

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

FERNANDA DE ALMEIDA NUNES

**EFEITO CATALÍTICO DE ELETRODOS DE Pt/C , PtIr/C, PtW/C E PtRe/C
SOBRE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL E GLICEROL.**

São Luís - MA

2012

FERNANDA DE ALMEIDA NUNES

**EFEITO CATALÍTICO DE ELETRODOS DE Pt/C , PtIr/C, PtW/C E PtRe/C
SOBRE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL E GLICEROL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica

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

**São Luís - MA
2012**

Nunes, Fernanda de Almeida.

Efeito catalítico de eletrodos de Pt/C, PtIr/C, PtW/C e PtRe/C sobre reação de oxidação de etanol e glicerol./ Fernanda de Almeida Nunes – São Luís, 2012.

68 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Isaide de Araujo Rodrigues.

Dissertação (Mestrado)–Universidade Federal do Maranhão Programa de Pós Graduação em Química, 2012.

1. Reações químicas-eletrodos. 2. Etanol. 3.Glicerol.I. Título

CDU 544.653

FERNANDA DE ALMEIDA NUNES

**EFEITO CATALÍTICO DE ELETRODOS DE Pt/C , PtIr/C, PtW/C E PtRe/C
SOBRE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL E GLICEROL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação da Universidade Federal do
Maranhão, para a obtenção Título de Mestre
em Química.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr^a. Isaide de Araujo Rodrigues
Orientadora

Prof. Dr Nelson Ramos Stradiotto
DEQUI-UNESP

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
DEQUI-UFMA

A Deus por tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Isaide de Araujo Rodrigues pela dedicação, paciência, amizade e orientação durante estes anos de convívio.

Ao professor Nelson Ramos Stradiotto por ter me recebido em seu grupo durante a realização de parte da metodologia experimental.

Ao Instituto de Química de Araraquara/UNESP e ao Instituto de Química de São Carlos/USP pela realização das análises de caracterização das nanopartículas.

À Universidade Federal do Maranhão pelo apoio institucional.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Aos amigos do LELQ, Laboratório de eletroquímica, pela sincera amizade e pela valiosa colaboração durante a realização deste trabalho.

A minha família pelo apoio incondicional, pelo carinho de sempre e pelo exemplo de equilíbrio e ética.

Ao meu marido, Dimas, pelo apoio e por estar sempre presente.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.*

Albert Einstein

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
CAPÍTULO I.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
1.1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	15
1.1.2 NANOTECNOLOGIA.....	25
CAPÍTULO II.....	28
2. OBJETIVOS.....	29
2.1 Objetivo geral.....	29
2.2 Objetivos específicos.....	29
CAPÍTULO III.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1 REAGENTES.....	31
3.2 LIMPEZA DO MATERIAL.....	31
3.3 ELETRODOS.....	31
3.3.1 Tratamento dos eletrodos de trabalho.....	31
3.3.2 Síntese dos catalisadores.....	32
3.3.2.1 Pré-tratamento do carbono.....	32
3.3.2.2 Procedimento para síntese das nanopartículas.....	33
3.3.2.3 Normalização da área pela carga mássica da platina.....	34
3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	35
3.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	36
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
3.6.1 Difractometria de raios X.....	36
3.6.2 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	36
3.6.3 Análise de energia dispersiva de raios X/Microscopia eletrônica de transmissão.....	37
3.6.4 Voltametria cíclica.....	37

3.6.5	Cronoamperometria.....	38
	CAPÍTULO IV.....	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	40
4.1.1	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X – XPS.....	40
4.1.2	Difratometria de raios X – DRX.....	43
4.1.3	Análise de energia dispersiva de raios X/Microscopia eletrônica de transmissão – EDX/MET.....	46
4.2	Comportamento dos eletrocatalisadores em soluções aquosas ácidas com técnica de Voltametria Cíclica.....	49
4.3	Oxidação eletroquímica de alcoóis sobre os eletrocatalisadores.....	51
	CAPÍTULO V.....	59
5.	CONCLUSÃO.....	60
	CAPÍTULO VI.....	62
6.	REFERÊNCIAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Esquema do funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC.....	17
Figura 2 Voltamograma do eletrodo de carbono vulcan sem tratamento e após o tratamento com ácido nítrico 5 mol.L ⁻¹	33
Figura 3 Célula utilizada para as medidas eletroquímicas.....	35
Figura 4 Espectros de XPS de alta resolução na região de Pt 4f: Pt/C, PtRe/C, PtIr/C e PtW/C.....	41
Figura 5 Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores, (A) PtRe/C, (B) Pt/C, (C) PtIr/C e (D) PtW/C.....	44
Figura 6 Micrografias dos catalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtRe/C e PtW/C, com seus histogramas.....	49
Figura 7 Voltamogramas cíclicos de H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ sobre os eletrodos de (A) Pt/C, (B) PtRe/C, (C) PtIr/C e (D) PtW/C.....	50
Figura 8 Voltamogramas cíclicos para oxidação de etanol em presença de solução 0,5 mol.L ⁻¹ . H ₂ SO ₄ sobre os eletrodos estudados a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹	52
Figura 9 Voltamogramas cíclicos para oxidação de glicerol em presença de solução 0,5 mol.L ⁻¹ . H ₂ SO ₄ sobre os eletrodos estudados a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹	53
Figura 10 Cronoamperogramas a 0,6 V para etanol e glicerol em presença de solução de 0,5 mol.L ⁻¹ . H ₂ SO ₄ sobre os eletrodos estudados.....	56
Figura 11 Curvas de polarização no estado estacionário para etanol e glicerol em presença de solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ sobre os eletrodos estudados.....	58

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 Soluções utilizadas na síntese das nanopartículas.....	34
Tabela 2 Carga da platina nos catalisadores estudados.....	35
Tabela 3 Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f _{7/2} dos catalisadores estudados indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.....	42
Tabela 4 Dados obtidos dos difratogramas dos catalisadores estudados.....	45
Tabela 5 Comparação entre razões atômicas e tamanho médio das partículas.....	47

RESUMO

Neste trabalho, nanocatalisadores de Pt/C, PtRe/C, PtIr/C e PtW/C suportados em carbono foram preparados pelo método de redução por álcool e caracterizados usando as técnicas de Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de raios-X (DRX), Energia Dispersiva de raios-X (EDX) e Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O comportamento eletroquímico dos nanocatalisadores frente às reações de oxidação de etanol e glicerol foi avaliado por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria.

Os resultados mostraram que as nanopartículas de PtRe/C apresentaram melhor desempenho catalítico na faixa de potenciais de interesse para células à combustível. Pode-se sugerir que este comportamento se deve a presença do Re que intensificou o desempenho do catalisador auxiliando a formação de sítios mais reativos para melhorar o processo de oxidação.

Palavras-Chaves: células a combustível, eletro oxidação, nanopartículas, etanol, glicerol.

ABSTRACT

In this work, nanocatalysts of Pt/C, PtRe/C PtIr C and PtW/C supported on carbon were prepared by the alcohol reduction process and characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical behavior of nano catalysts in the presence of ethanol and glycerol were evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry.

The results indicated that the nanoparticles PtRe/C showed better catalytic performance in the range of interest potential for direct alcohol fuel cells, up to 0.6 V. It can be suggested that this behavior is due to the presence of Re that intensified the catalyst performance aiding the formation of more reactive sites to improve the oxidation process.

Key words: fuel cells, electro oxidation, nanoparticles, ethanol, glycerol

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Atualmente há cada vez mais centros de pesquisas envolvidos em projetos com o objetivo de encontrar fontes de energia alternativas ao petróleo, visando diminuir a dependência mundial deste, que como fonte de energia não renovável, tende a esgotar-se, bem como solucionar ou ao menos amenizar as questões ambientais decorrentes do uso indiscriminado de combustíveis derivados do petróleo, como: a emissão de gases tóxicos para a atmosfera, aumento da temperatura do planeta, além dos danos causados à saúde por comprometer a qualidade do ar que respiramos [1].

Neste contexto, algumas tecnologias vêm despertando muito interesse em nível internacional como as células a combustível e os biocombustíveis, por exemplo. Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte continuamente a energia química em energia elétrica, através de reações de oxidação-redução. São constituídas basicamente por dois eletrodos separados por um eletrólito. No ânodo ocorre a reação de oxidação de um combustível e no cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio, reduzindo a possibilidade de formação de poluentes.

No Brasil as pesquisas sobre a tecnologia das células a combustível iniciaram a partir do ano de 1970 e atualmente vários grupos se dedicam a esta área de pesquisa. O etanol é um combustível muito atrativo e muito estudado pelos grupos brasileiros pelo fato de ser um produto onde a tecnologia para sua produção já tem uma infraestrutura estabelecida no país, além de ser um combustível renovável e da possibilidade de sua produção a partir da cana-de-açúcar, de grande abundância no Brasil.

O uso dos biocombustíveis, por sua vez, apresenta uma série de benefícios, como a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, além da possibilidade de desenvolvimento regional [2]. Um combustível, em particular, que apresenta elevado potencial como biocombustível é o biodiesel, que pode ser obtido a partir de diversas matérias primas, como: óleos vegetais e gorduras animais. Atualmente sua produção é de grande interesse econômico e recebe grandes incentivos do governo.

Entretanto, assim como o crescimento da produção de biodiesel no mundo, cresce também uma preocupação com o destino adequado que as indústrias de produção de biodiesel devem dar ao glicerol, que é produzido juntamente com o biodiesel, já que para cada tonelada de biodiesel produzido são obtidos 100 Kg de glicerol [3].

Uma alternativa interessante é a utilização do glicerol como combustível em células a combustível, com oxidação direta de alcoóis, uma vez que o glicerol pode ser cataliticamente convertido em energia através da oxidação de seus três grupos hidroxilas ($-OH$).

1.1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Uma célula a combustível converte a energia química de um combustível e de um oxidante diretamente em energia elétrica [4]. As células a combustível podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e de acordo com a temperatura de operação em cinco tipos: Aquelas que operam com altas temperaturas que são as células a óxidos sólidos e as células a carbonato fundido e as que operam em baixas temperaturas que são as células a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), as células alcalinas e as células a ácido fosfórico (PAFC).

Segundo Wendt, Gotz e Linardi [4] o princípio das células a combustível foi descoberto no ano de 1835 por Sir William Grove. Os experimentos continuaram quando por volta de 1930, Bacon construiu a primeira célula a combustível funcional que operava com eletrólito alcalino, temperatura de 200°C e que sob alta pressão. Na década de 50 Broers e Ketelaar iniciaram seus experimentos que deram origem às células usadas anos mais tarde nos programas espaciais norte-americanos. Entretanto as células desenvolvidas até então eram de altíssimo custo, o que fazia desta tecnologia inviável para sua aplicação em alta escala.

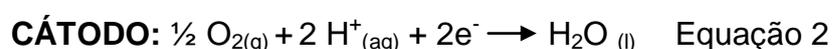
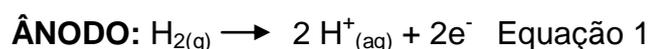
No ano de 1960, a tecnologia de células a combustível apresentou grandes progressos, após desenvolvimento das células a ácido fosfórico, que apresentavam algumas vantagens como o fato de serem mais tolerantes ao monóxido de carbono que as células alcalinas (permitem um teor de 1% de CO no ânodo da célula).

No Brasil as pesquisas sobre a tecnologia das células a combustível iniciaram a partir do ano de 1970 e atualmente vários grupos se dedicam a esta área de pesquisa. O etanol é um combustível muito atrativo e muito estudado pelos grupos brasileiros pelo fato de ser um produto onde a tecnologia para sua produção já tem uma infra estrutura estabelecida no país, além de ser um combustível renovável e da possibilidade de sua produção a partir da cana-de-açúcar, de grande abundância no Brasil.

A Figura 1 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC, que está entre as células mais eficientes e operam oxidando hidrogênio (combustível) no anodo e reduzindo oxigênio do ar no cátodo, este processo tem como único produto de reação a água, logo não há produção de poluentes.

Nas reações abaixo é possível observar que o ânodo da célula é alimentado com o hidrogênio que é oxidado havendo a produção de dois elétrons e dois prótons. Os elétrons produzidos no ânodo são transportados através de um circuito elétrico e são utilizados para produzirem trabalho (corrente contínua) e os prótons são transportados através do eletrólito para o cátodo. O cátodo é alimentado por oxigênio e reage com os prótons e elétrons produzidos na reação anódica formando água.

As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo são respectivamente:



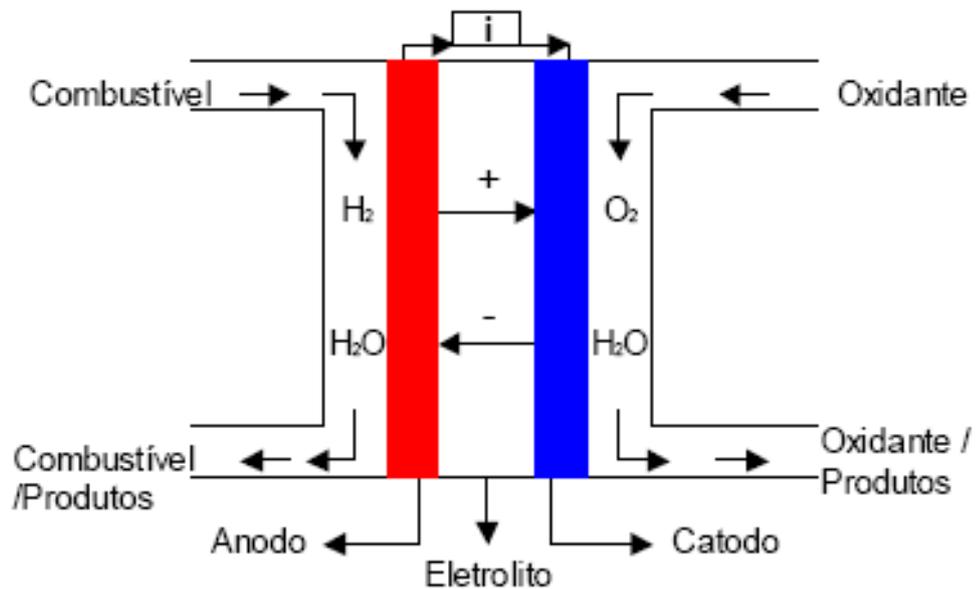


Figura 1: Esquema do funcionamento de uma célula a combustível.

As células a combustíveis que operam em baixas temperaturas, entre 60-200 °C, apresentam um grande potencial para serem usadas em larga escala, entretanto, as reações que ocorrem no interior destas células, tanto a reação de oxidação do combustível quanto a reação de redução de oxigênio, necessitam de eletrocatalisadores para aumentar a velocidade das reações. Neste sentido, a busca por materiais que possam atuar como eletrocatalisadores para estas reações, assim como um combustível adequado é de extrema importância.

As células atuais mais eficientes utilizam como combustível o hidrogênio, entretanto o hidrogênio utilizado não é um combustível primário e precisa ser produzido, por um processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio, por exemplo. Por outro lado, há o inconveniente de armazenar e distribuir este combustível que requer tecnologias relativamente sofisticadas o que dificulta o uso do mesmo [4].

Assim, têm sido desenvolvidas células que operem diretamente com combustíveis líquidos, pois são mais fáceis de manipular e armazenar. Os alcoóis surgem como possíveis combustíveis para aplicações móveis, portáteis e estacionárias [5].

Nas células a combustível específica com oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas, a energia elétrica é gerada a partir das reações de decomposição destas moléculas a CO_2 no ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido a H_2O no cátodo [6,7].

As reações associadas à célula a combustível que ocorrem sobre a superfície do eletrodo, envolvendo a interação com compostos orgânicos, são processos eletrocatalíticos e envolvem espécies adsorvidas [8].

Dentre os alcoóis, o metanol é uma alternativa atrativa para ser utilizado como combustível devido a facilidade na manipulação, baixo custo e alta densidade de energia [9]. Este álcool tem sido usado diretamente como combustível em células de membrana trocadora de prótons, na forma de vapor ou líquido e opera em baixas temperaturas, $< 100^\circ\text{C}$ [7]. No entanto, o metanol é um combustível tóxico, possui baixo ponto de ebulição, 65°C , e apresenta altos índices de crossover, que ocorre quando a mistura de metanol e água atravessa a membrana no sentido ânodo-cátodo causando uma perda da atividade no cátodo, o que reduz o desempenho da célula [10]. Neste sentido, esforços estão sendo feitos para viabilizar o uso direto de outros alcoóis, em células a combustível, e o etanol desperta grande interesse para o Brasil e para o mundo [11].

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

O desenvolvimento de células a combustível de etanol direto é uma tecnologia promissora para a produção de energia em diversas aplicações. Entre vários alcoóis que podem ser usados como combustível alternativo, o etanol é bastante viável e é o mais promissor porque seu uso é relativamente mais seguro quando comparado ao metanol. Sendo um líquido é mais fácil de armazenar e manipular do que o hidrogênio. [12] Pode-se considerar também sua baixa toxicidade e o fato de ser produzido em larga escala a partir da biomassa existente no Brasil.

Entretanto, a principal desvantagem no uso do etanol esta relacionada a cadeia principal do álcool, a qual contém a ligação C-C, o que gera a dificuldade de promover a oxidação completa do etanol [13-15] devido ao fato de envolver o rompimento da ligação C-C e ainda oxidar os intermediários do tipo C-H e C-O que ficam adsorvidos fortemente sobre a superfície do catalisador de platina bloqueando os sítios ativos do mesmo e diminuindo os potenciais operacionais e a eficiência da célula [16,17]. A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a participação de espécies que contenham oxigênio que devem ser adsorvidos também nos sítios ativos do catalisador. O catalisador mais utilizado nessas reações é a platina, devido sua excelente capacidade de quebrar a ligação C-C, entretanto há o bloqueio da sua superfície, elevando assim o potencial de início da reação.

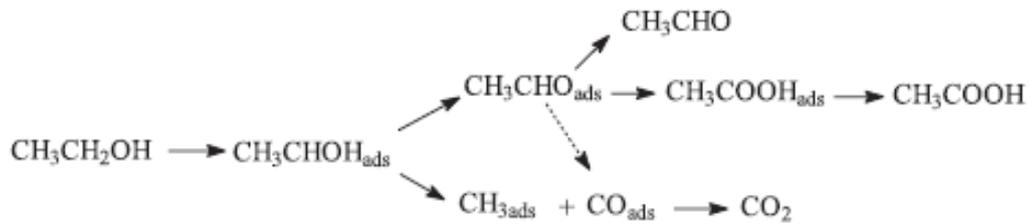
A platina é considerada o melhor catalisador para oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas e é extensivamente utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um metal nobre que além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos, possui alta capacidade de romper as

ligações entre os átomos de carbono, além de adsorver espécies orgânicas, a qual é sua principal vantagem em relação a outros metais nobres. Porém, a platina possui sobrepotencial relativamente alto, para oxidação de moléculas orgânicas e é rapidamente desativado [18,19], pois os adsorbatos produzidos na superfície do eletrodo podem formar espécies fortemente adsorvidas, as quais se comportam como venenos catalíticos [20,21]. O decréscimo da atividade eletrocatalítica do eletrodo ocorre devido ao bloqueio progressivo dos sítios ativos pelas moléculas fortemente adsorvidas [22].

A Equação 3 mostra o esquema para o mecanismo geral da reação de eletro oxidação do etanol, sobre catalisador de platina. A reação ocorre com a formação de intermediários como CO, CH₃CHO e CH₃COOH.

Através do esquema mostrado na Equação 3, pode-se observar que primeiramente o etanol é adsorvido na superfície do catalisador de platina e logo após sofre uma dissociação α -CH (CH₃CHOH_{ads}). Em seguida parte do etanol pode sofrer uma clivagem da ligação C-C formando C adsorvido linearmente (CH₃) e CO_{ads}. A outra parte do etanol adsorvido pode levar à formação de acetaldeído (CH₃CHO_{ads}) e CH₃COOH.

Estudos realizados por dos Anjos e seus colaboradores [13] utilizando técnicas espectrofotométricas, como FTIRS, mostram que esta seria a etapa mais simples da reação já que se observou uma grande quantidade de acetaldeído formado e que parte deste acetaldeído formado pode ficar adsorvido sobre a superfície do eletrodo, ficar em solução, ou se oxidar a CO₂ ou ainda reagir com espécies oxigenadas levando à formação de ácido acético.



Equação 3: Esquema da reação de oxidação de etanol.

CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL DIRETO

O desenvolvimento de células a combustível que funcionem com o glicerol como combustível representa uma alternativa de uso do glicerol excedente da produção do biodiesel. Uma vez que o glicerol é um álcool e pode ser cataliticamente convertido em energia a partir da oxidação das três funções hidroxila presente em sua estrutura. Além disso, apresenta algumas características importantes como o fato de não apresentar toxicidade, não ser inflamável e também não ser volátil, logo, trata-se de um combustível muito atrativo. [23]

Estudos mostram que o glicerol apresenta níveis de crossover três vezes inferior aos índices apresentados pelo uso do metanol em células a combustível, o que chama a atenção para a possibilidade do uso do glicerol. [24-26]

Ragsdale e Ashfield [26] afirmam que o glicerol bruto pode ser usado diretamente em células a combustível, sem a necessidade de custos para sua neutralização, destilação ou qualquer medida de purificação.

Neste contexto, vantagens como a baixa toxicidade, o alto potencial energético, e ainda a facilidade de obtenção a baixos custos, fazem com que o glicerol seja uma alternativa aos demais alcoóis para aplicações em células a

combustível. Todavia, estudos científicos mais específicos no sentido de definir os mecanismos reacionais do processo de oxidação do glicerol são de extrema importância para considerar a utilização deste álcool como combustível, bem como o estudo de catalisadores adequados para este processo. Uma vez que este mecanismo é pouco abordado na literatura.

A Equação 4 representa a reação de eletro oxidação de glicerol, a qual envolve a liberação de 14 elétrons por molécula, numa oxidação completa.



Equação 4: Esquema da reação de oxidação de glicerol.

Embora o mecanismo de oxidação do glicerol não seja completamente conhecido, sabe-se que há formação de vários intermediários, de acordo com as condições em que ocorra a reação, como o pH por exemplo. Entre estes intermediários podem-se citar: grupos alcoólicos secundários, dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico, os quais formam-se preferencialmente em condições ácidas, já em condições alcalinas grupos alcoólicos primários são preferencialmente formados e o ácido glicérico é obtido em maior proporção [28-31].

Estas espécies intermediárias, formadas a partir da oxidação incompleta do glicerol, podem adsorver-se fortemente na superfície do material eletrodico, inibindo a adsorção de novas moléculas deste triálcool e causando uma drástica queda de potência das células a combustível, uma vez que, estas espécies formadas são oxidadas em altos potenciais.

Além das espécies já descritas anteriormente, o monóxido de carbono (CO) é também usualmente identificado como produto intermediário decorrente das etapas de oxidação do glicerol. [32]

Em muitos estudos sobre as reações de eletro oxidação de alcoóis sobre eletrodos de platina, o monóxido de carbono (CO) aparece como um intermediário problemático da reação. Pode-se dizer que devido a forte interação com a Pt, as moléculas de CO adsorvido bloqueiam os sítios ativos do catalisador, diminuindo a velocidade da reação e conseqüentemente a eficiência da célula.

Esta forte interação entre a platina e o monóxido de carbono pode ser explicada analisando a ligação formada. Em geral, a ligação entre o CO e as superfícies metálicas pode ser descrita através de uma doação eletrônica do orbital 5σ , que está localizado próximo ao átomo de carbono da molécula de CO, para os orbitais desocupados do metal. Em função do aumento de carga sobre o metal, causado por esta ligação, também há uma retro-doação do metal, no intuito de amenizar esta carga, para os orbitais $2\pi^*$ da molécula de CO. Assim pode-se avaliar se a interação CO-Pt terá uma maior ou menor força de adsorção dependendo do grau de retro-doação do metal para os orbitais anti-ligante da molécula de CO. [33-34]

Estudos realizados por Gilman e Chu [30] mostram que para a reação de oxidação eletroquímica de CO ocorrer é necessária à presença de espécies oxigenadas, que embora não se possa afirmar a natureza destas espécies, acredita-se que sejam provenientes da água.

A reação de eletro-oxidação de CO apresenta um comportamento complexo na interface eletroquímica eletrodo/solução que depende de vários fatores,

tais como: a estrutura da superfície, o potencial de adsorção, além da presença de outros metais modificando a superfície dos catalisadores.

No intuito de melhorar a atividade catalítica deste eletrodo vários estudos vêm sendo realizados no sentido de modificar a superfície da platina e melhorar sua atividade e sua resistência aos acúmulos de venenos, tais como o CO [35-37].

A adição de segundo elemento foi amplamente usada como uma técnica de modificação e é sustentada na teoria bifuncional da eletrocatalise proposta por Watanabe e Motoo [34], a qual prevê que a atividade eletrocatalítica na oxidação de uma substância orgânica aumenta com a colaboração de duas espécies de átomos metálicos misturados em escala atômica e tendo diferentes propriedades de adsorção [34]. Esta evidência tem sido observada em trabalhos realizados usando alcoóis alifáticos primários, em que o eletrodo mais eficiente apresenta o rutênio como segundo elemento.

Pesquisas mostram que formação de ligas trimetálicas tem se mostrado uma alternativa eficiente para amenizar o problema de envenenamento do catalisador por CO, onde os metais são escolhidos de acordo com as suas propriedades em formar espécies oxigenadas, em baixos potenciais, que serão utilizadas para o processo de oxidação de CO a CO₂. [38]

1.1.2 NANOTECNOLOGIA

Atualmente podemos presenciar um aumento significativo no número de pesquisas científicas envolvendo nanomateriais. O que deu origem ao termo “Nanociência”, que pode ser descrito como o estudo e desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização, bem como a compreensão do comportamento de materiais em escala de tamanho nanométrica, buscando meios de controlar tamanho e propriedade, ao passo que nanotecnologia tem como objetivo o aproveitamento e aplicação, utilizando-se das propriedades inovadoras apresentadas por esses materiais. [39]

A utilização destes materiais apresenta uma série de vantagens, tais como a possibilidade de miniaturização de componentes eletrônicos e dispositivos diversos. Além da possibilidade de sintetizar estes nanomateriais alterando algumas propriedades sem alterar a composição química, o que chama muita atenção desta tecnologia. Pode-se dizer que tais variações nas propriedades das nanopartículas estão relacionadas à fração de átomos na superfície e como consequência estes átomos são menos estáveis termodinamicamente, apresentam altos valores de energia e são mais reativos. [40-42]

Entre os vários métodos existentes para o preparo das nanopartículas podemos organizá-los em dois grupos. Os métodos físicos de que consistem na obtenção das nanopartículas a partir do material em escala maior e manipulando até que atinjam a escala de tamanho desejada, e os métodos químicos que consistem no crescimento das partículas átomo a átomo. Neste caso a reação é interrompida quando se atinge o tamanho de partículas desejado.

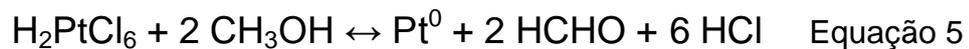
Os métodos químicos de síntese das nanopartículas já são conhecidos há bastante tempo e esta tecnologia está em constante desenvolvimento. Esforços estão sendo feitos no sentido da obtenção de nanopartículas estáveis na faixa de tamanho desejada. As nanopartículas esféricas apresentam mais facilidade de síntese, são termodinamicamente mais estáveis e por este motivo têm sido alvo da maioria dos estudos realizados atualmente [43]

As nanopartículas metálicas apresentam suas propriedades diretamente relacionadas com o seu tamanho. Já no fim do século XIX o cientista inglês Michael Faraday demonstrou que as cores das partículas coloidais de ouro mudam de acordo com o tamanho. As nanopartículas metálicas apresentam propriedades interessantes para várias aplicações entre elas aplicações ópticas, biológicas e ainda aplicação em catálise.

Os metais de transição conhecidos como metais do grupo da platina apresentam propriedades que chamam muito a atenção de inúmeros grupos de pesquisa. A alta estabilidade química, mesmo em altas temperaturas e a elevada atividade catalítica são exemplos das vantagens no uso destes metais. As nanopartículas de platina têm sido amplamente estudadas e apresentam grande potencial para aplicações em processos catalíticos, pelo fato da platina apresentar boa resistência em eletrólitos ácidos e ainda pela alta atividade catalítica. A síntese destas nanopartículas requer o controle de alguns parâmetros como tamanho, forma e dispersão das nanopartículas, para isso a escolha dos métodos de síntese é de grande importância.

O método da redução por álcool foi desenvolvido pelos cientistas Toshima e Yonezawa [49], para preparar dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição uniformes. Este método consiste em deixar em

sistema de refluxo uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, tendo como resultado dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas durante o processo reacional conforme equação 5.



Este método apresenta uma série de vantagens tais como:

- ✓ É um procedimento simples e bem reprodutível;
- ✓ As nanopartículas obtidas apresentam boa distribuição do tamanho;
- ✓ É possível obter materiais diferentes alterando as condições de preparação;
- ✓ Alterando variáveis como, o álcool, a temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos, as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e as dispersões obtidas são bastante estáveis.

Capítulo 2

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar sistemas nanoparticulados bimetálicos suportados em carbono (Pt/C , PtIr/C, PtW/C e PtRe/C), visando a utilização destes como catalisadores para as reações de oxidação de etanol e glicerol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Preparar os catalisadores Pt/C , PtIr/C, PtW/C e PtRe/C usando o método da redução por álcool (poliol);
- ✓ Caracterizar por diferentes técnicas as propriedades físicas do material obtido;
- ✓ Correlacionar estas propriedades com a atividade catalítica para a oxidação de etanol e glicerol com o intuito de compreender o papel de cada um dos metais usados (Re, Ir e W) na modificação da superfície da platina.

Capítulo 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam pureza analítica. Ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Merck), cloreto de irídio trihidratado (Merck), cloreto de tungstênio (Aldrich), cloreto de rênio hidratado (Aldrich), ácido sulfúrico (Merck), etileno glicol (Merck), etanol (Êxodo Científica), metanol (Merck) e nafion 5% (Aldrich). As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada.

3.2 LIMPEZA DO MATERIAL

Os materiais de vidro utilizados foram previamente tratados em soluções de permanganato de potássio baseificada com hidróxido de potássio e em seguida em soluções de água oxigenada a 5% e acidificada com ácido sulfúrico. Finalmente eram lavados com água purificada em um sistema Milli-Q Academic da Millipore.

3.3 ELETRODOS

Os eletrodos de trabalho usados nos experimentos foram Pt/C , PtIr/C, PtW/C e PtRe/C. Usou-se como eletrodo auxiliar um fio de platina e como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH)

3.3.1 Tratamento dos eletrodos de trabalho

O substrato usado para a preparação dos eletrocatalisadores foi o carbono vítreo, o qual foi previamente tratado com lixas d'água 600, 1200 e 2000. Em seguida foram polidos em suspensões aquosas de alumina com granulações de

1,0; 0,3 e 0,05 μm , para a obtenção de uma superfície perfeitamente espelhada e plana.

Em seguida foram lavados com excesso de água purificada e levados em banho de ultra-som por trinta minutos para remoção de possíveis partículas provenientes do processo de polimento.

3.3.2 Síntese dos Catalisadores

Os eletrocatalisadores contendo nanopartículas binárias a base de platina dispersa em carbono de alta área superficial foram preparados pelo método da redução por álcool.

3.3.2.1 Pré-tratamento do Carbono

O carbono de alta área superficial utilizado como suporte dos eletrocatalisadores foi o carbono Vulcan XC-72, com uma área superficial BET de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. O carbono Vulcan XC-72 foi submetido a um tratamento com HNO_3 5 mol.L^{-1} .

A Figura 2 mostra o voltamograma do Carbono Vulcan sem tratamento e com tratamento, onde se pode observar claramente o crescimento da corrente capacitiva do carbono após o tratamento químico, o que evidencia o aumento da área superficial do substrato visto que esta é proporcional a corrente capacitiva.

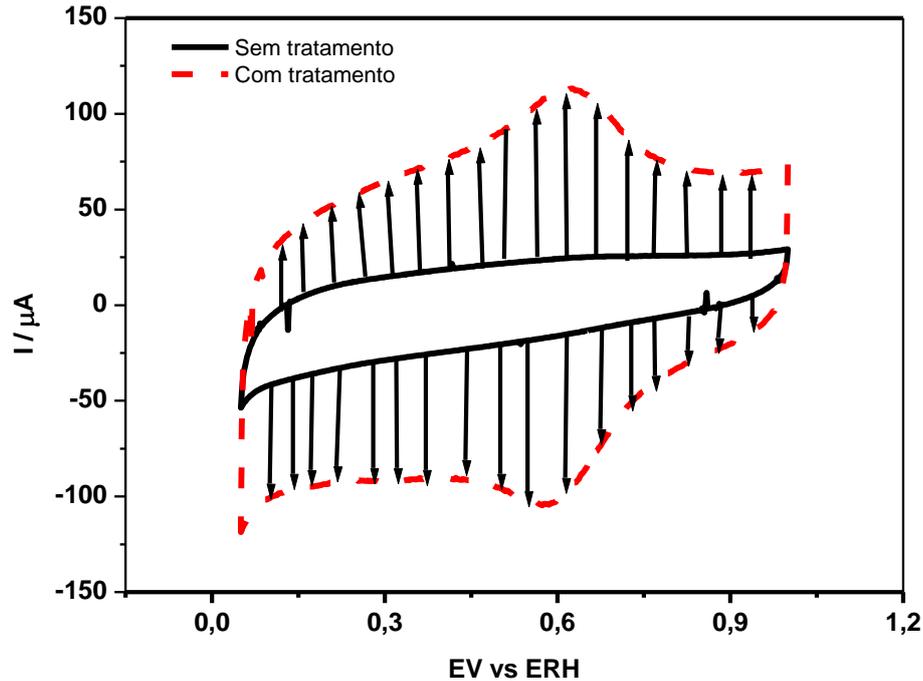


Figura 2: Voltamograma Cíclico do eletrodo de Carbono Vulcan sem tratamento e após o tratamento com Ácido Nítrico 5 mol/L.

3.3.2.2 Procedimento para síntese das nanopartículas

Para a síntese das nanopartículas, inicialmente, pesou-se 160 mg de carbono pré-tratado e adicionou-se a um balão de destilação de três saídas, em seguida foram adicionados 100 mL de etileno glicol 75% e a solução dos sais dos respectivos metais de acordo com a composição das nanopartículas (Conforme tabela 1). Um sistema de refluxo foi montado onde a mistura permaneceu em sistema de refluxo por duas horas em uma temperatura constante de 80° C.

Logo após a mistura foi filtrada e o pó catalisado foi colocado na estufa a uma temperatura de 60° C por 24 horas. Depois de seco o pó catalisado foi pulverizado e guardado em um frasco livre de umidade. Este pó catalisado (as nanopartículas) foi usado para a preparação de uma suspensão que foi depositado

sobre o eletrodo de carbono vítreo e submetido a um processo de secagem por 30 minutos em dessecador a vácuo.

Tabela1: Soluções utilizadas na síntese das nano partículas

Eletrodos	Soluções de Síntese
Pt/C	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O + Carbono tratado + etileno glicol 75%
PtIr/C	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O + Carbono tratado + etileno glicol 75% + IrCl ₃ .3H ₂ O
PtW/C	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O + Carbono tratado + etileno glicol 75% + WCl ₆
PtRe/C	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O + Carbono tratado + etileno glicol 75% + ReCl ₃ .3H ₂ O

3.3.2.3 Normalização da Área pela Carga Mássica da Platina

Após a síntese das nanopartículas os catalisadores foram normalizados pela carga mássica efetiva da platina, de 20 µL depositada sobre o CV com área geométrica de 0,23cm²: Os cálculos foram feitos como mostrados a seguir:

$$20,0 \mu\text{L} \times (2,0 \text{ mg}/1\text{mL}) \times (1,0 \text{ mL}/10^3 \mu\text{L}) = 0,040 \text{ mg} = 40,0 \mu\text{g}$$

$$40,0 \mu\text{g}/0,23 \text{ cm}^2 = 173,91\mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$\text{Para o Pt/C 20\%, temos: } 173,91 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 20,00\% = 34,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

A Tabela 2 mostra a carga da platina nos catalisadores Pt/C, PtRe/C, PtIr/C e PtW/C. Estes valores de carga da platina foram utilizados para normalizar as áreas de platina durante as análises voltamétricas e cronoamperométricas.

Tabela 2: Carga da platina nos catalisadores estudados.

Catalisadores	Carga Pt ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Pt/C	6,40
PtIr/C	3,22
PtRe/C	3,27
PtW/C	3,29

3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Neste trabalho utilizou-se uma célula eletroquímica de compartimento único construída em vidro Pyrex[®] e tampa de Teflon[®], conforme ilustrado abaixo:



Figura 3: Célula utilizada para as medidas eletroquímicas.

3.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato EcoChemie modelo AutoLab 302N acoplado a um micro computador controlado pelo programa Gpes. As medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas em solução do eletrólito suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}). Após prévia deaeração das soluções de trabalho com gás argônio (White Martins, grau analítico), os eletrodos foram submetidos a varreduras de potencial no intervalo compreendido entre 0,03 a 0,8 V. Todas as medidas foram realizadas em triplicata, à temperatura ambiente com uma velocidade de varredura de potencial de 10 mV/s.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Difratometria de raios X

As medidas de DRX foram realizadas utilizando o equipamento Rigaku, modelo D Max2500 PC. As medidas foram realizadas com velocidades de varredura de 2°/minutos, com uma fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($k = 1.5406 \text{ \AA}$).

3.6.2 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A análise de XPS foi realizada numa pressão de 10^{-6} Pa utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV) para analisar a estrutura química e verificar as alterações na composição química da superfície das amostras tratadas. A linha $\text{Mg K}\alpha$ foi usada ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) e a energia de passo do analisador para espectros de alta resolução foi ajustada para 10 eV.

O ruído inelástico dos espectros de caroço C 1s, O 1s e Pt 4f foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição da camada superficial (~3 nm) foi determinada pelas proporções das áreas de picos relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas e Lorentzianas. A largura da meia altura variou entre 1.6 e 2.1 eV e o erro da posição dos picos foi de $\pm 0,1$ eV. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da UNESP - Campus de Araraquara.

3.6.3 Análise de energia dispersiva de raios X (EDX/MEV)

As micrografias foram obtidas em equipamento LEO, modelo 440, com detector OXFORD, operando com um feixe de elétrons de 20 KV, com o objetivo de obter características da morfologia da superfície dos materiais. E a técnica de EDX foi realizada com o objetivo de verificar a composição dos catalisadores.

3.6.4 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 a uma concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, entre 0,03 a 0,8 V. E o comportamento dos catalisadores frente às reações de oxidação de etanol e glicerol foram avaliadas por varreduras de potencial de 10 mV.s^{-1} em soluções ácidas dos alcoóis.

3.6.5 Cronoamperometria

A atividade eletrocatalítica dos catalisadores em relação às reações de oxidação de etanol e glicerol foi avaliada por cronoamperometria em solução ácida dos alcoóis estudados.

Os experimentos foram feitos em eletrólito suporte de ácido sulfúrico, em potenciais fixos, através dos quais foi observado o decaimento da corrente em função do tempo. Foi utilizado um intervalo de tempo de 1800 s, para completa estabilização da corrente.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.1.1 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X – XPS

A caracterização por XPS foi realizada para todos os catalisadores estudados: Pt/C, PtRe/C, PtIr/C e PtW/C. Todas as amostras das nanopartículas estavam no estado sólido em pó. Esta técnica foi empregada com o objetivo de verificar a composição superficial do material sintetizado e assim estabelecer uma relação entre a atividade catalítica e a composição dos materiais.

A Figura 4 mostra os espectros de XPS na região do Pt 4f das amostras. Em todas as amostras os espectros apresentaram componentes de Pt 4f, onde em aproximadamente 71,5 eV e 74,9 eV referente a Pt, aproximadamente 72,8 eV e 72,3 eV referente a Pt(OH)₂ e aproximadamente 74,1 eV e 77,4 eV referente a PtO₂, estes dados podem ser melhor analisados na tabela 3, que mostra as energias de ligação obtidas dos componentes e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

O espectro da Pt 4f foi deconvoluído em três dubletes que correspondem à separação spin-órbita Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} dos diferentes estados de oxidação. Observa-se que a linha de maior intensidade está centrada em 71,8 eV, ligeiramente deslocada para maiores valores. Segundo Moulder e Chastain estes valores podem ser atribuídos à Pt metálica, e ainda afirmam que esse ligeiro deslocamento do pico da Pt(0) para maiores valores de energia de ligação é um efeito conhecido para partículas pequenas.[44]

Alguns autores mostram que este efeito pode ser atribuído à interação entre a platina e o suporte [45-47].

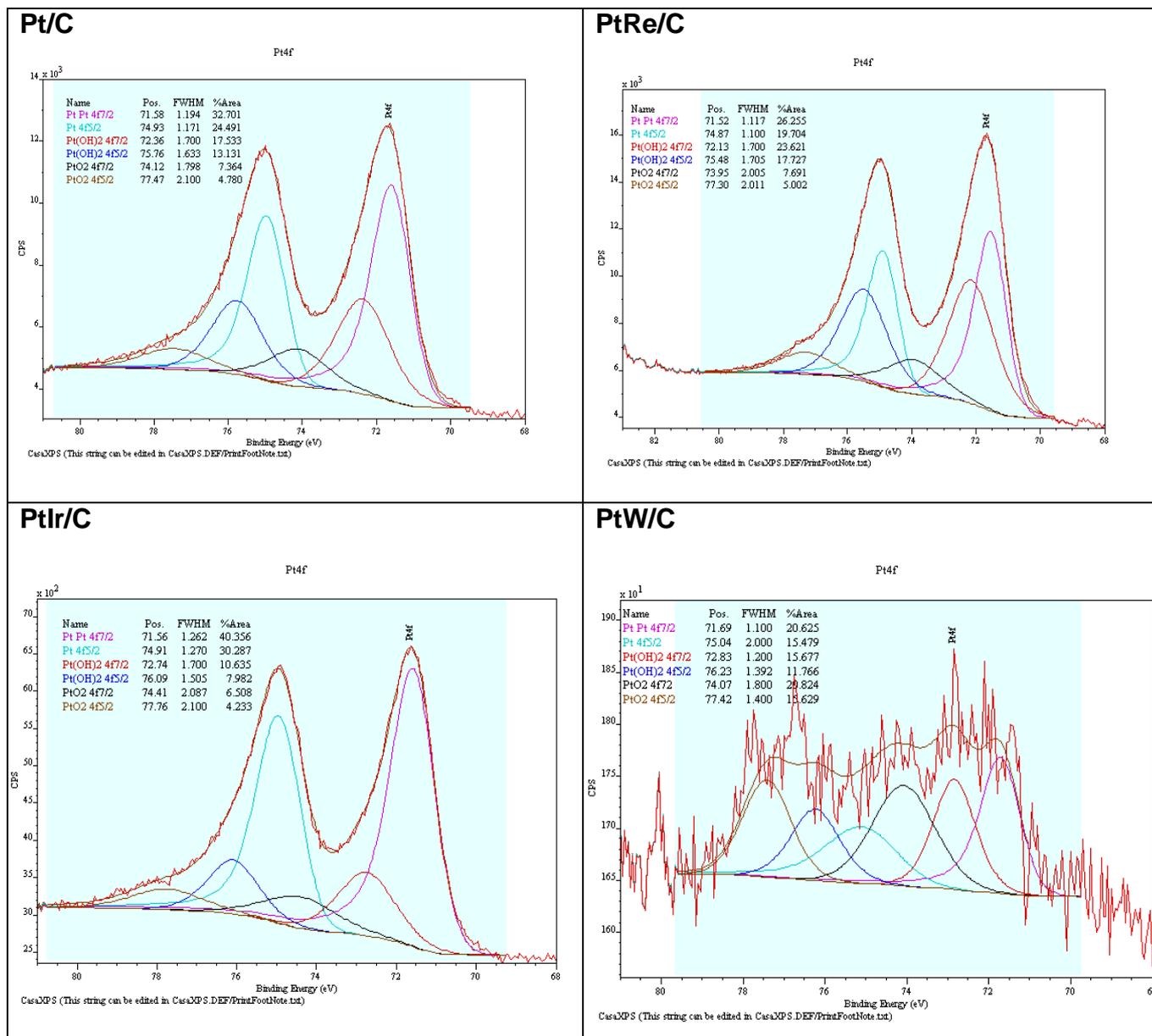


Figura 4: Espectros de XPS de alta resolução na região de Pt 4f: Pt/C, PtRe/C, PtIr/C e PtW/C.

Tabela 3: Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f _{7/2} dos catalisadores estudados indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Pt/C	PtRe/C	PtIr/C	PtW/C	Espécie relacionada
71,58 (32,70%)	71,52 (26,25%)	71,56 (40,35%)	71,69 (20,62%)	Pt (0)
72,36 (17,53%)	72,13 (23,62%)	72,74 (10,63%)	72,83 (15,67%)	Pt (II)
74,12 (7,36%)	73,95 (7,69%)	74,41 (6,50%)	74,07 (29,82%)	Pt (IV)

A técnica de XPS permitiu verificar as espécies formadas em relação à platina, bem como os seus respectivos estados de oxidação. De maneira geral, a Pt pode ser encontrada na forma metálica, Pt(0), e na forma oxidada, como Pt(OH)₂ e PtO₂, apresentando, respectivamente, os estados de oxidação Pt(II) e Pt (IV).

A técnica não permitiu uma interpretação definitiva quanto às espécies formadas com os metais (Re, Ir e W), isto sugere que a presença destes metais nos catalisadores é bem pequena e encontram-se apenas traços dos metais.

Portanto, embora não possa ser feita uma análise conclusiva quanto às espécies, a técnica de EDX revela a presença destes metais nos catalisadores e as técnicas eletroquímicas mostram que mesmo em pequenas quantidades os metais Re, Ir e W modificam a superfície da platina agindo no desempenho catalítico dos mesmos.

4.1.2 Difração de raios X – DRX

A Difração de Raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos. E atualmente encontra aplicação em diversas áreas de atuação. É uma técnica de grande importância na análise estrutural das partículas, pois é possível estimar o tamanho das partículas, e ainda fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes da perfeição dos cristais. Os padrões de difração de raios X para os eletrocatalisadores sintetizados são mostrados na Figura 5.

Embora pouco definidos pode-se dizer que os sinais de difração observados são associados à estrutura cúbica de face centrada da Pt (200). De modo geral, os picos são largos e, pode-se verificar um pequeno deslocamento para maiores valores de 2θ . É possível observar claramente que os dados de difração de raios X não permitiram uma análise conclusiva com relação à presença de óxidos nas amostras dos catalisadores em estudo.

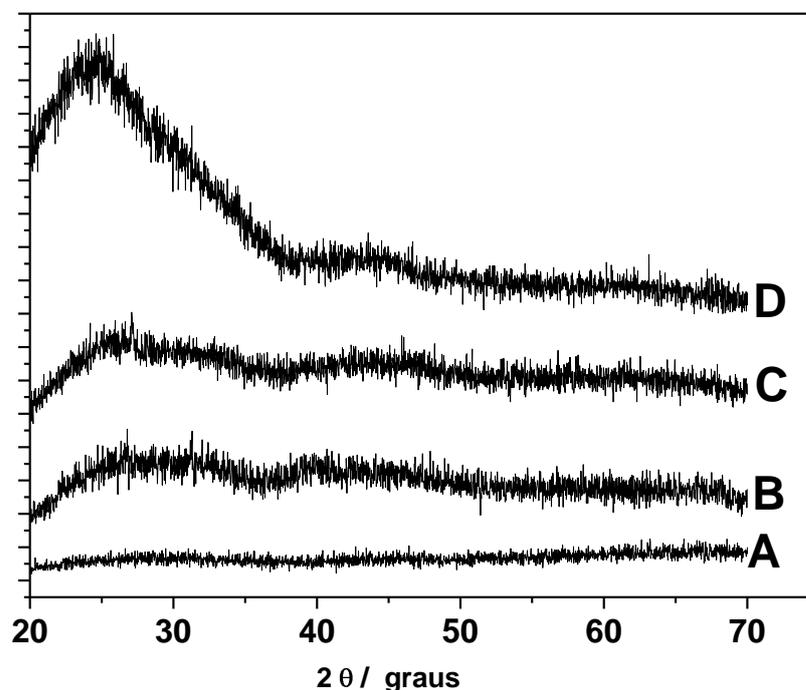


Figura 5: Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores, (A) PtRe/C, (B) Pt/C, (C) PtIr/C, (D) PtW/C

Para estimar o tamanho médio de cristalito das nanopartículas, considerando que se tratam de partículas esféricas, usou-se os picos dos planos (220) da Pt em aproximadamente 60°. Para os cálculos usou-se a Equação de Scherrer (Equação 6): [48]

$$d = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos\theta)} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: d =Tamanho de cristalito; K = Constante de proporcionalidade; λ = Comprimento de onda da radiação (1,5406Å); β =Largura do pico a meia altura; θ =Ângulo correspondente à intensidade máxima.

A tabela 4 mostra os valores estimados do tamanho médio de cristalito (d), além de valores encontrados para os parâmetros de rede (a). De acordo com os resultados pode-

se verificar que a ordem crescente de tamanho de cristalitos é PtRe/C < PtIr/C < Pt/C < PtW/C.

Analisando o parâmetro de rede, observa-se que os valores obtidos se apresentaram semelhantes ao da Pt/C, indicando que não houve alteração na estrutura do plano devido a adição de Re, Ir e W. Os catalisadores PtIr/C e PtW/C apresentaram valores de parâmetro de rede ligeiramente superiores ao da Pt/C, pode-se sugerir que este fato se deve a inserção de Ir e W ao catalisador.

Tabela 4: Dados obtidos a partir dos difratogramas dos catalisadores estudados.

Catalisador	B(graus)	2θ (graus)	d (nm)	a (Angstrom)
Pt/C	0,0098	66,48	16,96	3,97
PtRe/C	0,0126	67,10	13,18	3,98
PtIr/C	0,0112	61,58	14,45	4,26
PtW/C	0,0087	64,00	18,73	4,11

4.1.3 Análise de energia dispersiva de raios X /Microscopia eletrônica de transmissão– EDX/MET

A Figura 6 apresenta as microscopias dos catalisadores Pt/C, PtIr/C, PtRe/C e PtW/C, preparados pelo método de redução de álcool. As imagens foram feitas em diferentes regiões das amostras que apresentaram dispersões uniformes das partículas metálicas na superfície do carbono.

Para o catalisador de Pt/C as partículas apresentaram um diâmetro variando de 1,8 - 5,5 nm, sendo que o diâmetro médio para as partículas deste catalisador que foi de 2,0 nm. O catalisador de PtRe/C apresentou partículas com um diâmetro variando de 1,1 – 4,4 nm, e diâmetro médio de partículas de 2,2 nm. Já para o catalisador de PtIr/C as partículas apresentaram um diâmetro variando de 1,6 – 6,6 nm, e o diâmetro médio de partículas de 3,3 nm. E o catalisador de PtW/C apresentou partículas com diâmetro variando de 2,5 - 10 nm, e diâmetro médio de 2,5 nm.

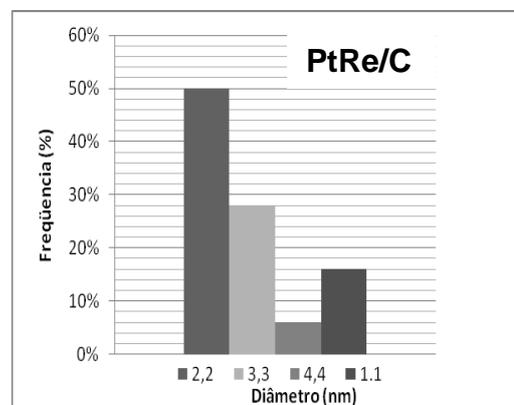
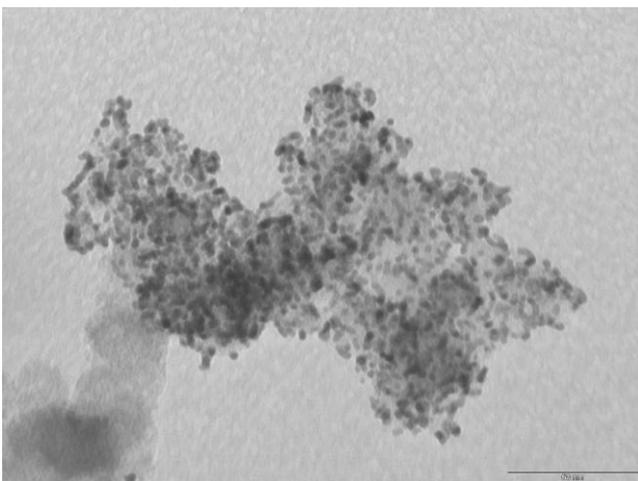
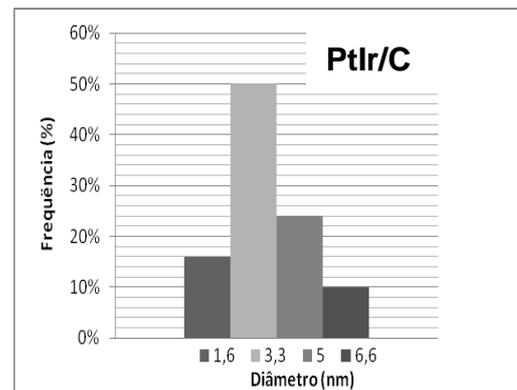
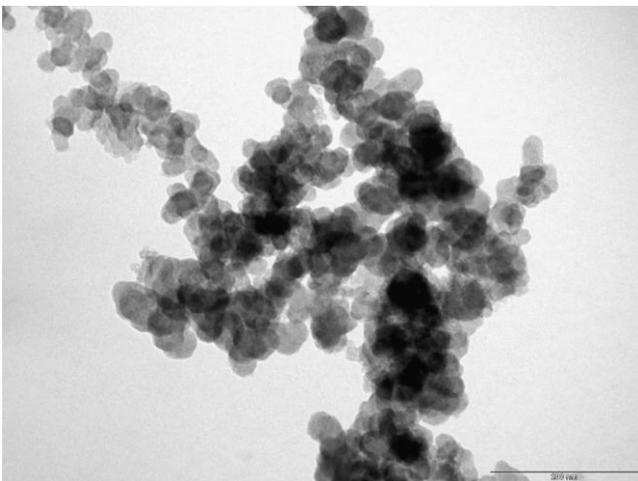
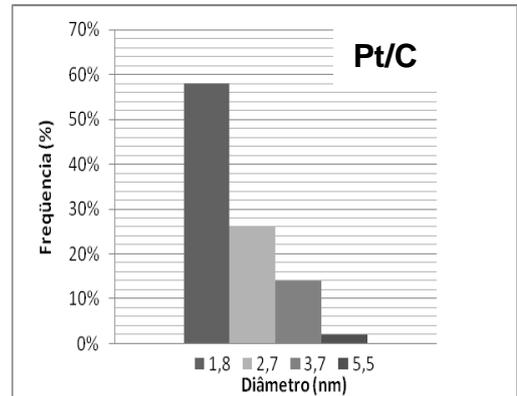
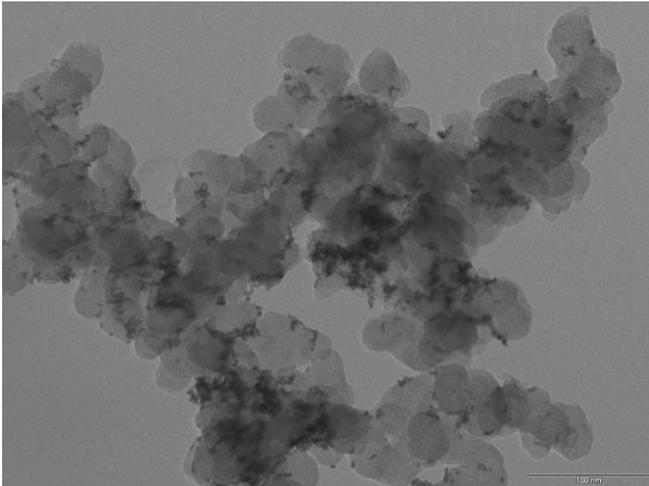
A partir da análise dos histogramas é possível observar que as partículas possuem características diferentes para cada catalisador, possuem o diâmetro médio inferior a 4nm e apresentam uma distribuição relativamente pequena. Esta tendência pode ter ocorrido provavelmente, devido à formação dos aglomerados óxidos decorrentes da concentração dos precursores combinados com a estabilidade da temperatura durante o processo de obtenção do catalisador.

Dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho, o que apresentou uma melhor distribuição com uma estreita variação nos diâmetros das partículas entre 2,2-3,3 nm, foi o de PtRe/C mostrando que os precursores utilizados, no caso deste catalisador Ácido hexacloroplatínico ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) e cloreto de rênio ($ReCl_3 \cdot 3H_2O$) em etileno glicol, além de facilitar a formação de partículas de PtRe menores e mais uniformes, permitiu uma boa dispersão sobre o suporte.

A técnica de EDX foi realizada com o objetivo de fornecer a composição atômica das nanopartículas. Na tabela 5 pode-se observar a porcentagem que cada metal representa nos catalisadores.

Tabela 5: Comparação entre razões atômicas.

Catalisadores	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX
Pt/C	Pt20%	Pt4,97%
PtRe/C	Pt10% -Re10%	Pt2,66% -Re0,62%
PtIr/C	Pt10% -Ir10%	Pt0,54% -Ir0,04%
PtW/C	Pt10% -W10%	Pt0,99% -W0,03%



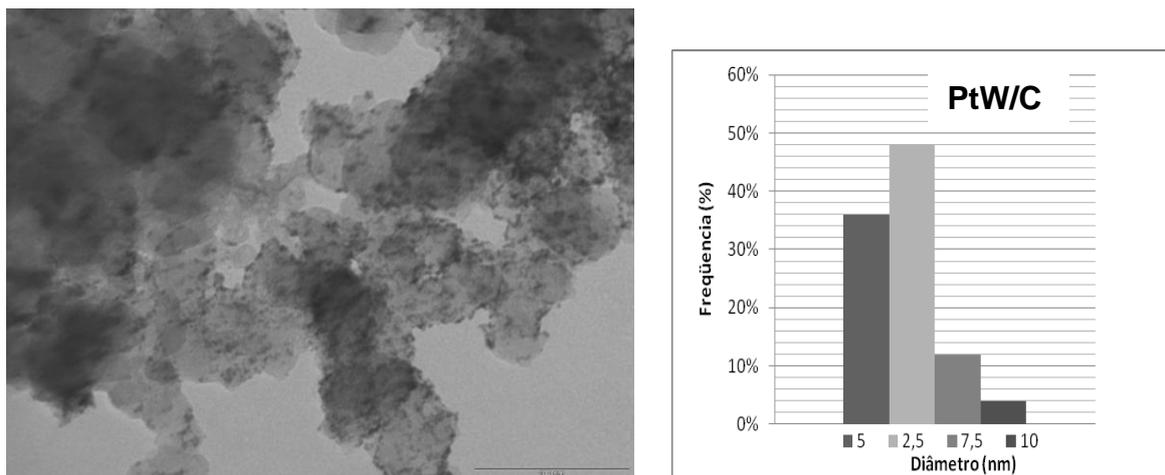


Figura 6: Micrografias dos catalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtRe/C e PtW/C, com seus histogramas.

4.2 Comportamento dos eletrocatalisadores em soluções aquosas ácidas com técnica de Voltametria Cíclica.

A figura 7 mostra os voltamogramas cíclicos em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrocatalisadores estudados. Nela pode-se observar que a área que corresponde à região de adsorção-dessorção de hidrogênio (área de hidrogênio) entre 0,05 a 0,2 V para os catalisadores PtW/C e PtIr/C os picos praticamente desaparecem.

Nos voltamogramas pode-se observar que a região da dupla camada elétrica é mais larga, para os catalisadores Pt/C, Pt/Ir e PtW/C enquanto que para o catalisador PtRe/C esta região é mais estreita. Nesta região, entre 0,2 a aproximadamente 0,45 V, o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ ou dipolos na dupla camada elétrica. Não há transferência de carga entre o

eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial.

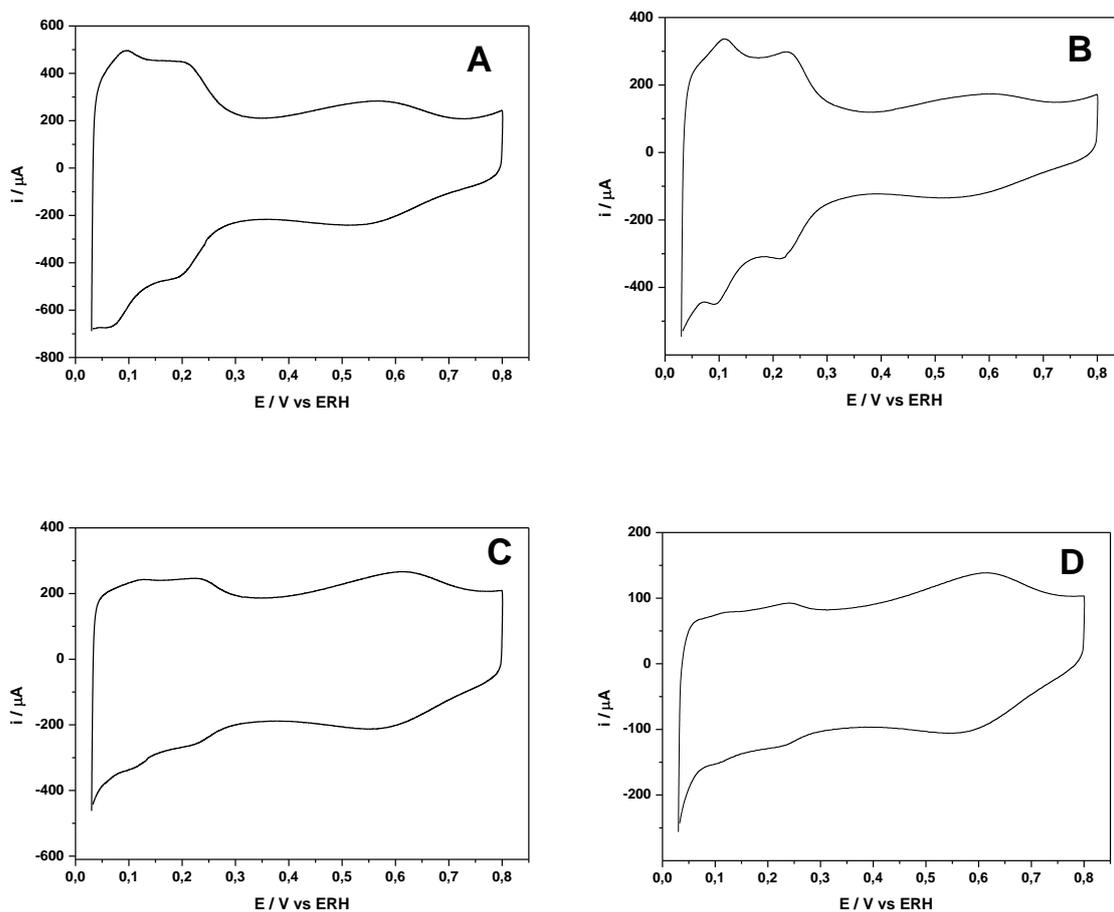


Figura 7: Voltamogramas cíclicos de H_2SO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de (A) Pt/C, (B) PtRe/C, (C) PtIr/C e (D) PtW/C.

4.3 Oxidação eletroquímica de alcoóis sobre os eletrocatalisadores

As figuras 8 e 9 mostram os voltamogramas cíclicos para oxidação de etanol e glicerol sobre os eletrodos estudados. Pode-se observar que o início da reação ocorre em diferentes potenciais dependendo do eletrodo e a ordem para o início da reação de oxidação do etanol ocorre na seguinte seqüência: PtRe/C, PtIr/C, PtW/C e Pt/C, e para o glicerol ocorre na seguinte seqüência: PtRe/C, Pt/C, PtIr/C e PtW/C

O catalisador PtRe/C é o que melhor se apresenta, iniciando a reação de oxidação em potenciais mais baixos e apresentando altas densidades de corrente para os dois alcoóis estudados. Além disso, este catalisador, PtRe/C, apresenta um desempenho superior ao eletrodo de Pt/C para a reação de oxidação de glicerol com valores de corrente em torno de 80 μ A.

Pode-se dizer que este comportamento se deve a presença do rênio, que neste catalisador apresenta 0,62% de sua composição, como pode ser visto pelos resultados de EDX (página 47). Esta pequena porcentagem, menos que 1% , aliado ao fato de que este catalisador possui o menor tamanho de cristalitos, como pode ser visto com o DRX, página 45), foi suficiente para intensificar o desempenho do catalisador auxiliando a formação de sítios mais reativos, ou seja, a modificação da platina com o rênio forneceu uma superfície mais adequada para o processo de oxidação.

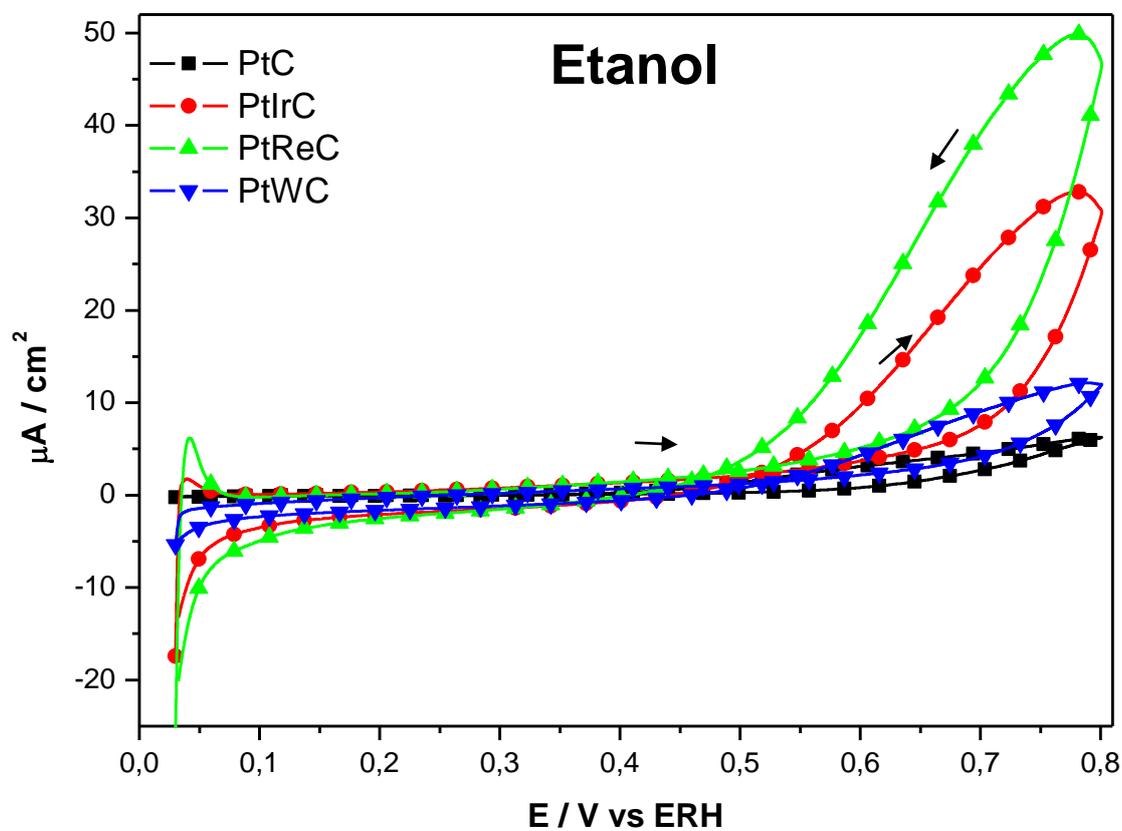


Figura 8: Voltamogramas cíclicos para oxidação de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em presença de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 sobre os eletrodos estudados. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

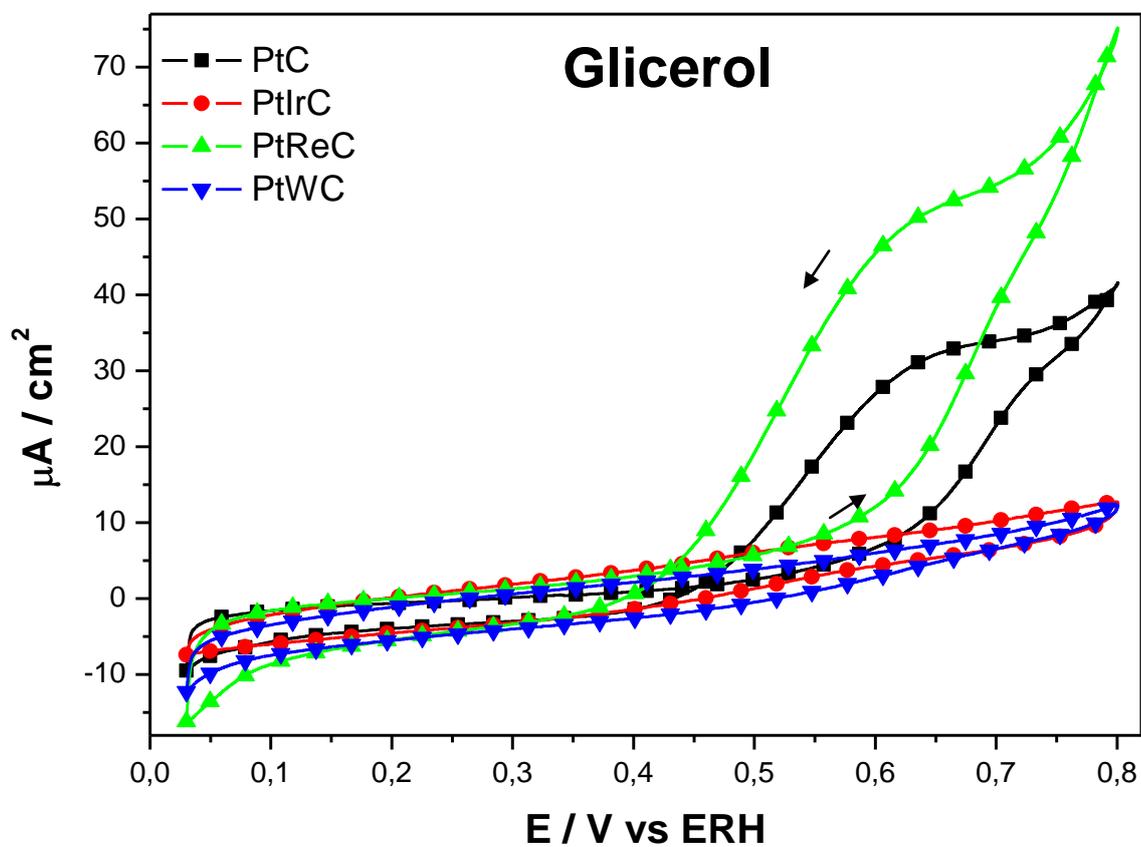


Figura 9: Voltamogramas cíclicos para oxidação de glicerol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em presença de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 sobre os eletrodos estudados. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A cronoamperometria foi utilizada com o intuito de verificar a estabilidade e o desempenho catalítico das nanopartículas estudadas frente oxidação de etanol e glicerol, em estado estacionário.

A técnica consiste na aplicação de corrente elétrica a um sistema eletroquímico, onde se mantêm um potencial fixo, a resposta da corrente e sua variação durante um intervalo de tempo, que corresponde ao processo de redução ou oxidação do composto estudado pode ser registrada [49].

Os experimentos foram feitos em eletrólito suporte de ácido sulfúrico, em potenciais fixos, através dos quais foi observado o decaimento da corrente em função do tempo. Foi utilizado um intervalo de tempo de 1800 s, para completa estabilização da corrente.

Na figura 10 são apresentadas as curvas cronoamperométricas obtidas em solução de etanol e glicerol em presença de solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando-se potencial fixo de $0,6\text{V}$, sobre todos os catalisadores. É possível observar valores de corrente bem maiores para o etanol, este fato pode ser atribuído a estrutura molecular dos dois alcoois, etanol e glicerol, e ainda pelo número de elétrons envolvidos em cada reação. O fato do glicerol ser um triálcool dificulta o processo de oxidação.

A partir da análise das curvas cronoamperométricas da Figura 10, é possível verificar que todos os catalisadores estudados, em ambos os alcoois, apresentaram um decaimento de corrente em aproximadamente 100 s, alcançando um aparente estado estacionário em aproximadamente 400 s e demonstrando estabilidade praticamente durante toda a escala de tempo estipulada, 1800 s, Ademais, é possível observar claramente que o catalisador PtRe/C apresentou um desempenho catalítico superior aos demais, uma vez que os valores de densidade

de corrente obtidos para este catalisador (PtRe/C) no decorrer do tempo sempre se mostraram maiores do que os observados para os outros catalisadores estudados.

Analisando os cronoamperogramas obtidos para etanol e glicerol sobre os catalisadores estudados, pode-se observar que para o catalisador Pt/C o decaimento de corrente da é acentuado e tende para valores próximos de zero, fato que pode ser atribuído ao acúmulo de monóxido de carbono (CO) , presente como intermediário reacional sobre sua superfície [49].

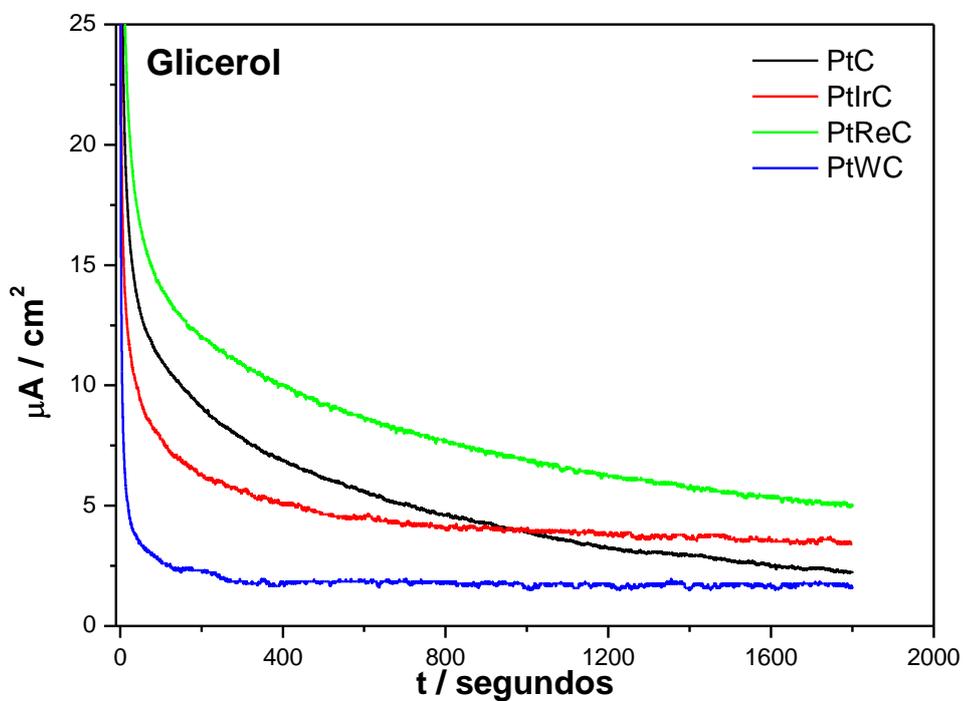
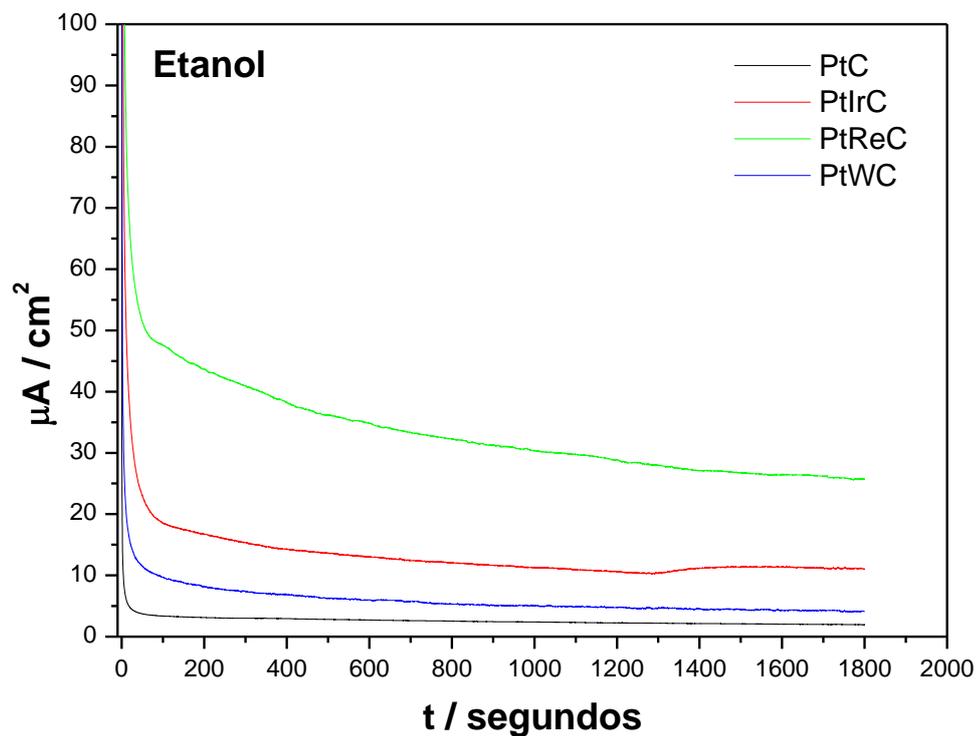


Figura 10: Cronoamperogramas a 0,6V para etanol e glicerol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em presença de solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos estudados.

Na Figura 11 estão representadas as curvas de polarização obtidas a partir da cronoamperometria. As curvas são construídas a partir dos cronoamperogramas de cada catalisador para as reações de oxidação dos alcoóis em estudo em potenciais fixos de 0,1 a 0,8 V, de onde se retira o último ponto de cada cronoamperograma em cada um dos potenciais estudados, onde teoricamente a reação está estabilizada, e estes pontos são usados para a construção das curvas de polarização (corrente *versus* potencial).

Para a reação de oxidação de etanol e glicerol em potenciais variando de 0,1 V a 0,8 V, todos os catalisadores estudados apresentaram atividade catalítica, mais representativa, em potenciais acima de 0,5 V. Sendo o catalisador PtRe/C o que apresenta melhor desempenho, demonstrando maiores valores de corrente.

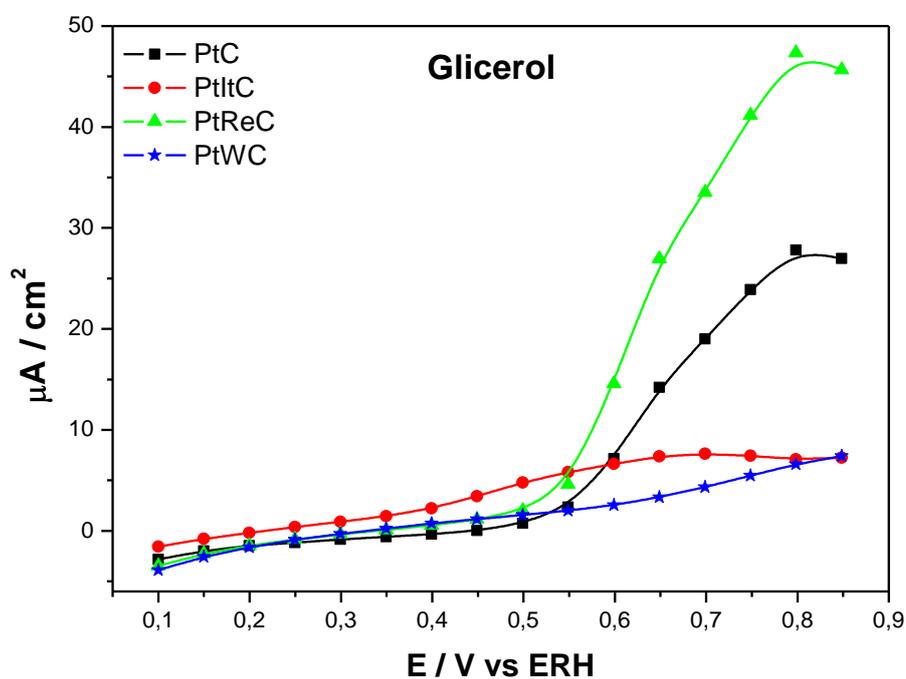
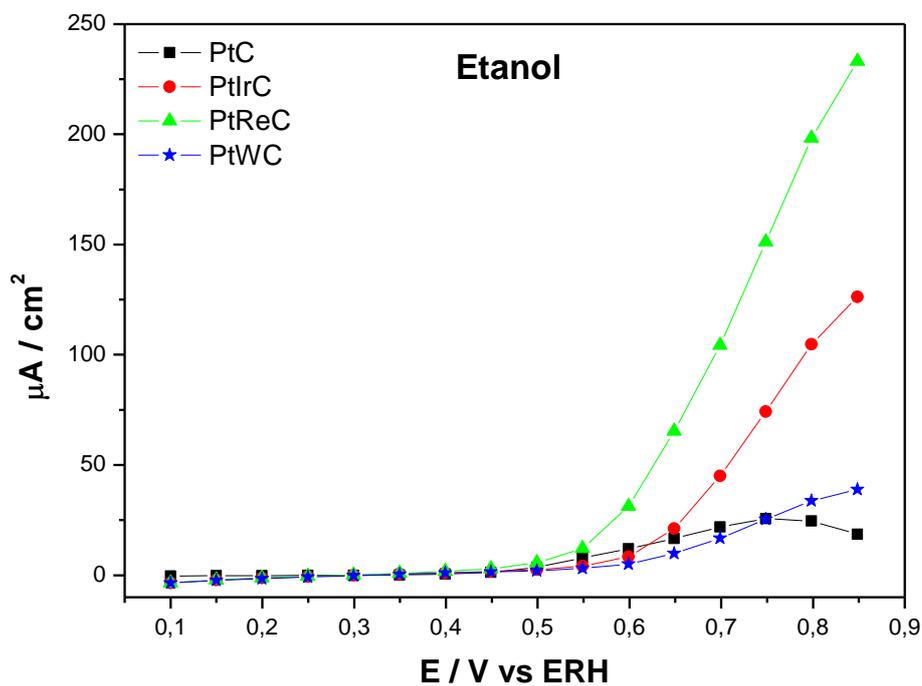


Figura 11: Curvas de polarização no estado estacionário para etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e glicerol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em presença de solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos estudados.

Capítulo 5

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho sistemas nanoparticulados bimetálicos suportados em carbono foram sintetizados utilizando o método da redução por álcool (o método poliol), visando à utilização destes como catalisadores com alto potencial catalítico para as reações de oxidação de etanol e glicerol. As nanopartículas sintetizadas apresentaram características diferentes para cada catalisador, diâmetro médio inferior a 4 nm e uma distribuição relativamente pequena.

As técnicas de caracterização de DRX e XPS não permitiram uma interpretação definitiva quanto às espécies formadas (óxidos, hidróxidos etc..) entre a platina com os metais (Re-Ir e W). Este fato deve ocorrer em virtude da pequena quantidade dos metais nos catalisadores, apenas traços.

Entretanto, embora não possamos fazer uma análise conclusiva quanto às espécies formadas, não podemos excluir a presença do segundo metal nos catalisadores, pois as análises de EDX revelam a presença destes metais nas nanopartículas e as técnicas eletroquímicas nos mostram que mesmo em pequenas quantidades o Re, Ir e W modificam a superfície da platina agindo no desempenho catalítico dos mesmos.

Todos os catalisadores estudados apresentaram o início das reações de oxidação, em ambos os alcoóis estudados, em baixos potenciais. Sendo que o catalisador PtRe/C é o que melhor se apresenta, iniciando a reação de oxidação em potenciais mais baixos e ainda apresentando altas densidades de corrente. Além disso, este catalisador, PtRe/C, apresenta um desempenho superior ao eletrodo de Pt/C para a reação de oxidação de glicerol com valores de corrente em torno de 80 μ A.

Contudo, os estudos realizados nos permitiram observar que entre todos os catalisadores utilizados, o catalisador PtRe/C apresentou melhor desempenho catalítico na faixa de potenciais de interesse para células à combustível, até 0,6 V. Pode-se sugerir que este comportamento se deve a presença do Re que intensificou o desempenho do catalisador auxiliando a formação de sítios mais reativos ou seja, a modificação da platina com o rênio forneceu uma superfície mais adequada para o processo de oxidação.

Capítulo 6

REFERENCIAS

1. ELIK, A. Monitoring of heavy metals in urban snow as indicator of atmosphere pollution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 82, p. 37-45, 2002.
2. DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, v.35, p. 4661-4670. 2007.
3. BOWKER, M.; DAVIES, P.R.; AL-MAZROAI, L.S., Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source. *Journal Catalysis Letters*. v. 128, p. 253-255; 2009.
4. WENDT, HARTMUT; GOTZ, MICHAEL; LINARDI, MARCELO. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, p. 4; 2000.
5. ESTEVAM V. SPINACÉ, ALMIR OLIVEIRA NETO, EGBERTO G. FRANCO E MARCELO LINARDI E ERNESTO R. GONZALEZ. Métodos de Preparação de Nanopartículas Metálicas Suportadas em Carbono de Alta Área Superficial, como Eletrocatalisadores em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons, *Química Nova*. v. 27, n. 4,648-654, 2004.
6. LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M.; Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 799, 2001.
7. MUNK, J.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; SKOU, E.; The electrochemical oxidation of methanol on platinum and platinum + ruthenium particulate electrodes studied by in-situ FTIR spectroscopy and electrochemical mass spectrometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 401, p. 215-222; 1996.
8. GASTEIGER, H. A., MARKOVIC N. M., ROSS JR, P. N, H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk

- Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99 (20), p.8290-8301, 1995.
9. HAMPSON, N. A.; WILLARS, M. J and McNICOL, B. D.; The methanol-air fuel cell: A selective review of methanol oxidation mechanisms at platinum electrodes in acid electrolytes, *Journal of Power Sources*, v. 4, p. 191-201,1979.
 10. WASMUS, S.; KUPER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 461, p.14-31, 1999.
 11. CHU, D.; GILMAN, S.; Methanol electro-oxidation on unsupported pt-ru alloys at different temperatures, *Journal of Electrochemistry Society*, v. 143, p.1685, 1996.
 12. ARECHEDERRA R. L.; TREU B. L.; MINTEER S. D; Development of Glycerol/O₂ bio fuel cell, *Journal of Power Sources*, v.173, p.156-161. 2007.
 13. D. M. dos Anjos, F. HAHN, J. -M. LÉGER, K. B. KOKOH AND G. TREMILIOSI-FILHO. In Ethanol Electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W Bulk Alloys, *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v. 19, n. 4, p. 795-802, 2008.
 14. MAILLARD, F.; GLOAGUEN, F.; HAHN, F.; LÉGER, J-M.; Electrooxidation of Carbon Monoxide at Ruthenium-Modified Platinum Nano-particles: Evidence for CO Surface Mobility, *Fuel Cells*, v. 2, p.143-152, 2002.
 15. ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J-M.; Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 18-24; 2006.
 16. VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M. E LAMY, C, On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts:

- electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.563, p. 81-89, 2004.
17. COLMATI, F.; ANTOLINI, E. E GONZALEZ, E. R, Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, n.1, p.B39-B47, 2007.
 18. FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R, On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt, *Surface Science*, v. 335, p.353-360, 1995.
 19. RODRIGUES, I. A.; SOUZA, J. P. I.; NART, F. C., Cleavage of the C-C Bond during the Electrooxidation of 1-Propanol and 2-Propanol: Effect of the Pt Morphology and of Codeposited Ru, *Langmuir*, v. 13, p. 6829-6835, 1997.
 20. LIVSHITS, V.; PELED, E, Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC), *Journal of Power Sources*. v.161, p.1187-1191. 2006.
 21. PASTOR, E.; WASMUS, S. IWASITA, T.; ARÉVALO, M. C.; GONZÁLEZ, S.; ARVIA, A. J.; Spectroscopic investigations of C₃ primary alcohols on platinum electrodes in acid solutions.: Part I. *n*-propanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 350, p.97-116, 1993.
 22. SOUZA, J.P.I, RABELO, F. J. B.,MORAES. I. R, NART. F. C, Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy, v. 420, p. 17-20, 1997.
 23. RAGSDALE, S.R.; ASHFIELD, C.B. Direct-Glycerin Fuel Cell for Mobile Applications. ECS Transactions. *Journal of the Electrochemical Society* v.16, p.184-1854. 2008.

24. BIANCHI, C.L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*. v.204, p.102-103. 2005.
25. SCHELL, M.; XU, Y.; ZDRAVESKI, Z. Mechanism for the electrocatalyzed oxidation of glycerol deduced from an analysis of chemical instabilities. *Journal of Physical Chemistry*. v.100, p.18962-18969. 1996.
26. SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemical and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.93, p.354-362. 2010.
27. SUN, S.G.; YANG, D.F.; TIAN, Z.W. Adsorption and oxidation of glycerol on platinum electrodes investigated by in situ FTIR spectroscopy. *Acta Chimica Sinica*. v.50, p.533-538. 1992.
28. BLYHOLDER, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide, *Journal of Physical Chemistry*. v.68, p.2772-2778, 1964.
29. RICHARDZ, F.; WOHLMANN, B.; VOGEL, U.; HOFFCHULZ, H.; WANDEL, K.; Surface and electrochemical characterization of electrodeposited PtRu alloys, *Surface Science*, v. 335, p.361-371, 1995.
30. LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). *Journal of Power Sources*. v.161, p.1187-1191. 2006.
31. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.60, p.267-273, 1975.
32. ISLAM, N., MIYAZAKI, K., Nanotechnology innovation system: understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories, *Technological Forecasting & Social Change*, v.76, p. 128-140, 2009.

33. PILKINGTON, A., LEE, L. L., CAHN, C. K., RAMAKRISHNA, S., Defining key inventors: a comparison of fuel cell and nanotechnology industries, *Technological Forecasting & Social Change*, v. 76, p. 118-127, 2009.
34. ROCO, M. C., International strategy for nanotechnology research and development, *Journal of Nanoparticles Research*, v. 3, p. 353-360, 2001.
35. MEHTA, M. D., Nanoscience and Nanotechnology: Assessing the nature of innovation in these fields, *Bulletin of Science, Technology Society*, v. 22, p. 269-273, 2002.
36. Toshima, N; Yonezawa, T; Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications, *New Journal of Chemistry*, v. 22, p. 1170-1201, 1998.
37. MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Eden Prairie: Physical Electronics Division, 1992. 261 p. ISBN 0962702625.
38. ROTH, C.; GOETZ, M.; FUESS, H. Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, n. 7, p. 793-798, 2001.
39. ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; CARDELLINI, F.; PASSALACQUA, E. Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cells of PtRu/C catalysts. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 5, n. 2, p. 131-140, Feb. 2001.
40. VEDRINE, J. C.; DUFAUX, M.; NACCACHE, C.; IMELIK, B. X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd and Pt ions in type γ -zeolite - electron-transfer between metal aggregates and support as evidenced by X-ray photoelectron-spectroscopy and electron-spin resonance. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 74, p. 440-449, 1978.
41. WEST.A.R. Solid state chemistry and its applications. New York: Wiley, 1984.

42. Gonçalves, B. R. L. Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação do Glicerol sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas PtSn e AuSn, 2010. Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.
43. Moulder. J.F, Chastain. J, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Physical Electronics and Minn. 1995.
44. LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T. H.; Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, 8: 83, 2006.
45. IWASITA, T.; NART, F.C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. *Progress in Surface Science*. v.55, p.271-340. 1997.
46. EDX analysis. Disponível em: <<http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>>. Acesso em: maio de 2010.
47. TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e aplicações. 1 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP). 1998.
48. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
49. PROFETI, L.P.R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico. *Eclética Química*. v.30, p.75-83. 2005.