<b>Tabela 7.</b> Valores de $K_{22}^*$ para os diferentes eletrocatalisadores .....	54
<b>Tabela 8.</b> Taxa de eficiência de corrente de CO <sub>2</sub> ( $Aq_{CO_2}$ ) durante a eletro-oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu na concentração de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> para os diferentes eletrocatalisadores sintetizados .....	57

## RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o potencial do etanol obtido a partir do mesocarpo de coco de babaçu para o uso em células a combustível. Assim, foram estudadas a reação de eletro-oxidação de etanol de Babaçu aplicando eletrocatalisadores de Pt, PtRh e PtRu suportados em carbon Vulcan e a atividade corrosiva deste álcool empregando aço carbon 1020 como corpo de prova. O etanol de mesocarpo de coco de Babaçu foi produzido através dos processos de hidrólise e fermentação, respectivamente. Os eletrocatalisadores foram sintetizados usando o método de redução por álcool. O etanol produzido foi caracterizado usando Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Índice de Refração (CLAE-DIR). Os eletrocatalisadores foram caracterizados usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios X (DRX), Voltametria Cíclica, Cronoamperometria, Stripping de CO e Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS). As placas de aço carbon 1020 foram imersas em meio de etanol e avaliadas periodicamente usando balança analítica, MEV e Microscopia Óptica (MO). Os resultados revelaram que o etanol de babaçu possui o mesmo perfil que o etanol comercial obtido da cana de açúcar. O eletrocatalisador PtRu/C apresentou maior área ativa e maior atividade catalítica comparado aos outros materiais estudados. A eficiência de corrente para produção de  $CO_2$  foi menor que 1% para todos os eletrocatalisadores estudados, revelando que a oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu produz menos poluentes que o etanol comercial. O estudo de corrosão de superfície metálica mostrou que a ação corrosiva do etanol de mesocarpo de coco de babaçu é semelhante à do etanol de cana de açúcar, apresentando taxas de corrosão aproximadas.

**Palavras-chave:** babaçu, oxidação de etanol, eletrocatalisadores.

## ABSTRACT

This work intends to evaluate the potential use of ethanol from coconut mesocarp babassu in fuel cells. Babassu ethanol was obtained through the hydrolysis and fermentation processes, respectively. Pt, PtRh and PtRu electrodes were prepared on carbon Vulcan XC-72R by reduction method and applied as electrocatalysts on the ethanol oxidation reaction. Samples of carbon steel 1020 were used in essay of oxidation metal surfaces in ethanol medium. The ethanol obtained from mesocarp of babassu coconut was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and High Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detector (HPLC-RID). X-Ray Spectroscopy by Energy Dispersion (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Stripping CO, Cyclic Voltammetry, Chonoamperometry, Differential Electrochemical Mass Spectrometry on-line (DEMS) were used to characterize the synthesized electrocatalysts. The carbon 1020 steel plates were immersed in ethanol medium and evaluated periodically using analytical balance, SEM and Optical Microscopy (OM). The results showed that babassu ethanol has the same profile as the commercial ethanol obtained from sugarcane. The PtRu/C electrocatalyst presented higher active area and higher catalytic activity compared to the other materials studied. The current efficiency for  $CO_2$  production was less than 1% for all studied electrocatalysts, showing that the oxidation of babassu ethanol produces less pollutants than commercial ethanol. The study of metallic surface corrosion showed that the corrosive action of babassu ethanol is similar to that of sugarcane ethanol, with approximate corrosion rates.

**Keywords:** babassu, ethanol oxidation, electrocatalysis.



## 1. INTRODUÇÃO

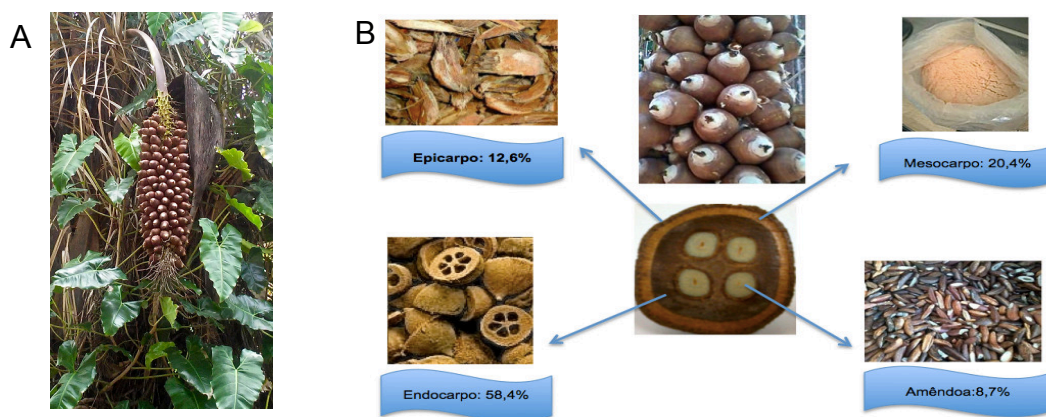
### 1.1 O coco babaçu e o etanol

A exploração de combustíveis fósseis tem gerado grandes impactos negativos ao meio ambiente. Derramamento de combustíveis em rios, mares e oceanos são comuns, o que coloca a vida de diversas espécies de animais em perigo, assim como, a queima de combustíveis, que libera  $CO_2$  para a atmosfera, um dos principais poluentes do ar e responsável pelo aquecimento global vivenciado nas últimas décadas (Bozba; Erkey, 2012; Prado, 2003; Rizo et al., 2017).

Como resultado das problemáticas em torno do petróleo, pesquisadores têm buscado o desenvolvimento de tecnologias para a geração de energia, proveniente de reservas naturais renováveis, para produção de energia de forma mais limpa (Bozba; Erkey, 2012; Prado, 2003; Rizo et al., 2017).

Diante deste cenário, o etanol surgiu como uma fonte alternativa de combustível. Para fins comerciais, o Brasil só produz etanol de cana de açúcar. No entanto, o etanol pode ser proveniente de diversas fontes naturais e renováveis, sendo este obtido através do processo de fermentação de diversas matérias primas como por exemplo: cana de açúcar, milho, beterraba e cevada (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2016).

**Figura 1.** A) Palmeira do Babaçu e B) Composição percentual dos constituintes do fruto do Babaçu.



Nas regiões Norte e Nordeste do Brasil há uma grande predominância de diversos tipos de palmeiras, dentre estas, destaca-se a palmeira do babaçu (*Orbignya sp*) mostrada na Figura 1, cujo fruto apresenta um mesocarpo com alta porcentagem de amido que pode ser usado como biomassa para a produção do etanol (Maciel, 2016; Cinelli et al., 2014; Cinelli et al., 2015; Torres, 2014).

A palmeira do babaçu possui grande valor econômico, podendo ser aproveitado de forma quase que integral, sendo empregado no setor alimentício, artesanal e energético (Maciel, 2016). O fruto da palmeira babaçu possui grande potencial econômico, do qual pode ser obtido grande variedade de produtos, tais como: carvão, azeite, glicerina, etanol, etc (Maciel, 2016). A obtenção de etanol a partir do mesocarpo do coco babaçu surge como uma alternativa ao álcool P.A comercializado pelas grandes Indústrias.

O etanol é um combustível proveniente de fontes naturais renováveis, apontando como uma das principais alternativas para substituir a gasolina, pois é menos poluente e pode ser obtido em larga escala a partir de fontes renováveis de matéria prima (Zheng et al., 2012).

O amido é uma fonte limpa de carbono, amplamente utilizado como matéria prima para a obtenção de etanol. Este, por sua vez é produzido a partir de açúcares através do processo de fermentação, realizado por microorganismos como *Saccharomyces cerevisiae*.(Chen et al., 2008; Sanchez; Cardona, 2008)

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* normalmente é utilizada para a produção de etanol em larga escala, entretanto, este microorganismo não é capaz de degradar a molécula de amido em açúcares. Assim, para que o amido seja utilizado como fonte de matéria prima para a produção de etanol, este necessita de passar por processo de hidrólise para que os açúcares sejam liberados (Zanin et al., 2000).

Para o processo de hidrólise do amido são necessários água, agentes químicos ou enzimáticos capazes de romper as ligações glicosídicas (Zanin et al., 2000). Para a produção de etanol a partir de amido, este passa pelos etapas de gelatinização do amido por cozimento, liquefação e sacarificação enzimáticas que levam a formação de açúcares e fermentação da glicose em etanol (Robertson et.

al., 2005; Tester et al., 2006).

## 1.2 Células a combustível e oxidação de etanol

Dentre os diversos alcoóis estudados para o uso direto em células a combustível, o etanol é o que mais se destaca, principalmente devido a sua alta densidade energética, baixa toxicidade e a possibilidade de ser produzido em larga escala através de fermentação de biomassa, o que oferece sustentabilidade ambiental e econômica (Ribeiro et al., 2007; Maksic et al., 2016). Na Tabela 1, temos os diferentes tipos de células a combustível, classificadas conforme o eletrólito utilizado (Wendt et al., 2000).

**Tabela 1.** Tipos de Células a Combustível (Wendt et al., 2000)

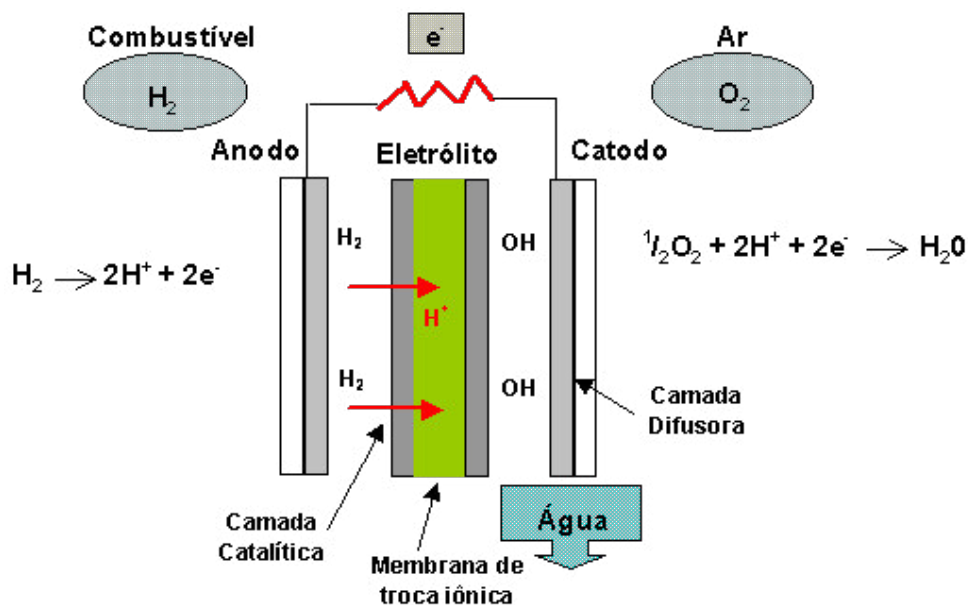
Tipo (Espécie eletrolítica)	Faixa de temperatura °C	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
<b>Alcalina/AFC</b> (OH <sup>-</sup> )	60 - 0	✓ Alta eficiência	✓ Sensível a CO <sub>2</sub> ✓ Gases ultra puros	✓ Espaçonaves ✓ Aplicações militares
<b>Membrana/PEMFC</b> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80 - 90	✓ Alta densidade de corrente ✓ Flexível	✓ Custo da membrana ✓ Contaminação do catalisador com CO	✓ Veículos automotores ✓ Espaçonaves
<b>Ácida/PAFC</b> (H <sup>+</sup> )	160 - 200	✓ Mais tecnológica	✓ Sensibilidade a CO <sub>2</sub> ✓ Controle da porosidade do eletrodo	✓ Unidades estacionárias de ✓ Cogeração de eletricidade/calor
<b>Carbonatos fundido/MCFC</b> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 - 700	✓ Tolerante a CO/CO <sub>2</sub>	✓ Problemas de materiais ✓ Interface trifásica	✓ Unidades estacionárias de ✓ Cogeração de eletricidade/calor
<b>Cerâmicas/SOFC</b> (O <sup>2-</sup> )	800 - 900	✓ Alta eficiência	✓ Problema de materiais ✓ Expansão térmica	✓ Unidades estacionárias de ✓ Cogeração de eletricidade/calor

**AFC** = Célula a Combustível Alcalina; **PEMFC** = Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons; **PAFC** = Célula a Combustível de Ácido Fosfórico; **MCFC** = Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos; **SOFC** = Célula a Combustível de Óxidos Sólidos

A Figura 2, mostra um esquema simplificado do funcionamento de uma Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC), onde o hidrogênio é oxidado no anodo, levando a formação de prótons que migram em direção ao catodo. No eletrodo positivo ocorre a redução do oxigênio, gerando água

e calor. No circuito externo acontece a formação de trabalho elétrico (Wendt et al., 2000).

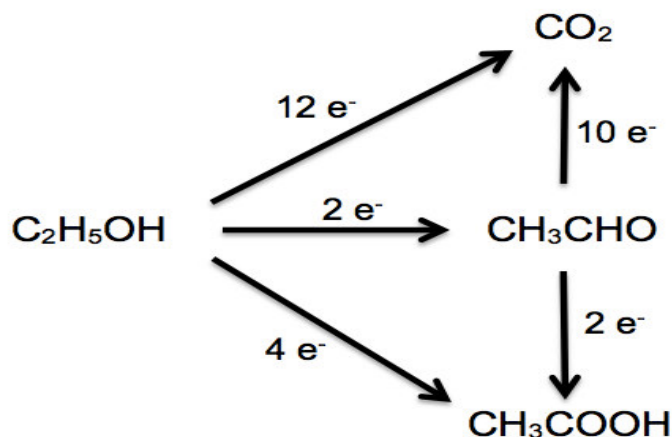
**Figura 2.** Esquema do funcionamento de uma Célula a Combustível do tipo PEMFC (Wendt et al., 2000).



Apesar da facilidade no funcionamento de PEMFC, o hidrogênio apresenta alguns contratempos durante seu uso como combustível, pois este é altamente inflamável, o que pode causar explosões devido sua dificuldade de armazenamento (Wendt et al., 2000).

Por sua vez, o álcool usado em Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC) é oxidado a  $CO_2$  no ânodo, ou seja, as células a combustível convertem energia química proveniente de um combustível em energia elétrica (Camara; Iwasita, 2005). A reação de oxidação completa do etanol envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol, conduzindo a muitos intermediários adsorvidos e subprodutos durante o processo de oxidação como mostra a Figura 3 (Camara; Iwasita, 2005; Neto et al., 2006).

**Figura 3.** Esquema simplificado das possíveis vias da oxidação do etanol (Camara; Iwasita, 2005).



A oxidação do etanol ocorre a potenciais baixos, com espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho que levam a formação de acetaldeído e ácido acético como produtos principais (Ribeiro et al., 2007; Maksic et al., 2016).

Neste contexto, apesar de todas as propriedades atrativas que o etanol apresenta, encontrar um catalisador que permita sua completa oxidação para produzir 12 elétrons por molécula de etanol ainda é um grande desafio (Ribeiro et al., 2007).

A cinética de oxidação eletroquímica do etanol é lenta (Maksic et al., 2016), por isso, estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de catalisadores para a eletro-oxidação deste álcool (Maksic et al., 2016), sendo os catalisadores a base de platina os mais extensamente estudados para a oxidação de álcoois (Maksic et al., 2016; Lima; Gonzalez, 2008; Granja et al., 2015). A platina é um metal nobre que possui elevada atividade catalítica, entretanto, não é capaz de oxidar a molécula de monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em baixos potenciais, havendo a necessidade do emprego de um segundo metal junto a platina, favorecendo assim a oxidação de CO à CO<sub>2</sub> em potenciais mais baixos (Maksic et al., 2016; Lima; Gonzalez, 2008).

Metais como ródio e rutênio são exemplos de metais que são geralmente empregados junto a platina na produção de eletrocatalisadores. O uso de tais metais

favorece a adsorção de espécies oxigenadas pela a ativação das moléculas de água, o que leva a oxidação de CO à CO<sub>2</sub> em baixos potenciais, através do mecanismo bifuncional ou do efeito eletrônico (Zhow et al., 2005; Vigier et al., 2004; Greeley et al., 2002; Zhang et al., 2005). No mecanismo bifuncional, um segundo metal fornece a platina espécies contendo oxigênio, que oxidam a molécula de CO à CO<sub>2</sub> e libera a superfície catalítica da platina para uma nova adsorção (Zhow et al., 2005; Vigier et al., 2004). No efeito eletrônico, o metal adicionado à platina modifica a estrutura eletrônica da platina levando a uma diminuição da força de ligação da molécula de CO a superfície do eletrocatalisador (Greeley et al., 2002; Zhang et al., 2005).

### **1.3 Corrosão de superfícies metálicas**

Outro tema discutido neste trabalho é a ação corrosiva do etanol quando em contato com superfícies metálicas durante um certo período. Neste sentido, estudos sobre a corrosão de superfícies metálicas em meio de etanol têm sido realizadas há mais de 30 anos (Gentil, 2007). Entretanto, a aplicação de técnicas eletroquímicas em análises de corrosão é muito prejudicada devido a baixa condutividade do etanol (Dos Santos, 2010).

A corrosão é um processo espontâneo e caracterizado, normalmente, pela deterioração de um material metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ao qual o metal está inserido, podendo sofrer ou não influência de esforços mecânicos (Gentil, 2007; Brett; Brett, 1996).

A corrosão é um problema comum, que pode atingir diversas atividades e setores, como por exemplo as indústrias químicas, petrolífera, a construção civil, os diversos meios de transportes e telecomunicações, monumentos e esculturas históricas, dentre outros, ocasionando danos e grandes perdas econômicas (Gentil, 2007).

Os processos de corrosão ocorrem na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo, portanto a superfície dos materiais metálicos é a região que sofre maiores danos com ataques corrosivos (Gentil, 2007). Uma maneira de classificar os tipos de corrosão é conforme a morfologia da corrosão sofrida pelos materiais

metálicos: o processo de corrosão uniforme ocorre em toda a extensão da superfície metálica; a corrosão por placas ocorre de forma localizada, ou seja, em determinadas regiões da superfície metálica; a corrosão alveolar é aquela que produz sulcos poucos profundos; já a corrosão por pites ocorre em pequenas áreas da superfície metálica, originando profundas depressões (Gentil, 2007; Brett; Brett, 1996).

O fenômeno de corrosão é bastante influenciado pelo meio no qual está inserido o material metálico (Gentil, 2007; Brett; Brett, 1996). Como o etanol, assim como todos os solventes orgânicos são compostos por ligações covalentes, logo não são considerados compostos eletrolíticos, portanto, os processos de corrosão causado por tais compostos estão mais relacionados aos prováveis contaminantes do álcool, o que torna o meio corrosivo a determinados metais. Dentre as impurezas contidas no etanol, a água é a maior responsável pelos processos de corrosão, além da presença em menor quantidade de ácido acético, aldeídos, íons metálicos e não metálicos (Gentil, 2007).

#### **1.4 Eletrocatalisadores utilizados na oxidação de etanol**

NETO et al., 2006 investigaram a atividade catalítica de eletrocatalisadores de PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C, sintetizados pelo método de redução por álcool, caracterizados por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Voltametria Cíclica. Na reação de oxidação de etanol os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C mostraram maior atividade catalítica que o eletrocatalisador PtRh/C.

Granja et al., 2015 avaliaram o desempenho catalítico de eletrocatalisadores a base de platina suportados em carbono Vulcan XC-72 frente a reação de oxidação de etanol em meio ácido. Os eletrocatalisadores sintetizados foram: Pt/C 20%, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C, estes foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Varredura de Alta Resolução por Emissão de Campo (MEV-FEG). Os resultados obtidos através das análises eletroquímica de

Voltametria Cíclica e Cronoamperometria revelaram que a adição de outros metais a platina aumenta em muito o desempenho dos eletrocatalisadores durante a reação de oxidação de etanol.

Deupeuch et al., 2016 estudaram a reação de oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores de Pt/C, Rh/C, Pt-Rh/C, Pt-SnO<sub>2</sub>/C e Pt-Rh-SnO<sub>2</sub>/C usando Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS) e Infravermelho com Transformada de Fourier in situ (in situ FTIR). Os eletrocatalisadores sintetizados foram caracterizados fisicamente por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi testada para a reação de oxidação de etanol e eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido. As investigações por DEMS mostraram que a eletro-oxidação de CO<sub>ads</sub> ocorreu em potenciais mais baixos para os eletrocatalisadores Pt-SnO<sub>2</sub>/C e Pt-Rh-SnO<sub>2</sub>/C que os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C e Pt-Rh/C. Os cálculos de eficiência de corrente de CO<sub>2</sub> indicou quantitativamente que o eletrocatalisador trimetálico Pt-Rh-SnO<sub>2</sub>/C apresentou maiores rendimentos para a eletro-oxidação de etanol à CO<sub>2</sub>.

Cantane et al., 2012 apresentaram estudos sobre a reação de oxidação de etanol aplicando eletrocatalisadores de Pt, Rh e Pt/Rh suportados em carbono. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Raios X (DRX). Os produtos gerados durante a oxidação do etanol foram monitorados usando Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS). Os resultados do estudo de DEMS mostraram que a eficiência de corrente de CO<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas e diminui conforme a concentração do etanol.

Lima; Gonzalez, 2008 analisaram a eletro-oxidação de etanol utilizando ligas metálicas de Pt-Rh suportados em carbono como eletrocatalisadores. A influência do tamanho dos cristalitos e a temperatura da célula foram avaliadas no rendimento de corrente de CO<sub>2</sub>, acetaldeído e ácido acético. As nanopartículas metálicas foram preparadas por dois métodos: impregnação em pó de carbono por redução termal em atmosfera de hidrogênio e redução química usando sais precursores dos metais. A área ativa e a atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores foram estimadas por Stripping de CO e voltametria cíclica na ausência e presença de etanol,



respectivamente. Os produtos e intermediários de reação foram analisados por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS). Os resultados de Stripping de CO e oxidação de etanol foram melhores para os eletrocatalisadores de Pt-Rh/C quando comparado ao Pt/C. Os resultados de FTIR e DEMS também revelaram maiores taxas de correntes de CO<sub>2</sub>/acetaldeído e CO<sub>2</sub>/ácido acético para os eletrocatalisadores de Pt-Rh/C em relação ao eletrocatalisador de Pt/C.

Queiroz et al., 2014 estudaram os produtos da eletro-oxidação de etanol utilizando eletrocatalisadores bimetálicos formados por W, Ru e Sn, modificados com nanopartículas de platina. Os eletrocatalisadores foram caracterizados usando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Raios X (DRX). Os produtos da reação de oxidação do etanol foram monitorados por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS). Os resultados obtidos mostraram que os eletrocatalisadores Ru/Pt/C e Sn/Pt/C apresentaram maiores taxas de reação quando comparados com os outros materiais estudados. O eletrocatalisador Ru/Pt/C apresentou maior eficiência de corrente de formação de CO<sub>2</sub> (16%) em baixos potenciais.

D'alkaine et al., 1980 estudaram os processos de corrosão sofrido por Aço AISI 1020 em meio a soluções de etanol. Os resultados revelaram que o etanol causa corrosão ao aço AISI 1020 ao longo do tempo de contato entre o aço e o meio alcoólico.

Abel; Virtanen, 2015 estudaram a corrosão sofrida por aço inoxidável em meio a etanol contendo diferentes quantidades de gasolina, água, ácido acético e íons cloreto. Os resultados revelaram que conforme o aumento da concentração de água, gasolina, ácido acético e íon cloreto em meio ao etanol, maiores foram as taxas de corrosão por pites sobre o carbono inoxidável.

Samusawa; Shiotani, 2015 estudaram a influência e o papel de ácidos orgânicos, íon cloreto e água no comportamento corrosivo do aço carbono em meio a etanol e chegaram a conclusão de que tais contaminantes presentes em etanol de grau combustível são os responsáveis por atribuir caráter corrosivo ao etanol.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- Avaliar as características químicas e eletroquímicas do etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu, usando as técnicas de Cromatografia Líquida de alta Eficiência (CLAE), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Voltametria Cíclica (VC), Cronoamperometria e Espectroscopia de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Desenvolver e aplicar nanopartículas a base de platina para a oxidação de etanol de mesocarpo de coco babaçu;
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas empregando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Difração de Raios X (DRX);
- Normalizar as áreas dos eletrocatalisadores pelo método de Stripping de CO;
- Avaliar os produtos da reação de oxidação do etanol de mesocarpo de coco de babaçu empregando a técnica de Espectroscopia de Massas Eletroquímica Diferencial on-line (DEMS);
- Verificar a atividade corrosiva do etanol de mesocarpo de coco de babaçu utilizando placas de aço carbono 1020.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Limpeza do material e preparo das soluções

Todos os materiais de vidro foram previamente lavados com água e detergente neutro, em seguida foram imersos em solução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) por 24 horas e depois em solução de água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 5%, acidificada com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por 30 minutos. Por fim, os materiais foram lavados usando água purificada em sistema Milli-Q Academic (Millipore S.A).

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água deionizada purificada.

#### 3.2 Amostras de mesocarpo de babaçu

O mesocarpo de coco Babaçu foi obtido da Associação das Quebradeiras de Coco Babaçu de Itapecuru Mirim - MA. As enzimas  $\alpha$ -amilase e glucoamilase foram fornecidas pela Novozymes Latin America Ltda. O fermento biológico foi obtido no comércio local. Os demais reagentes utilizados estão listados na Tabela 2.

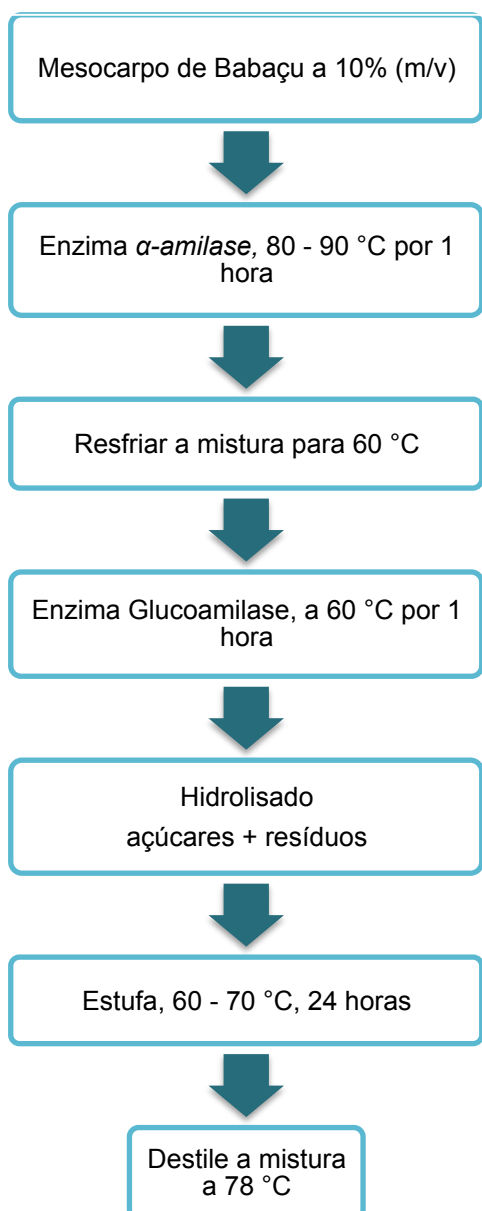
**Tabela 2.** Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Procedência
Carbono Vulcan XC72R	-	Cabot
Ácido hexacloroplátinico	$\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Cloreto de ródio	$\text{RhCl}_3.x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Cloreto de rutênio	$\text{RuCl}_3.x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Permanganato de potássio	$\text{KMnO}_4$	Synth
Ácido sulfúrico (95% - 98%)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Isofar
Ácido nítrico (65% - 70%)	$\text{HNO}_3$	Synth
Etileno glicol 99,5%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Isofar
Metanol 99,8%	$\text{CH}_3\text{OH}$	Merck
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Synth
Náfion 5%	-	Aldrich
Placas de Aço Carbono 1020	-	LaMEP-coeq/UFMA

### 3.3 Obtenção e caracterização do etanol de mesocarpo de babaçu

A produção de etanol a partir do mesocarpo do coco de babaçu se deu em duas etapas: Hidrólise e fermentação. Conforme o fluxograma mostrado na Figura 4, as etapas de aquecimento foram realizadas em banho-maria conforme mostrado nas Figuras 5 e 6, as etapas de resfriamento em banho de gelo, respectivamente. O controle de pH foi feito através de um pHmetro. A etapa de destilação foi feita com o uso de um rota-evaporador (Maciel, 2016; Cinelli et al., 2014; Cinelli et al, 2015; Torres, 2014).

**Figura 4.** Fluxograma do processo de obtenção de etanol a partir do mesocarpo de coco de Babaçu.[8]



**Figura 5.** Etapa de hidrólise do mesocarpo de coco de babaçu.



**Figura 6.** Etapa de fermentação para a obtenção de etanol, realizada em estufa com temperatura controlada.



As amostras de etanol foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento IRPrestige-21 da Shimadzu, aplicando uma pequena alíquota das amostras de álcool em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com leitura realizada na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As amostras de álcool também foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Índice de Refração (CLAE-DIR-10A) da Shimadzu, equipado com uma coluna AMINEX HPX-87H (300 mm x 7,8 mm), da BIO-RAD, fluxo da fase móvel de 0,8 mL/min e temperatura do forno de 40 °C. A fase móvel foi composta de acetonitrila:água (acidificada com solução de 0,005 M de ácido sulfúrico), modo isocrático (40:60) e quantidade de amostra injetada de 20  $\mu\text{L}$ . A identificação do álcool foi realizada através da comparação dos tempos de retenção do padrão e do etanol presente nas amostras fermentadas.

### **3.4 Tratamento do carbono Vulcan XC – 72R**

Carbono Vulcan XC-72R foi tratado com  $\text{HNO}_3$  5,0 mol  $\text{L}^{-1}$  em um sistema de refluxo durante 5 horas a temperatura controlada entre 70 – 80 °C, com o propósito de aumentar sua atividade catalítica frente as reações de oxidação de etanol (NETO et al., 2006; GRANJA et al, 2015). Após o refluxo, o carbono Vulcan foi lavado com água deionizada até atingir o pH = 5. Em seguida a fase sólida, retida no filtro foi colocado para secar em estufa a 60 °C durante 24 horas. O teste para verificar a eficácia do tratamento ácido foi realizando usando uma faixa de potencial de 0,03 – 1 V, para o carbono Vulcan antes e após o tratamento ácido (Granja et al, 2015).

### **3.5 Síntese dos eletrocatalisadores**

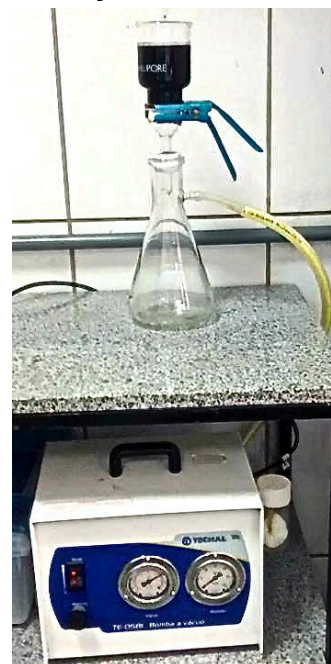
Os eletrocatalisadores Pt/C 20%; Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C foram preparados pelo método de redução por álcool, também conhecido como método de polioliol, método fácil de executar e que possibilita a obtenção de nanopartículas na escala de nanômetro (Granja et al, 2015). Os eletrocatalisadores foram sintetizados empregando 20% de massa dos metais e 80% do suporte de carbono vulcan.

A impregnação dos metais: platina, ródio e rutênio sobre o Carbono Vulcan tratado se deu com a adição das soluções dos sais precursores de modo a obter a massa desejada de cada metal e a adição de uma solução de etileno glicol/água (75/25, v/v) (GRANJA et al, 2015). Essa mistura foi submetida a um sistema de refluxo a temperatura controlada entre 70 °C e 80 °C durante 2 horas como mostra a Figura 7. Após o refluxo, a mistura foi lavada e filtrada conforme o esquema apresentado na Figura 8. A fase sólida resultante foi levada a estufa a 70 °C por 24 horas, sendo em seguida macerada e armazenada (Neto et al., 2006; Granja et al, 2015).

**Figura 7.** Sistema de refluxo utilizado para a síntese dos eletrocatalisadores.



**Figura 8.** Lavagem dos eletrocatalisadores através de filtração a vácuo.

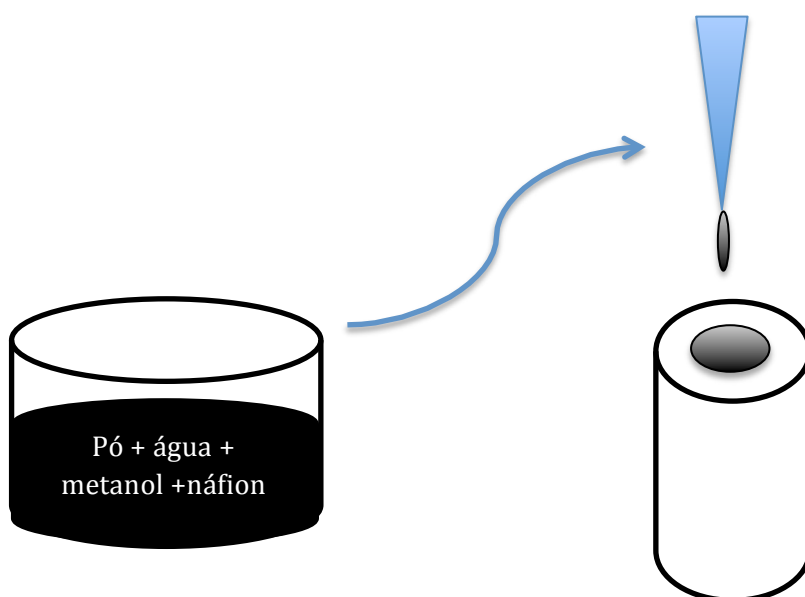


### 3.6 Suspensões catalíticas e célula eletroquímica

As suspensões catalíticas foram preparadas com 5,0 mg de eletrocatalisador, 1,0 mL de metanol, 100  $\mu\text{L}$  de náfon e 1,4 mL de água deionizada (esquema na Figura 9). Para uma total homogeneização da mistura, esta permaneceu em ultrassom por 30 minutos (Pech-Rodríguez et al., 2017).

Antes da deposição das suspensões catalíticas, a superfície do eletrodo de trabalho (carbono vítreo) foi polido com o uso de spray de diamante, em seguida lavado com água deionizada e colocado para secar. Adicionou-se 20  $\mu\text{L}$  de suspensão catalítica sobre a superfície do eletrodo de trabalho e o solvente foi evaporado com fluxo de ar quente.

**Figura 9.** Ilustração do procedimento de modificação da superfície do eletrodo de trabalho.



### 3.7 Métodos de caracterização físico-química

#### 3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises morfológicas dos eletrocatalisadores foram realizadas usando Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Phenom world Pró-X. As composição atômicas dos eletrocatalisadores foram determinadas por análises de Energia Dispersiva de Raios X.

### 3.7.2 Difração de Raios X – DRX

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, usando radiação  $K_{\alpha}$  do Cu. Os tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores foram calculados a partir dos resultados das análises de DRX a partir do plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina usando a equação de Scherrer (1) e a equação 2, respectivamente (Neto et al., 2006; Pech-Rodríguez et al., 2017).

$$\text{Equação 1.} \quad d = \frac{k\lambda_{k\alpha}}{B_{2\theta} \cos \theta}$$

$$\text{Equação 2.} \quad p = \frac{\sqrt{2\lambda}}{\sin \theta}$$

Onde  $d$  é o tamanho médio do cristalito,  $p$  é o parâmetro de rede,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada, neste caso a do Cu  $k_{\alpha}$ , igual a 1,54056 Å,  $k$  é uma constante igual a 0,9 (pois assume-se que os cristalitos tem morfologia esférica),  $B_{2\theta}$  é a largura do pico de difração a meia altura em radiano e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (Pech-Rodríguez et al., 2017; Silva, 2013).

## 3.8 Métodos de caracterização físico-química e eletroquímica

### 3.8.1 Stripping de CO

A determinação das áreas ativas dos eletrocatalisadores foi realizada segundo método de stripping de CO (Pech-Rodríguez et al., 2017; Nart; Vielstich, 2003). O sistema utilizado foi o mesmo usado para as análises de voltametria cíclica, porém realizados em uma capela com exaustor. Borbulhou-se CO na solução de eletrólito suporte por 5 minutos e em seguida borbulhou-se nitrogênio durante 10 minutos (Pech-Rodríguez et al., 2017; Nart; Vielstich, 2003). O método que já vem



sendo usado desde o ano de 1960, (Nart; Vielstich, 2003) permitiu a determinação da carga elétrica (mC) necessária para remover uma monocamada de CO da superfície dos catalisadores durante uma varredura no sentido anódico (Pech-Rodríguez et al., 2017; Nart; Vielstich, 2003).

### 3.8.2 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

Os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados em um Autolab, PGSTATXX (Metrohm) conectado a um computador. Os voltamogramas dos eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de vidro de um compartimento como mostra a Figura 10, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) preparado com a mesma solução de ácido sulfúrico usado como eletrólito suporte, um eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e um contra-eletrodo de platina. Os estudos da eletro-oxidação de etanol foram realizados em soluções  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  de etanol em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ , numa faixa de  $0,03 - 1,0 \text{ V}$ , velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  em sistema purgado com  $\text{N}_2$  (Granja et al., 2015).

**Figura 10.** Representação da célula eletroquímica utilizado durante os experimentos.



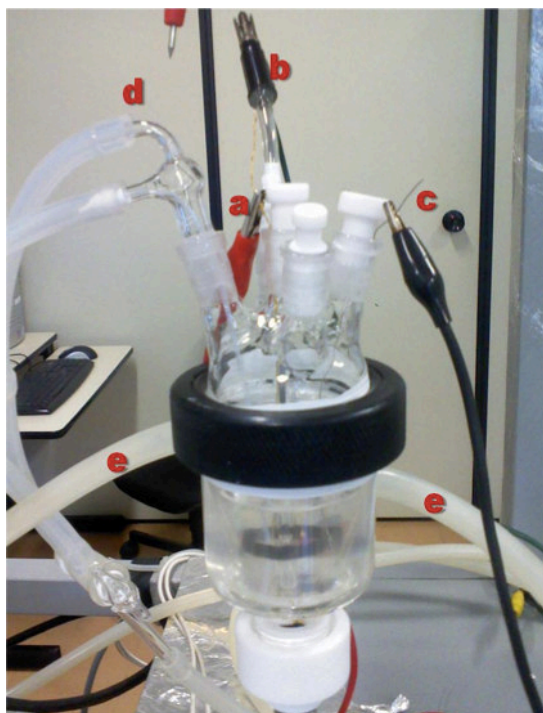
- 1- Célula eletroquímica
- 2- Contra-eletrodo de platina
- 3- Eletrodo de trabalho
- 4- Eletro Reversível de Hidrogênio

### 3.8.3 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS)

As análises de espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS) foram realizadas conforme a metodologia descrita e utilizada por SILVA, 2013 em seu trabalho sobre oxidação de álcool, onde foi utilizada uma célula de apenas um compartimento com entrada para os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo de platina, além de entrada de gás e controlador de temperatura, conforme a Figura 11.

Para as análises de DEMS, os eletrodos foram preparados pela deposição de ouro (Au) por pulverização (Sputter deposition) sobre uma membrana de Teflon com espessura de 50 nm. Em seguida, sobre a membrana de Teflon, foi realizada a adição de 180  $\mu\text{L}$  de uma suspensão aquosa contendo o material catalítico, uma mistura de 2 mg de pó do catalisador mais 25  $\mu\text{L}$  de Náfion, para garantir a aderência do material catalítico (Queiroz et al., 2014).

**Figura 11.** Representação da célula eletroquímica utilizada no estudo de DEMS, a) eletrodo de trabalho, b) eletrodo de referência, c) contra-eletrodo, d) entrada de gás, e) controlador de temperatura (Silva, 2013).



Os produtos voláteis produzidos a partir da oxidação do etanol de mesocarpo de coco de babaçu foram monitorados a partir dos sinais de massa/carga ( $m/z$ ) 44 e 22, que correspondem a molécula de  $\text{CO}_2$  ionizado [ $\text{CO}_2^+$ ] e duplamente ionizado [ $\text{CO}_2^{+2}$ ], além dos sinais do acetaldeído  $m/z$  29 e 44, que correspondem [ $\text{CHO}^+$ ] e [ $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ], respectivamente. Como o sinal  $m/z$  44 pode corresponder tanto para o  $\text{CO}_2$  ionizado [ $\text{CO}_2^+$ ] como para a espécie [ $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ], optou-se por acompanhar a formação de  $\text{CO}_2$  e acetaldeído através dos sinais  $m/z$  22 e 29 que correspondem as espécies [ $\text{CO}_2^{+2}$ ] e [ $\text{CHO}^+$ ], respectivamente (Cantane et al., 2012; Queiroz, et al., 2014).

### 3.9 Ensaio de oxidação de superfícies metálicas

Os ensaios de corrosão de superfície metálica e perda de massa foram realizados em placas metálicas de aço carbono 1020 com aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ . O aço carbono normalmente é utilizado em tubulações e confecção de materiais como parafusos e pregos (Gentil, 2007).

Os meios corrosivos no qual foram submetidos as placas metálicas foram etanol comercial e etanol de mesocarpo de coco de babaçu, ambos a 1,0 molar. Os eletrólitos foram preparados usando água deionizada como solvente (Dos Santos et al., 2010).

As placas metálicas foram colocados em frascos de vidro transparentes e fechados hermeticamente, contendo o meio corrosivo (etanol), de modo que as amostras não tocassem as paredes dos recipientes (Figura 12) (Dos Santos et al., 2010).

**Figura 12.** Representação do sistema utilizado para os ensaios de corrosão de superfície metálica.



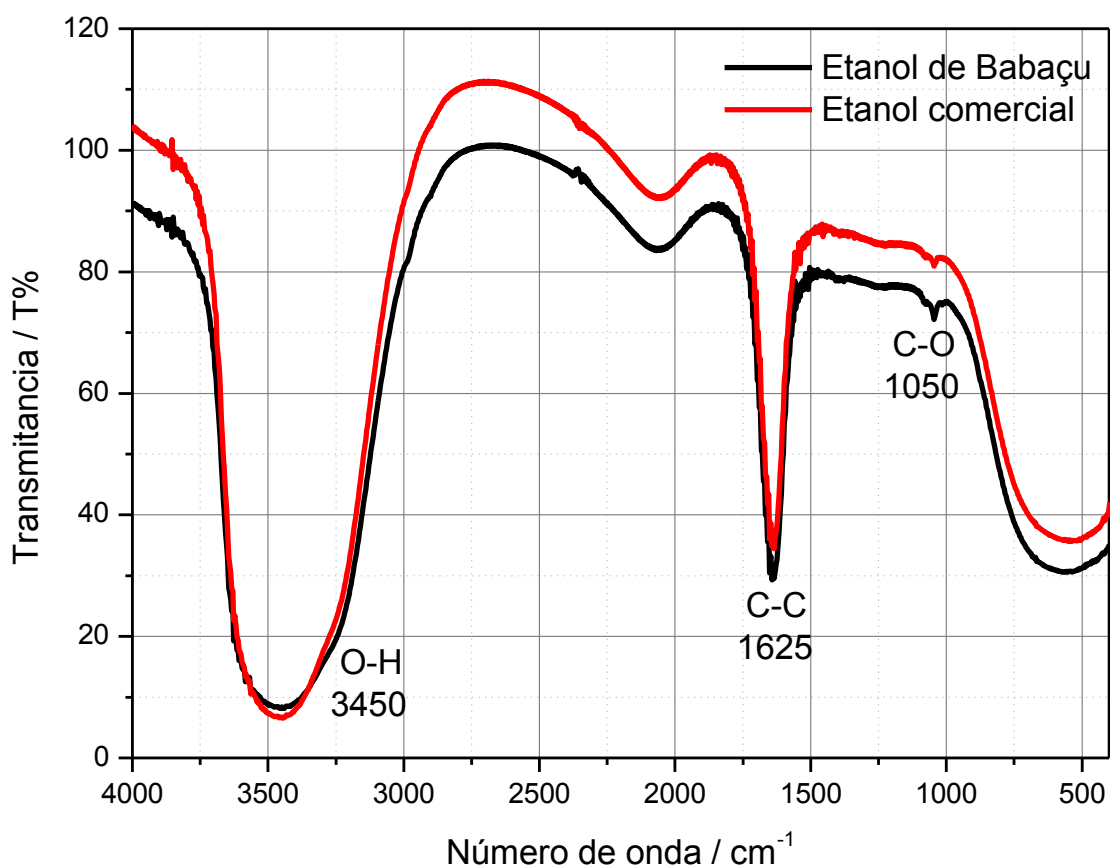
As amostras foram analisadas a cada 30 dias, durante 6 meses, através de medidas de perda de massa, usando balança analítica de alta precisão (Shimadzu) e análise morfológica de superfície através de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Microscopia Óptica – MO.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterizações do etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu

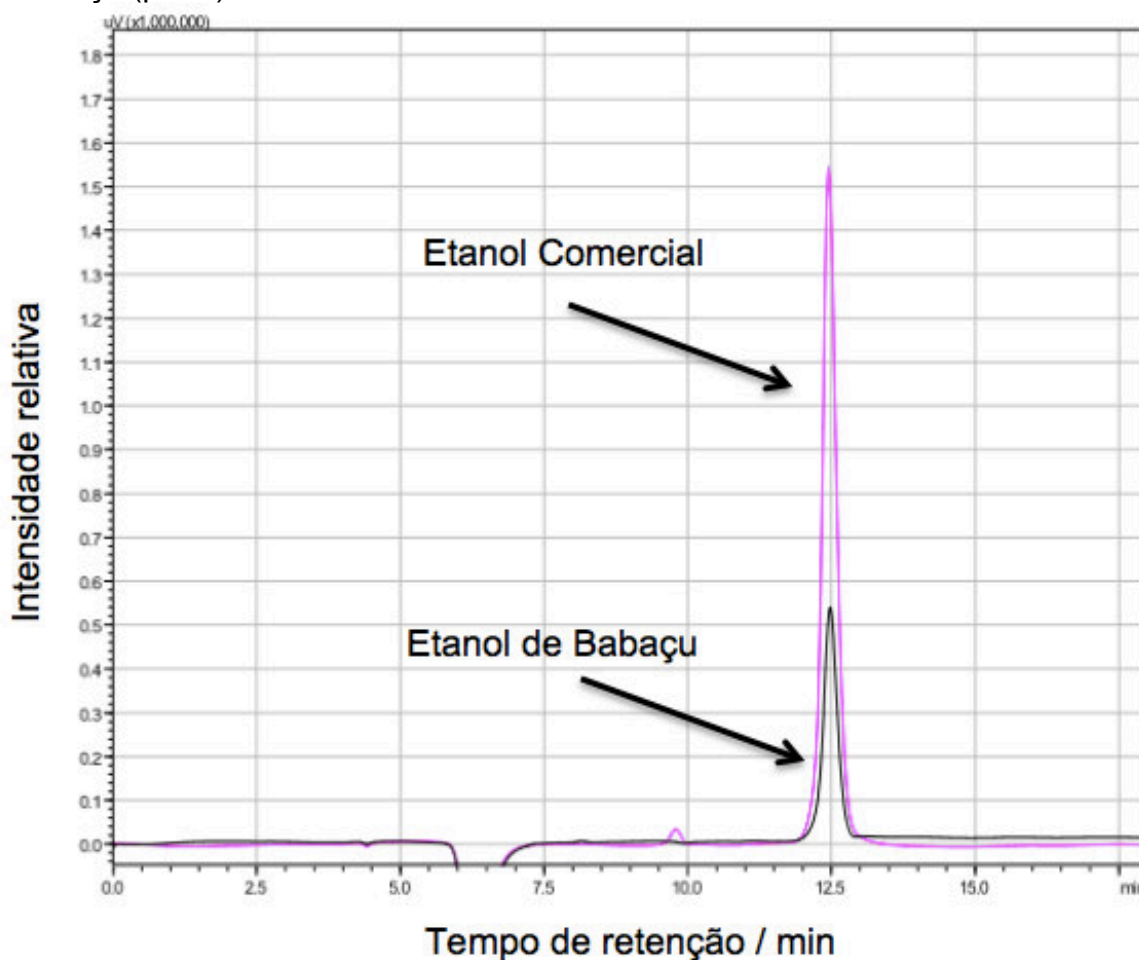
Nos espectros de Infravermelho dos alcoóis estudados visto na Figura 13, nota-se o estiramento *OH* em aproximadamente  $3450\text{ cm}^{-1}$  como uma banda larga e intensa, característica de amostras concentradas (Lopes; Fascio, 2004). O estiramento C-C aparece de forma bem aguda em  $1625\text{ cm}^{-1}$ . Enquanto que o estiramento CO aparece de forma discreta, em aproximadamente  $1050\text{ cm}^{-1}$ , uma característica de álcool primário (Lopes; Fascio, 2004).

**Figura 13.** Espectros de infravermelho do etanol comercial (vermelho) e etanol de coco babaçu (preto).



O etanol obtido também foi caracterizado e quantificado usando a técnica analítica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE. Conforme o perfil cromatográfico visto na Figura 14, é possível observar que o tempo de retenção do etanol de coco de Babaçu coincide com o tempo de retenção do etanol padrão.

**Figura 14.** Cromatogramas do etanol comercial (cor de rosa) e etanol de coco babaçu (preto).



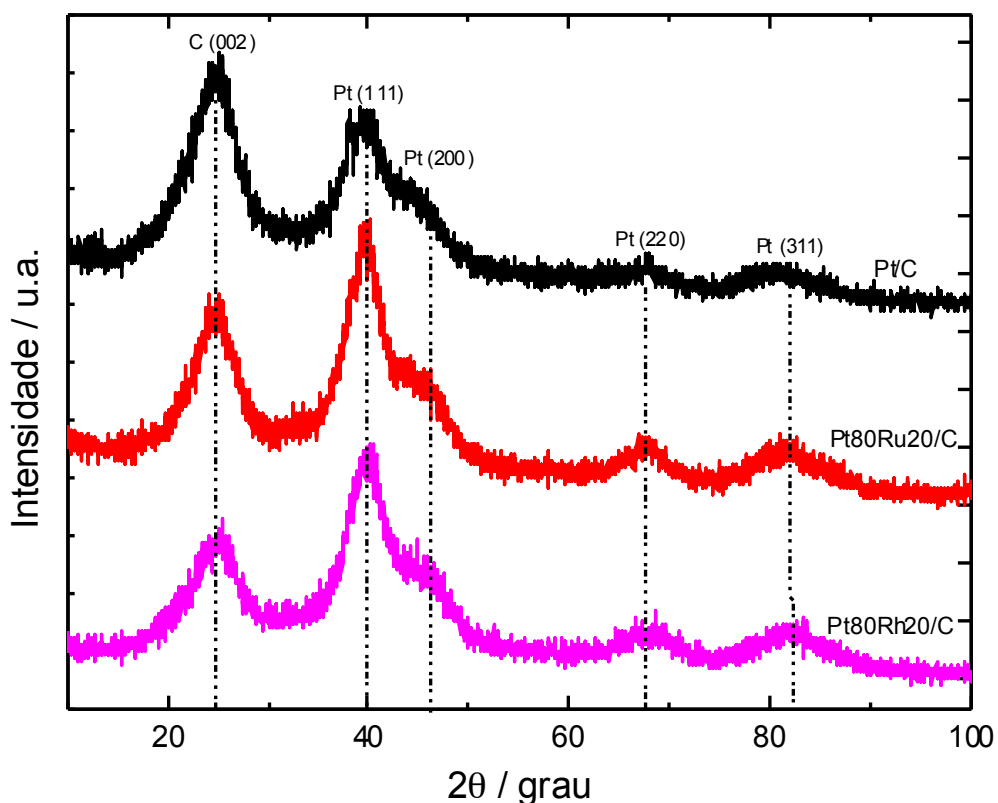
Com os valores das concentrações e das médias das áreas do etanol comercial usado como padrão foi possível determinar a concentração do etanol obtido do mesocarpo de coco do babaçu em  $1,3 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta concentração é inferior a do etanol comercial devido ao volume de água utilizado durante o processo de obtenção do etanol de mesocarpo de coco babaçu. Assim, para um maior rendimento de etanol, é necessário o emprego de uma maior quantidade de matéria prima.

## 4.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores sintetizados

### 4.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas das ligas metálicas Pt80Rh20/C, Pt80Ru20/C e Pt/C são mostrados na Figura 15. Os picos em aproximadamente  $2\theta = 39$ , 45, 67 e 81 são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e ligas metálicas contendo platina (Neto et al., 2006; Pech-Rodríguez et al., 2017).

**Figura 15.** Difratogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C.



Os tamanhos dos cristallitos dos eletrocatalisadores e o parâmetro de rede foram calculados a partir do pico associado ao plano (220) da platina, devido esse plano sofrer menos influência do suporte de carbono C (002) (Pech-Rodríguez et al., 2017).

Os valores de tamanho médio dos cristallitos de cada eletrocatalisador são mostrados na Tabela 3. É possível observar que os tamanhos dos cristallitos dos

eletrocatalisadores bimetálicos são inferiores aos do eletrocatalisador monometálico de Pt/C, o que indica que os eletrocatalisadores bimetálicos apresentam maiores áreas superficiais e conseqüentemente maiores atividades catalíticas (Neto et al., 2006).

**Tabela 3.** Parâmetro de rede e tamanho do cristalito para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>
Pt/C	3,975	4,1185
Pt80Rh20/C	3,933	3,5001
Pt80Ru20/C	3,961	3,8211

Os cálculos do parâmetro de rede dos eletrocatalisadores foram realizados a partir do pico associado ao plano (220) aplicando a equação 2 (Neto et al., 2006; Pech-Rodríguez et al., 2017).

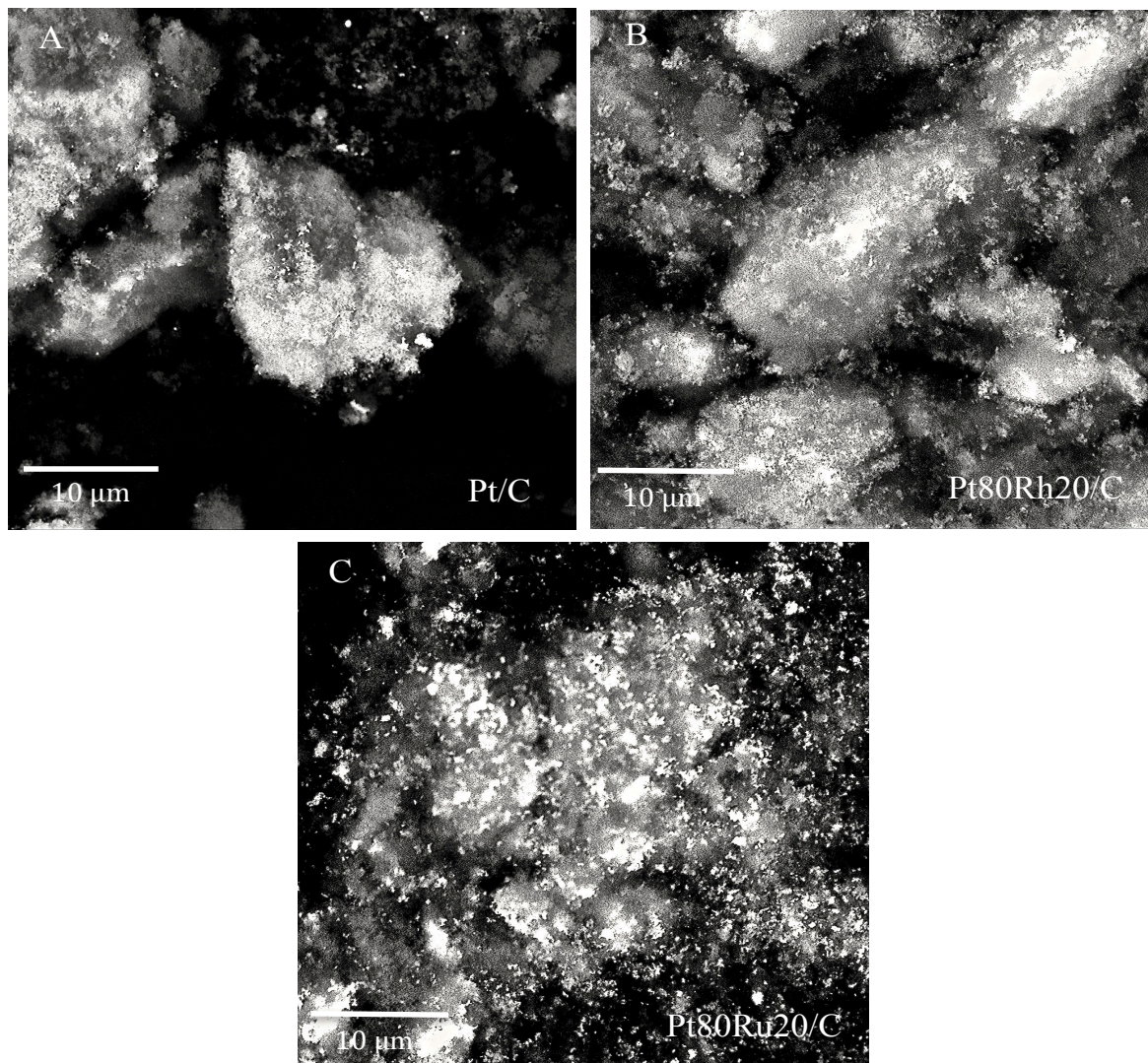
Os valores dos parâmetros de redes são mostrados na Tabela 3. Estes resultados mostram que os eletrocatalisadores bimetálicos apresentam menores valores de parâmetro de rede quando comparados com o monocatalisador de Pt/C, o que indica a formação das ligas Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C (Neto et al., 2006). Os valores dos parâmetros de rede dos eletrocatalisadores são similares aos encontrados por Neto et. al, 2006 em seu trabalho sobre oxidação de etanol usando catalisadores preparados pelo método de redução por álcool.

#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, apresentadas na Figura 16, permitem visualizar a morfologia dos catalisadores sintetizados. Os pontos mais claros em cada figura são as partículas metálicas depositadas sobre o suporte de carbono vulcan, em tons mais acinzentados.



**Figura 16.** Microscopias eletrônicas de varredura para os eletrocatalisadores A) Pt/C 20%; B) Pt80Rh20/C e C) Pt80Ru20/C, respectivamente, depositados sobre carbono vulcan.



Por meio da análise de MEV é possível observar que dentre os eletrocatalisadores sintetizados, os bimetálicos apresentaram melhor distribuição das partículas metálicas sobre o suporte de carbono. O eletrocatalisador monometálico Pt/C apresentou as partículas metálicas distribuídas de forma não uniforme e aglomerada.

### 4.2.3 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição dos eletrocatalisadores sintetizados e avaliados foi definida por uso da técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), que permite avaliar a composição atômica superficial de um composto em determinada região da amostra. Por se tratar de uma técnica pontual, esta nos fornece indicativos do teor dos elementos químicos presentes em um certo ponto da amostra estudada, sendo necessária a análise em mais que uma região da amostra.

Na Tabela 4, é possível observar que os valores médios dos elementos químicos determinados por EDX nos eletrocatalisadores sintetizados são relativamente próximos aos valores nominais.

**Tabela 4.** Composições experimentais dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C determinadas por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

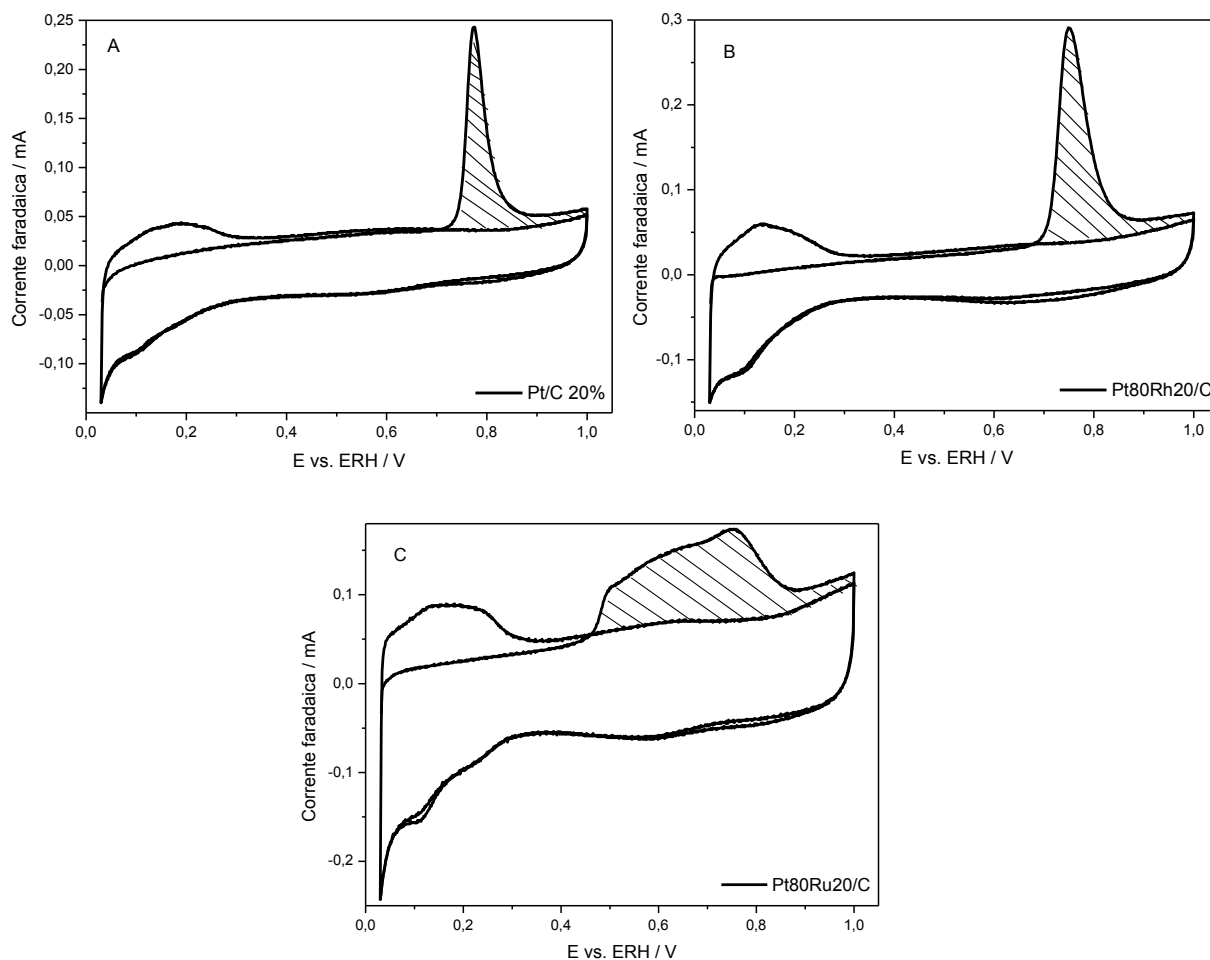
Composição nominal (%)	Composição Experimental-EDX (%)
Pt	-
Pt80Rh20	Pt71Rh29
Pt80Ru20	Pt81Ru19

## 4.3 Caracterizações eletroquímicas dos eletrocatalisadores sintetizados

### 4.3.1 Determinação das áreas ativas dos eletrocatalisadores por meio de Stripping de CO

A Figura 17, mostra os voltamogramas cíclicos de adsorção de CO para diferentes eletrocatalisadores em meio ao eletrólito suporte ( $H_2SO_4$ ).

**Figura 17.** Voltametria cíclica para a determinação das áreas ativas dos electrocatalisadores estudados A) Pt/C; B) Pt80Rh20/C e C) Pt80Ru20/C, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , purgado por CO e  $\text{N}_2$  durante 5 e 10 minutos, respectivamente.



Através das cargas elétricas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (Tabela 5) determinadas após a integração das áreas em destaque nos voltamogramas, foi possível determinar as Áreas Ativas dos Eletrodos (AAE) através da equação 3 (Pech-Rodríguez et al., 2017; Nart; Vielstich, 2003).

$$\text{Equação 3.} \quad \text{AAE} = \frac{Q_{\text{CO}_{\text{ads}}}}{Q_{\text{CO}}}$$

Onde  $Q_{\text{CO}_{\text{ads}}}$  (mC) é a carga elétrica de adsorção de CO das voltametrias cíclicas da Figura 3 e  $Q_{\text{CO}}$  é a carga elétrica teórica necessária para oxidar uma monocamada de CO em Pt ( $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). A determinação por voltametria cíclica da

quantidade de carga (Tabela 5) para a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido em eletrodo de platina considera que a molécula de CO é adsorvida em cada átomo de platina (Pech-Rodríguez et al., 2017; Nart; Vielstich, 2003). Os valores determinados de AEE são mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Carga necessária para a oxidação de uma monocamada de CO ( $mC$ ) e áreas ativas dos eletrocatalisadores ( $cm^2$ ) determinadas por Stripping de CO

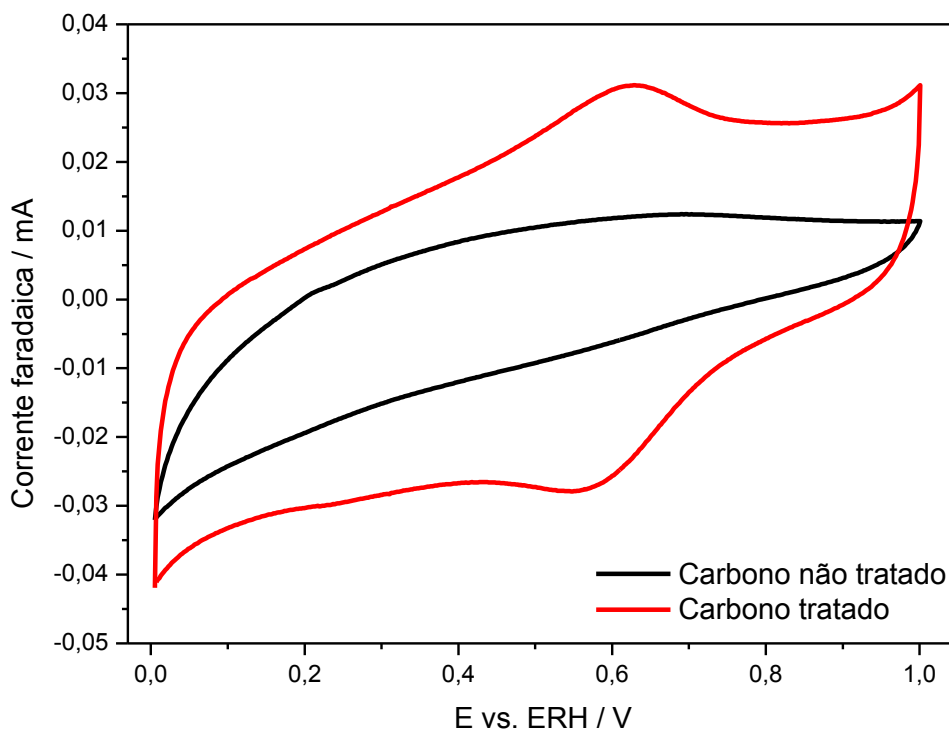
<b>Eletrocatalisadores</b>	<b>CO<sub>ads</sub> (Coulomb)</b>	<b>AAE (<math>cm^2</math>)</b>
Pt	$1,16 \times 10^{-3}$	2,76
Pt80Rh20	$2,00 \times 10^{-3}$	4,76
Pt80Ru20	$2,97 \times 10^{-3}$	7,07

Dentre os eletrocatalisadores estudados os bimetálicos apresentaram maiores áreas ativas, como mostra a Tabela 5, isto sugere que a aplicação de catalisadores bimetálicos para a oxidação de álcool em célula a combustível podem apresentar maior atividade catalítica (Neto et al., 2006).

#### **4.3.2 Comportamento voltamétrico do carbono vulcan antes e após o tratamento ácido**

Na Figura 18, observa-se o voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono antes e após o processo de funcionalização com ácido nítrico. No início é possível notar um aumento significativo na área do eletrodo de carbono funcionalizado (em vermelho) em relação ao eletrodo de carbono antes da funcionalização (em preto), tal aumento demonstra eficácia no tratamento químico do carbono.

**Figura 18.** Voltametria cíclica do carbono Vulcan antes e após funcionalização com  $\text{HNO}_3$   $5 \text{ mol.L}^{-1}$  em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mVs}^{-1}$  e purgado com  $\text{N}_2$ .



Além do considerável aumento na área do carbono funcionalizado, é possível notar o surgimento de um pico de corrente entre 0,5 – 0,6 V para o eletrodo de carbono funcionalizado, o qual resulta da formação de óxidos, devido ao par redox Hidroquinona - Quinona (HQ - Q) formado sobre a superfície do carbono vulcan XC-72 durante o tratamento químico (Shao et al., 2006; Wang et al., 2007).

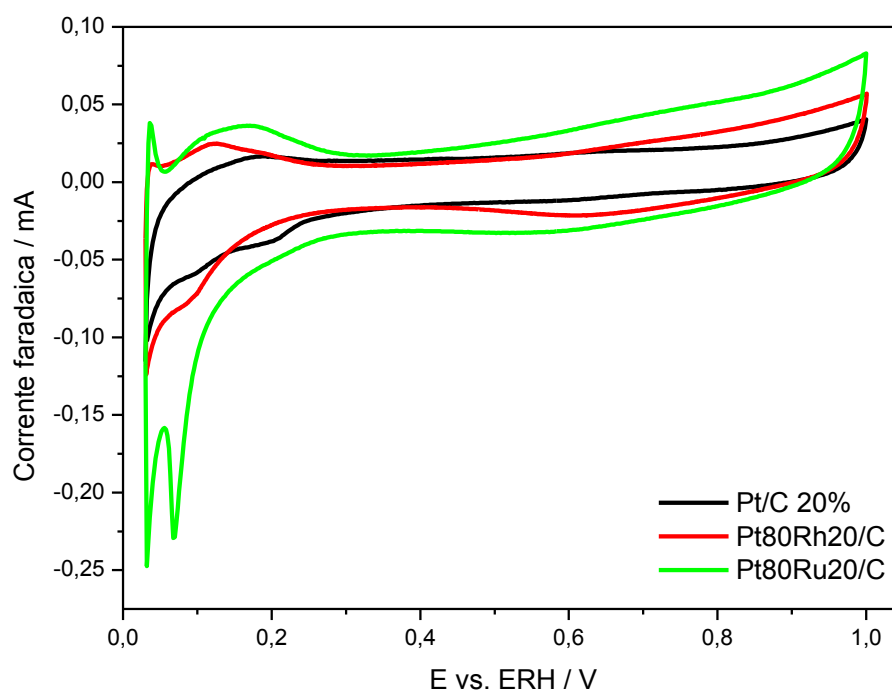
Após o tratamento químico do carbono vulcan, uma grande quantidade de grupos oxigenados (fenol, ácido carboxílico, lactonas e anidridos) são formados sobre a superfície do carbono (Wang et al., 2007).

Conforme os resultados, o processo de funcionalização do carbono vulcan através de tratamento químico com ácido nítrico resulta na formação de grupos oxigenados, os quais contribuem realçando o caráter hidrofílico do suporte, o que pode favorecer a ancoragem de partículas metálicas sobre o suporte de carbono Vulcan (Wang et al., 2007).

### 4.3.3 Comportamento voltamétrico dos diferentes eletrocatalisadores sobre o carbono vulcan na ausência e presença de álcool

A Figura 19; mostra as curvas de Voltametria Cíclica obtidas para diferentes eletrocatalisadores suportados em carbono vulcan em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , na ausência de etanol. Observa-se que o perfil dos eletrocatalisadores bimetálicos sintetizados apresentam a região de hidrogênio ( $0,03 - 0,4 \text{ V}$ ) bem mais definida do que o eletrocatalisador monometálico, com o surgimento de picos que revelam adsorção e dessorção de hidrogênio (Ribeiro et al., 2007; Neto et al., 2006; Dos Santos; Filho, 2001).

**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , na ausência de etanol.

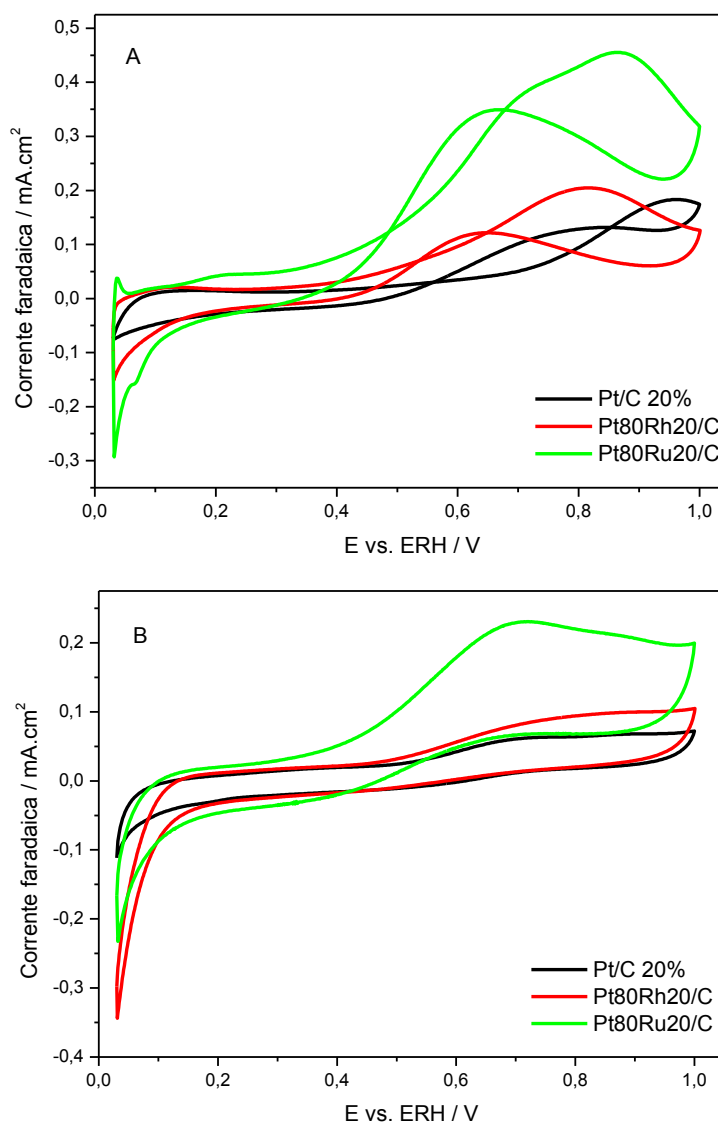


Os eletrocatalisadores bimetálicos suportados sobre carbono vulcan Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C apresentaram um pequeno aumento nas correntes na região da dupla camada elétrica ( $0,4 - 0,8 \text{ V}$ ) quando comparado com o catalisador monometálico Pt/C, tal fato está relacionado a presença de óxidos formados na superfície do catalisador devido a adição de um outro metal à platina na composição do catalisador, o que contribui para o aumento da área ativa dos eletrocatalisadores

sintetizados e, conseqüentemente, atribui a estes um maior poder oxidativo (Ribeiro et al., 2007; Neto et al., 2006; Dos Santos; Filho, 2001).

A Figura 20, mostra os perfis voltamétricos obtidos para diferentes electrocatalisadores (Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C) depositados sobre carbono vulcan na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol comercial (A) e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol de Babaçu (B). As densidades de correntes foram normalizadas pelas superfícies electroativas dos electrocatalisadores, estimada por eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvida sobre o eletrodo de trabalho (Pech-Rodríguez et al., 2017; Nart; Vielstich, 2003).

**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C A) etanol comercial B) etanol de mesocarpo de coco babaçu, ambos a 0,1 mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura 10 mVs<sup>-1</sup>, purgado com N<sub>2</sub>.



Analisando-se os dados da Tabela 6, nota-se que o eletrocatalisador Pt80Ru20/C se mostrou mais eficiente para a oxidação de ambos os alcoóis estudados (etanol de babaçu e etanol comercial), com início de oxidação em potenciais inferiores aos demais eletrocatalisadores, com aproximadamente 100 mV a menos que o eletrocatalisador monometálico de platina, além de apresentar maior densidade de corrente para os alcoóis estudados. Resultados semelhantes foram obtidos por Ribeiro et al., 2007.

Ainda na Figura 20 é possível perceber que para o etanol de mesocarpo de coco babaçu a densidade máxima de corrente para todos os eletrocatalisadores ocorre em potenciais inferiores a 0,8 V, diferente do etanol comercial, onde a densidade máxima de corrente ocorre após 0,8 V.

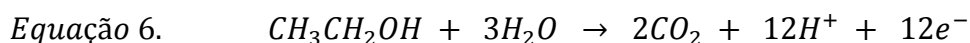
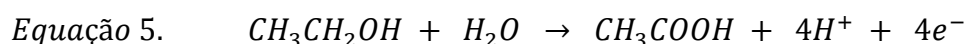
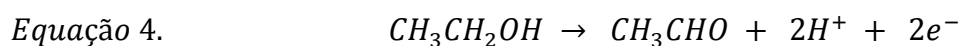
**Tabela 6.** Potencial inicial de oxidação e potencial onde há densidade de corrente elétrica em potencial 0,6 V para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C em meio etanol comercial e etanol de babaçu a 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>

Álcool	Eletrocatalisadores	Início da oxidação	Densidade de corrente em potencial 0,6 V
Etanol Comercial	Pt/C	0,29 V	0,03 mA
	Pt80Rh20/C	0,23 V	0,10 mA
	Pt80Ru20/C	0,15 V	0,25 mA
Etanol de Babaçu	Pt/C	0,26 V	0,04 mA
	Pt80Rh20/C	0,19 V	0,06 mA
	Pt80Ru20/C	0,15 V	0,18 mA

Segundo Pech-Rodríguez et al., 2017, em seus estudos sobre oxidação de etanol, para uma completa oxidação de etanol até CO<sub>2</sub>, a molécula de etanol passa por complexos mecanismos que envolvem dissociação e adsorção de moléculas, quebra de ligação C – C e desidrogenação. Há também a formação de intermediários como ácido carboxílico, aldeído e monóxido de carbono, que



envenena o catalisador de Pt (Cantane et al., 2012; Pech-Rodríguez et al., 2017). A seguir são apresentadas as equações 4, 5 e 6 balanceadas de oxidação de etanol, em meio ácido, com seus principais produtos e saldo de elétrons gerados (Camara; Iwasita, 2005; Queiroz et al., 2014; Pech-Rodríguez et al., 2017).



O eletrocatalisador que apresentou maior densidade de corrente elétrica também foi o eletrocatalisador bimetálico Pt80Ru20/C para os dois alcoóis estudados, o que evidencia seu alto poder catalítico. Em contrapartida, o eletrodo monometálico Pt/C apresentou menor densidade de corrente elétrica para a oxidação de ambos os alcoóis.

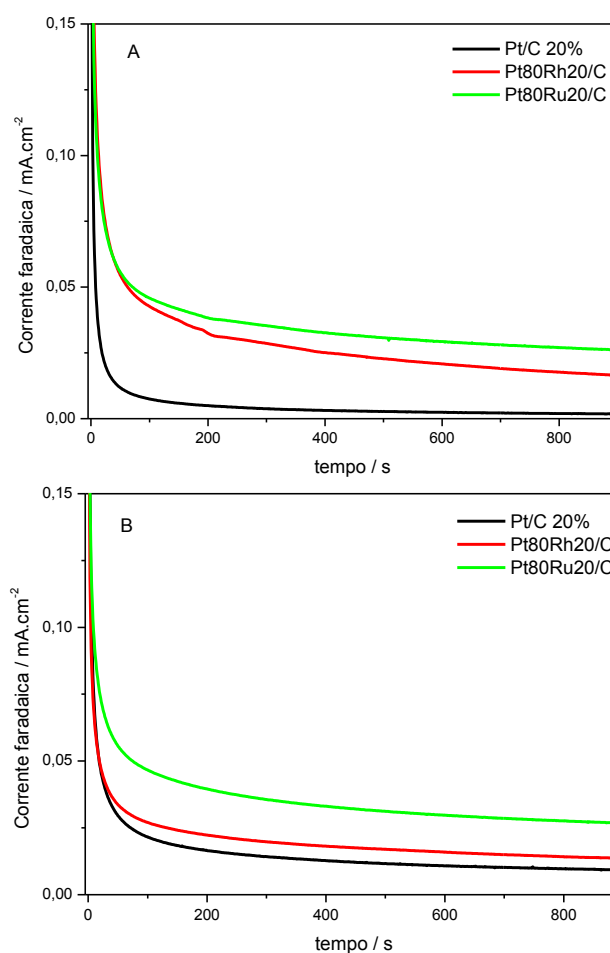
Entretanto, a atividade catalítica de um eletrocatalisador é dada através do potencial em que inicia o processo redox do álcool, ou seja, quanto menor for o potencial de início de oxidação/redução, maior seu poder catalítico (Granja et al., 2015). Sabe-se que o eletrocatalisador monometálico Pt/C não é considerado um bom agente oxidante para a eletro-oxidação do etanol devido ao envenenamento causado por forte adsorção de intermediários de reação como o  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (Ribeiro et al., 2007; Dos Santos; Filho, 2001). Assim, dentre todos os catalisadores sintetizados, o monometálico revelou-se o menos eficiente frente a reação de oxidação dos alcoóis, iniciando a oxidação em potenciais acima de 0,25 V, revelando que o emprego de um outro metal junto a platina, sobre o suporte de carbono, aumenta significativamente o poder catalítico do eletrocatalisador e diminui os custos com metais raros (Dos Santos; Filho, 2001).

Dessa forma, observou-se que ambos os alcoóis avaliados neste trabalho possuem perfis muito semelhantes, com início de oxidação em potenciais muito próximos para todos os eletrocatalisadores sintetizados e aplicados neste estudo.

#### 4.3.4 Cronoamperometria

Por meio das análises de cronoamperometria avaliou-se o tempo de equilíbrio dos eletrodos em um potencial de 0,6 V e o envenenamento das áreas ativas dos electrocatalisadores sobre condições contínuas de operação durante 15 minutos. A Figura 21, mostra as curvas de cronoamperometria (densidade de corrente vs. tempo) obtidas para os diferentes electrocatalisadores sintetizados, os quais tiveram densidades de correntes normalizadas pela área ativa dos respectivos eletrodos (AAE).

**Figura 21.** Curvas de densidade de corrente vs. tempo para eletro-oxidação de A) etanol comercial e B) etanol de mesocarpo de coco de babaçu,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (eletrólito) sobre os electrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C, em 0,6 V vs. ERH, purgado com  $\text{N}_2$ .



As curvas de ambos os alcoóis avaliados, etanol comercial e etanol de babaçu, visto na Figura 21, apresentam um decaimento acentuado na densidade de corrente elétrica durante os primeiros segundos de análise, seguidos de um lento

decaimento nos minutos seguintes, mantendo-se constante durante o restante de tempo de análise.

Em estudos de oxidação de álcool, Ribeiro et al., 2007, concluem que em potenciais abaixo de 0,4 V as moléculas de etanol podem ser adsorvidas em sítios onde inicialmente estavam cobertos por moléculas de água. Após a adsorção, a molécula de etanol pode se dissociar e produzir moléculas de CO que ficam fortemente adsorvidas na superfície do eletrodo, junto a outros intermediários de reação. Para que a molécula de etanol seja completamente oxidada, levando a formação de moléculas de CO<sub>2</sub> ou ácido acético, é necessário a presença de espécies oxigenadas como  $\text{-OH}_{\text{ads}}$  adsorvidas na superfície do eletrodo. Ribeiro e colaboradores (Ribeiro et al., 2007; Dos Santos; Filho, 2001) perceberam que os intermediários formados no início dos processos de oxidação do etanol, como CO e CH<sub>x</sub>, são os principais responsáveis pelo acentuado decaimento de corrente no início das curvas de corrente vs. tempo também presentes neste trabalho (Rizo et al., 2017; Ribeiro et al., 2007).

Os resultados das análises de cronoamperometria validam as análises de voltametria cíclica realizadas neste trabalho, uma vez que, assim como para a oxidação do etanol comercial, o eletrodo que apresentou maior densidade de corrente elétrica foi o de Pt80Ru20/C, seguido por Pt80Rh20/C e Pt/C. O mesmo foi verificado para a oxidação do etanol de mesocarpo de babaçu com o eletrodo de Pt80Ru20/C apresentando maior densidade de corrente elétrica, seguido dos eletrodos de Pt80Rh20/C e Pt/C, a mesma ordem das análises de voltametria cíclica quando em potencial 0,6 V, potencial usado para o estudo de cronoamperometria.

## 4.4 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line DEMS para o Etanol de mesocarpo de coco babaçu

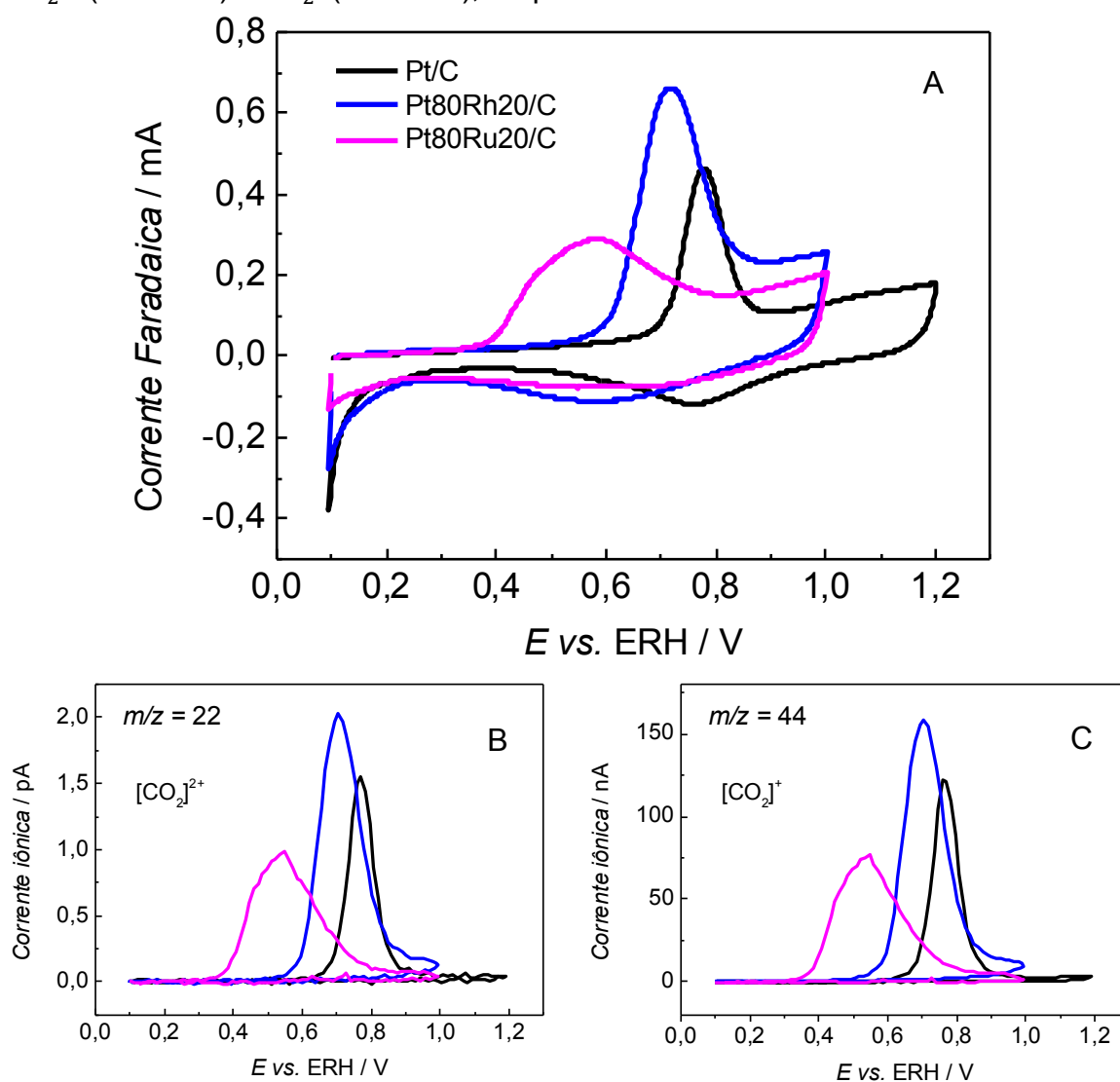
### 4.4.1 Stripping de CO

Conforme o item 3.8.3, a calibração do sinal de carga massa  $m/z = 22$  foi necessária para quantificar parte da corrente proveniente da eletro-oxidação total de etanol a  $\text{CO}_2$ , conforme os resultados obtidos por espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS) (Rizo et al., 2017; Deupeuch et al., 2016; Cantane et al., 2012; Queiroz et al., 2014; Florés-Motaño et al., 2016). A Figura 22, mostra os resultados de Stripping de CO obtidos em meio ácido,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , para os eletrocatalisadores utilizados. O Stripping de CO foi utilizado como reação eletroquímica de referência, uma vez que o número de elétrons trocados durante a eletro-oxidação do CO, adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho, a  $\text{CO}_2$  já é bem conhecido, como pode ser observado na equação 8 (De Souza et al., 2000; Deupeuch et al., 2016).



As Figura 22, mostra os sinais de  $m/z = 22$  e  $44$  analisados por DEMS durante o stripping de CO em meio ácido,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Em espectrometria de massas eletroquímica on-line, o sinal  $m/z = 22$  é atribuído a produção de  $\text{CO}_2$  duplamente ionizado [ $\text{CO}_2^{2+}$ ] durante a eletro-oxidação de etanol (Deupeuch et al., 2016; Cantane et al., 2012; Flores-Motaño et al., 2016). O sinal  $m/z = 44$  também é utilizado na literatura para quantificar  $\text{CO}_2$  ionizado [ $\text{CO}_2^+$ ], entretanto, este sinal também é atribuído ao acetaldeído [ $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ], dessa forma, fez-se o uso do sinal  $m/z = 22$  para não comprometer os resultados para a quantificação de  $\text{CO}_2$  (Deupeuch et al., 2016; Cantane et al., 2012; Florés-Motaño et al., 2016).

**Figura 22.** A) Correntes faradaicas do stripping de CO para os eletrocatalisadores sintetizados em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$  e B) e C) correntes iônicas para os sinais de  $\text{CO}_2^{2+}$  ( $m/z = 22$ ) e  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$ ), respectivamente.



As correntes iônicas do sinal  $m/z = 22$  e corrente faradaica obtida por Stripping de CO para os diferentes eletrocatalisadores podem ser correlacionadas através da equação 8 (Rizo et al., 2017; Florés-Motaño et al., 2016).

Equação 8. 
$$K_{22}^* = \frac{2I_{m/z=22, CO}}{I_{f,CO}}$$

Onde  $I_{m/z=22, CO}$  é a corrente iônica do sinal de carga/massa  $m/z = 22$ ,  $I_{f,CO}$  é a corrente faradaica do Stripping de CO, 2 é o número de elétrons trocados durante a eletro-oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  e  $K_{22}^*$  é a constante de calibração do sinal  $m/z = 22$ ,

necessária para quantificar parte da corrente oriunda da eletro-oxidação do etanol à  $\text{CO}_2$ . Os valores de  $K_{22}^*$  encontrados para os diferentes eletrocatalisadores utilizados neste trabalho são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores de  $K_{22}^*$  para os diferentes eletrocatalisadores

Eletrocatalisadores	$K_{22}^*$
Pt/C	$1,99 \times 10^{-6}$
Pt80Rh20/C	$2,95 \times 10^{-6}$
Pt80Ru20/C	$2,73 \times 10^{-6}$

Os valores encontrados para  $K_{22}^*$  de todos os eletrocatalisadores são próximos aos encontrados na literatura para a reação de oxidação de etanol comum (Queiroz et al., 2014).

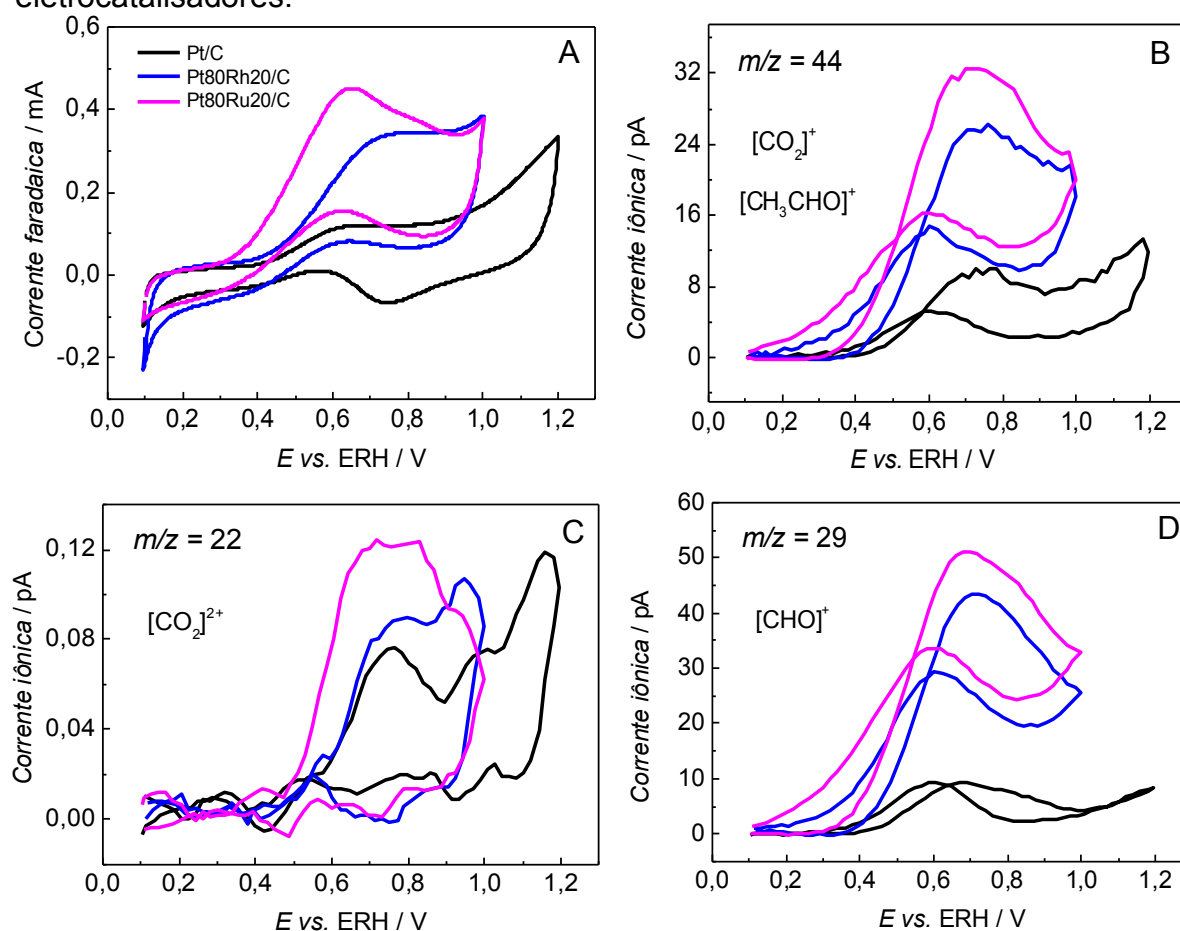
#### 4.4.2 Reação de oxidação de etanol – ROE

Sabe-se que a reação de oxidação de etanol (ROE) a  $\text{CO}_2$  (com saldo de 12  $e^-$  por molécula de etanol) pode ocorrer de forma incompleta, por meio de diferentes caminhos, podendo levar a formação de acetaldeído (com saldo de 2  $e^-$  por molécula de etanol) e ácido acético (com saldo de 4  $e^-$  por molécula de etanol). Os mecanismos de cinética envolvidos em ROE têm sido largamente estudados (Rizo et al., 2017; Florés-Motaño et al., 2016; Queiroz et al., 2014).

Assim, os produtos da reação de eletro-oxidação do etanol de mesocarpo de coco de babaçu usando eletrocatalisadores de Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C foram monitorados usando Espectrometria de massas eletroquímica diferencial on-line (DEMS). A formação de  $\text{CO}_2$  foi monitorada usando o sinal de carga/massa  $m/z = 22$ , o qual corresponde ao íon duplamente ionizado [ $\text{CO}_2^{2+}$ ] e a formação de acetaldeído foi acompanhada pelo sinal  $m/z = 29$ , que corresponde ao fragmento [ $\text{CHO}^+$ ] (Rizo et al., 2017; Florés-Motaño et al., 2016; Queiroz et al., 2014).

Na Figura 23 são apresentados os voltamogramas cíclicos, obtidos por DEMS, obtidos durante os experimentos de eletro-oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre os electrocatalisadores sintetizados (Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C). A partir desses resultados é possível observar que os electrocatalisadores bimetálicos apresentam maiores densidades de correntes e iniciam a oxidação do etanol em potencial próximo a  $0,3 \text{ V}$ , enquanto o electrocatalisador monometálico Pt/C inicia a oxidação do etanol a partir de potencial  $0,4 \text{ V}$ , este fenômeno pode ser explicado pelo fato de o processo de desidrogenação ocorrer de forma mais fácil para os electrocatalisadores bimetálicos (Rizo et al., 2017; Florés-Motaño et al., 2016; Queiroz et al., 2014).

**Figura 23.** A) Correntes faradaicas e sinais de massas registrados para a formação de  $\text{CO}_2$  B) e C) ( $m/z = 22 \text{ CO}_2^{2+}$  e  $m/z = 44 \text{ CO}_2^+$ ) e acetaldeído C) e D) ( $m/z = 29 \text{ CHO}^+$  e  $m/z = 44 \text{ CH}_3\text{CHO}^+$ ) para a oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para os diferentes electrocatalisadores.



A Figura 23, também mostra os sinais de massas  $m/z = 22$ , 29 e 44, analisados por DEMS durante os experimentos de reação de oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu. Os resultados mostram que a formação de  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 22$ ,  $\text{CO}_2^{2+}$ ) tem início próximo a 0,5 V para todos os eletrocatalisadores utilizados e apresentam máximas correntes iônicas em potencial próximo a 0,8 V, mas os eletrocatalisadores bimetálicos apresentam as maiores densidades de corrente iônicas.

Em contrapartida, a formação de acetaldeído, acompanhada através do sinal  $m/z = 29$  que corresponde ao fragmento  $[\text{CHO}^+]$ , tem início em potencial inferior a 0,4 V e apresenta densidades de correntes iônicas superiores as densidades de correntes iônicas atribuídas a formação de  $\text{CO}_2$ , com os eletrocatalisadores bimetálicos de Pt80Rh20/C e Pt80Rh20/C se sobressaindo-se em relação ao eletrocatalisador monometálico de Pt/C. Todos os eletrocatalisadores apresentam densidades máximas de correntes em pontecial próximo a 0,7 V. Esses resultados mostram que a maior parte das correntes faradaicas e o início da oxidação em potencial próximo a 0,4 V nos resultados obtidos para a reação de oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu são decorrentes da formação de acetaldeído de sinal  $m/z = 29$   $[\text{CHO}^+]$ . Resultados semelhantes são descritos por Queiroz et al., 2016, em seu trabalho sobre oxidação de etanol usando eletrocatalisadores a base de platina.

A eficiência de corrente de  $\text{CO}_2$  para os diferentes eletrocatalisadores utilizados foi determinada a partir dos valores das correntes faradaicas e iônicas obtidas durante a reação de oxidação do etanol de mesocarpo de coco babaçu através da equação 9 (Rizo et al., 2017; Florés-Motaño et al., 2016; Queiroz et al., 2014).

$$\text{Equação 9.} \quad Aq_{\text{CO}_2} = \frac{6I_{m/z=22}}{K_{22}^* I_f}$$

Onde  $Aq_{\text{CO}_2}$  é a eficiência de corrente de  $\text{CO}_2$  obtida em porcentagem, 6 corresponde ao número de elétrons trocados por molécula de  $\text{CO}_2$  produzida,



$I_{m/z=22}$  é a corrente iônica correspondente ao sinal  $m/z = 22$ ,  $I_f$  é a corrente faradaica obtida da reação de oxidação do etanol e  $K_{22}^*$  é a constante de calibração do sinal  $m/z = 22$  (Rizo et al., 2017; Cantane et al., 2012; Queiroz et al., 2014).

Os resultados da eficiência de corrente de  $\text{CO}_2$ ,  $A_{q\text{CO}_2}$ , para os diferentes eletrocatalisadores utilizados durante a reação de oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Taxa de eficiência de corrente de  $\text{CO}_2$  ( $A_{q\text{CO}_2}$ ) durante a eletro-oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu na concentração de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  para os diferentes eletrocatalisadores sintetizados

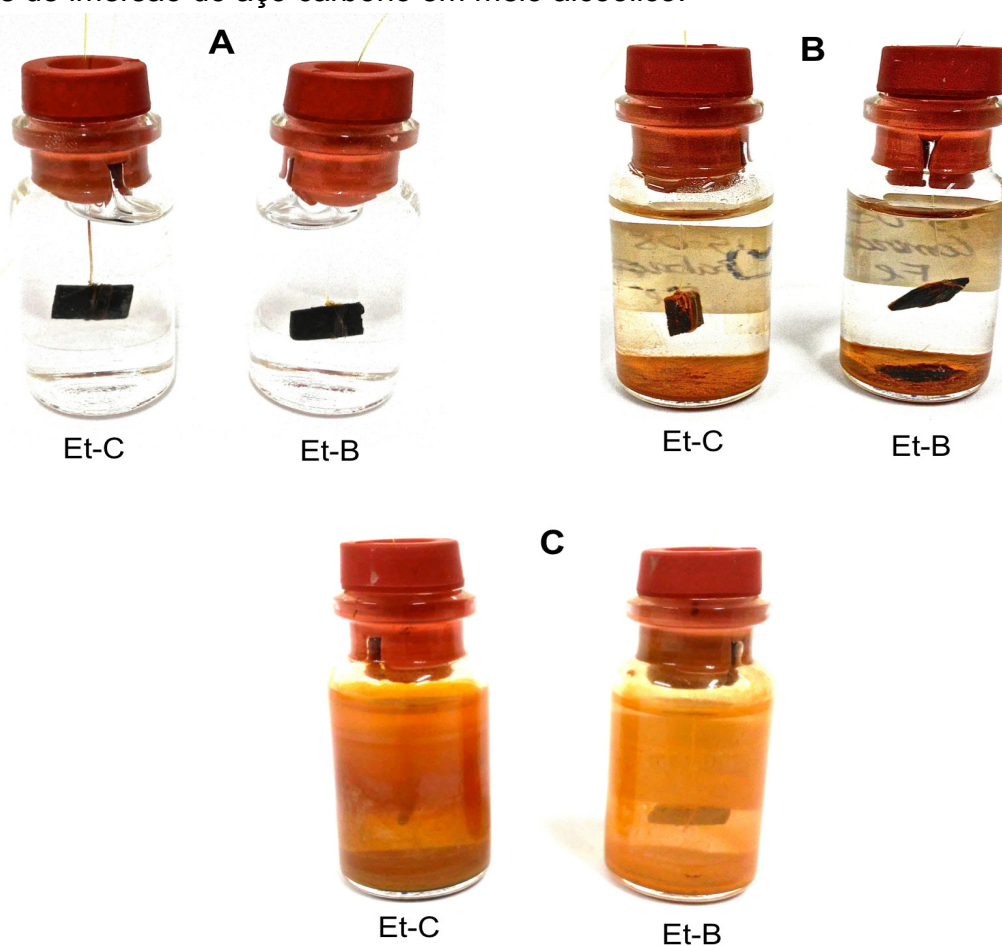
Eletrocatalisadores	$A_q(\text{CO}_2)$
Pt/C	0,65%
Pt80Rh20/C	0,40%
Pt80Ru20/C	0,60%

Através dos valores de  $A_{q\text{CO}_2}$ , mostrados na Tabela 8 é possível perceber que os eletrocatalisadores Pt/C, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C apresentam eficiência de corrente de  $\text{CO}_2$  bem próximas, todas abaixo de 1%. Tal fato, revela que a maior parcela dos produtos da oxidação do etanol de mesocarpo de coco de babaçu é formada por acetaldeído, produto que gera menos impacto ambiental quando comparado ao  $\text{CO}_2$  liberado na atmosfera durante a queima de combustível. Estudos como o de Queiroz et al., 2014, apresentam cálculos de eficiência de  $\text{CO}_2$  realizados por meio de DEMS, para a oxidação de etanol comercial, utilizando diferentes eletrocatalisadores a base de platina, valores entre 2 e 20% de correntes são atribuídas a formação de  $\text{CO}_2$ , o que sugere que a oxidação de etanol comercial utilizando eletrocatalisadores a base de platina leva a formação de até 20 vezes mais de  $\text{CO}_2$  que a oxidação de etanol de mesocarpo de coco babaçu utilizando os mesmos tipos de eletrocatalisadores, demonstrando assim que a oxidação de etanol de mesocarpo de coco de babaçu polui menos o meio ambiente.

#### 4.5 Ensaio de corrosão de superfícies metálicas em meio de etanol

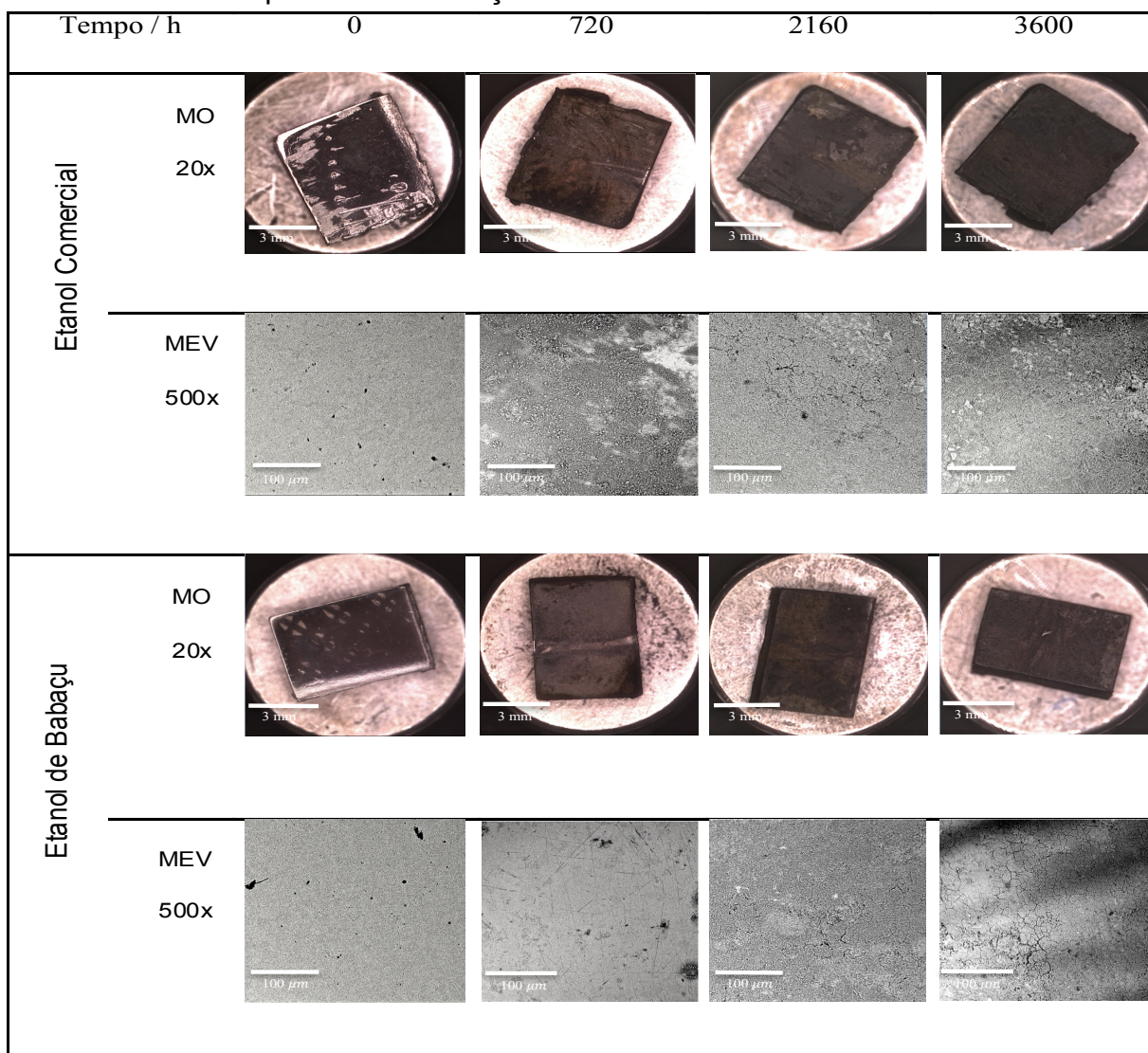
A Figura 24 mostra o processo de oxidação sofrido pelo aço carbono 1020 imerso em meio etanol comercial (Et-C) e etanol de mesocarpo de coco de Babaçu (Et-B) ao longo de 6 meses. Observando as imagens é possível observar que o processo de corrosão sofrido pelo aço carbono 1020 é praticamente o mesmo para os dois alcoóis avaliados, apresentando uma nítida alteração na coloração das soluções alcoólicas e deposição de óxidos metálicos no fundo dos recipientes, oriundos do processo de corrosão das superfícies do aço carbono.

**Figura 24.** Sistema usado para a avaliação do processo de oxidação de aço carbono 1020 em meio a etanol comercial (Et-C) e etanol de mesocarpo de coco de babaçu (Et-B) na concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A) 1 dia, B) 30 dias e C) 180 dias de imersão do aço carbono em meio alcoólico.



A Figura 25 mostra imagens feitas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies de amostras de aço carbono em meio de etanol comercial e de babaçu (95% volume de água e pH = 6) ao longo do tempo. O processo de corrosão das superfícies do aço carbono em meio de etanol foi investigado durante seis meses, totalizando aproximadamente 3600 horas. As microfotografias das superfícies do aço carbono são da região central das amostras, uma vez que é muito difícil encontrar o mesmo ponto de uma amostra usando MEV.

**Figura 25:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica de aço carbono submetido a ensaios de oxidação em meio de etanol comercial e etanol de mesocarpo de coco babaçu.



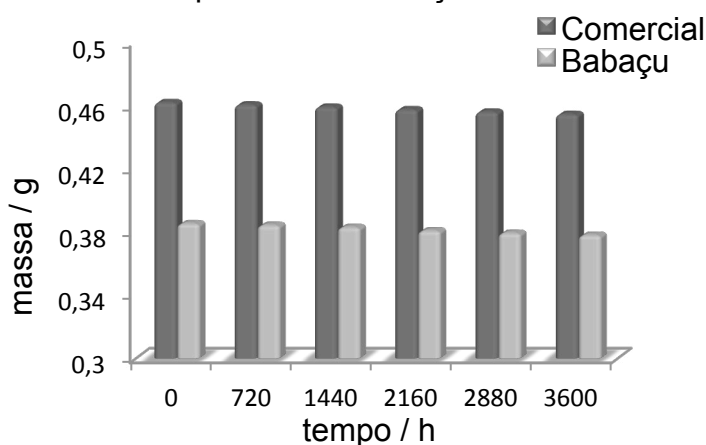
Os resultados obtidos por MO e MEV revelaram alterações nas superfícies dos metais em contato com os alcoóis estudados. Através das imagens de

microscopia óptica, aumentadas 20 vezes, mostradas no Quadro 1, é possível notar mudanças na coloração do aço carbono. Tal fato evidencia a ocorrência de reação de oxidação das superfícies do aço, ocasionada devido ao contato do mesmo com os alcoóis por um período prolongado de tempo.

Com o uso da microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 500 vezes, Figura 25, foi possível analisar com mais detalhes os efeitos da oxidação da superfície do aço carbono exposto aos alcoóis. Notou-se que com o aumento progressivo de tempo de exposição, a superfície do aço carbono que antes era lisa e homogênea passou a apresentar manchas escuras e claras em sua superfície, além do surgimento de pequenas elevações e fissuras sobre a superfície do aço carbono, efeitos causados pelo ataque dos alcoóis sobre a superfície deste durante um período prolongado de tempo de exposição do aço aos alcoóis.

A Figura 26, mostra a variação na perda de massa do aço carbono durante o tempo de submersão em etanol comercial e etanol de babaçu. Percebe-se que a perda de massa devido a corrosão causada pelos dois alcoóis sobre o aço carbono ocorre em velocidades próximas para os dois alcoóis estudados, revelando que ambos os alcoóis causam progressiva perda de massa de metal, com taxas de perdas de massas de  $2,08 \times 10^{-6} \text{g/h}$  e  $2,03 \times 10^{-6} \text{g/h}$  para o etanol comercial e etanol de babaçu, respectivamente.

**Figura 26.** Taxa de perda de massa de aço carbono em meio etanol comercial e em meio etanol de mesocarpo de coco babaçu.



Em seus estudos sobre o papel da água na corrosão de aço carbono em meio de etanol, Lou; Singh, 2011, concluíram que em soluções aquosas, sem etanol, a

perda de massa do metal aumenta consideravelmente, ou seja, a água desempenha importante papel no processo de corrosão de superfícies metálicas (Gentil, 2007).

Samusawa; Shiotani, 2015, investigaram a influencia de ácidos orgânicos, íons cloreto e água no processo de corrosão de aço carbono em meio a etanol, concluindo que tais contaminantes presentes no etanol são os principais responsável pelos processos corrosivos sofridos pelo aço carbono. Dessa forma é possível concluir que os dois alcoóis avaliados neste estudo devem conter a mesmo proporção entre si de substâncias que atribuem ao etanol caráter corrosivo, uma vez que os dois alcoóis aqui estudados apresentaram comportamentos semelhantes frente aos ensaios de corrosão de superfícies metálicas (Abel; Virtanen, 2015; Samusawa; Shiotani, 2015).

## 5. CONCLUSÃO

As análises de FTIR e CLAE, revelaram que o etanol obtido a partir da fermentação de mesocarpo do coco babaçu apresenta perfil semelhante ao etanol comercial.

O método de preparo dos eletrocatalisadores se mostrou muito eficaz, com boa dispersão dos metais sobre o suporte de carbono Vulcan. Os eletrocatalisadores bimetalicos demonstraram melhores desempenho que o monometálico Pt<sub>100</sub>/C frente a reação de oxidação dos alcoóis avaliados em meio ácido. Os eletrocatalisadores bimetalicos, Pt80Rh20/C e Pt80Ru20/C, apresentaram as melhores composições e maiores áreas ativas e atividades catalíticas, demonstrando que a adição de um segundo metal a platina contribui para o maior desempenho dos eletrocatalisadores.

Os estudos de DEMS mostraram que todos eletrocatalisadores estudados durante a reação de oxidação de etanol de mesocarpo de babaçu apresentam eficiência de corrente de CO<sub>2</sub> próximo a 1%, o que significa que a maior parte dos produtos da oxidação do etanol avaliado é constituída por acetaldeído, produto menos nocivo ao meio ambiente que o CO<sub>2</sub> liberado durante a oxidação de combustíveis.

Os alcoóis avaliados apresentaram também poder oxidativo nos ensaios de corrosão de superfícies metálicas, promovendo taxas aproximadas de perda de massa do metal.

Os resultados alcançados neste trabalho mostram que o etanol obtido do mesocarpo de coco babaçu possui forte potencial para ser empregado em células a combustível, entretanto, mais pesquisas devem ser realizadas.

## REFERÊNCIAS

ABEL, J.; VIRTANEN, S. Corrosion of martensitic stainless steel in ethanol-containing gasoline: Influence of contamination by chloride, H<sub>2</sub>O and acetic acid. **Corrosion Science**, v. 98, p. 318-326, 2015.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>, acessada em Setembro de 2016.

BOZBA, S. E.; ERKEY, C. Supercritical fluids in fuel cell research and development. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 62, p. 1-31, 2012.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electroquímica, princípios, métodos e aplicações, reimpressão, **Livraria Almedina**, Coimbra, 1996.

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.

CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATANET, M.; LIMA, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 56-65, 2012.

CINELLI, B. A.; LÓPEZ, J. A.; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D. M. G.; CASTRO, A. M. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the context of biorefinery. **Fuel**, v. 124, p. 41-48, 2014.

CINELLI, B. A.; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D. M. G.; CASTRO, A. M. A brief review on the emerging technology of ethanol production by cold hydrolysis of raw starch. **Fuel**, v. 150, p. 721-729, 2015.

CHEN, J. P.; WU, K. W.; FUKUDA, H.; Bioethanol production from uncooked raw starch by immobilized surface-engineered yeast cells. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 145, p. 59-67, 2008.

D'ALKAINE, C. V.; FILHO, R. A.; BULHÕES, L. SO. S. Estudos de corrosão do sistema etanol – aço 1020 – Parte I – Técnicas potencioestáticas e galvanostáticas. Anais do 7.º Senacor, Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO-SENAI, p. 166, 1980.

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

DEUPEUCH, A. B.; MAILLARD, F.; CHATANET, 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.

DOS SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G. S. Estudos de Corrosão em meio de etanol. **INTERCORR, ABRACO**, Fortaleza/CE, 2010.

DOS SANTOS, V. P.; FILHO, G.T. 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, n. 6, p. 856-863, 2001.

FLORÉS-MOTAÑO, J.; GARCÍA, G.; GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; RODRÍGUEZ, J. L.; PLANES, G. A.; PASTOR, E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic médium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 121-131, 2016.

GENTIL, V. Corrosão, 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GRANJA, D. S. S.; SILVA, L. M.; RODRIGUES, I. A. Nanomateriais aplicados como eletrocatalisadores na reação de oxidação de etanol. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1635-1650, 2015.

GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 319-348, 2002.

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, p. 121-129, 2008.

LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOU, X. SINGH, P. M. Phase angle analysis for stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol: Experiments and simulation. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1835-1847, 2011.

MACIEL, A. P. Biocombustíveis de Babaçu, Ensaio Técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis a partir do coco Babaçu. 1ª ed., **EDUFMA**, cap. 21, São Luís, 2016.

MAKSIC, A.; SMILJANIC, M.; MILJANIC, S.; RAKOCEVIC, Z.; STRBAC, S. Ethanol oxidation on Rh/Pd(poly) in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 323-331, 2016.

NART, F. C.; VIELSTICH, W. Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and Applications. Normalization of porous active surfaces, ©**John Wiley & Sons**, Ltd, Chichester, v.2, parte 3, p.302-315, 2003.



NETO, A. O.; 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.

PECH-RODRÍGUES, W. J.; GONZÁLEZ-QUIJANO, D.; VARGAS-GUTIÉRREZ, G.; MORAIS, C. Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 654-662, 2017.

PRADO, A. G. S. Química Verde, os desafios da Química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

QUEIROZ, A. C.; SILVA, W. O.; RODRIGUES, I. A.; LIMA, F.H.B. Identification of bimetallic electrocatalysts for ethanol and acetaldehyde oxidation: Probing C<sub>2</sub>-pathway and activity for hydrogen oxidation for indirect hydrogen fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 423-435, 2014.

RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUNTANCEAU, 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, p. 6999-7006, 2007.

RIZO, R.; SEBASTIÁN, D.; LÁZARO, M. J.; PASTOR, E. On the design of Pt-Sn eficiente catalyst for carbono monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 246-254, 2017.

ROBERTSON, G. H. et al.; Native or raw starch digestion: A key step in energy eficiente biorefining of grain; **Jornal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 353-365, 2005.

SAMUSAWA, I.; SHIOTANE, K.; Influence and role of the ethanol minor constituents of fuel grade ethanol on corrosion behavior of carbono steel. **Corrosion Science**, v. 9, p. 266-275, 2015.

SANCHES, O. J.; CARDONA, C. A.; Trends in biotechnology production of fuel ethanol from diferente feed stocks; **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5270-5295, 2008.

SHAO, Y.; YIN, G.; ZHANG, J.; GAO, Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbono black and carbono nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5853-5857, 2006.

SILVA, W. O. Eletrocatalise da oxidação de etanol sobre catalisadores a base de Pt-SnO<sub>2</sub>: Um estudo de DEMS. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Brasil, 2013.

TESTER, R. F.; QI, X.; KARKALAS, J.; Hydrolysis of native starches with amylases; **Animal Feed Science and Technology**, v. 130, p. 39-54, 2006.

TORRES, Y. J. S. S. Estudo da hidrólise enzimática do amido do mesocarpo de Babaçu, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Brasil, 2014.

VIGIER, F.; CONTANCEAN, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of the ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn Catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1, p. 81-89, 2004.

WANG, J.; YIN, G.; SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 331-339, 2007.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

ZANIN, G. M. Et al. Brazilian bioethanol program; **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84-86, p. 1147-1161, 2000.

ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVIRIKAKIS, M.; ADZIC, R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with diferente substrates. **Angwandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2132-2135, 2005.

ZHENG, Y.; YU, C.; CHENG, Y.; LEE, C.; SIMMONS, C.; DOOLEY, T.; ZHANG, R.; JENKINS, R.; VANDER GHEYNS, J.; Integrating sugar beet pulp storage, hydrolysis and fermentation for fuel ethanol production. **Appl. Energy**, v. 93, p. 168-175, 2013.

ZHOW, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: The effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.