



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
Coordenação do Curso de Química Licenciatura e Bacharelado Trabalho de
Conclusão de Curso – TCC

ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENOGLICOL SOBRE CATALISADORES DE Pt E PtSn EM MEIOS
ÁCIDO E BÁSICO

Patrick Benedito Silva de Figueiredo

Aluno

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

Orientador

São Luís (MA), 2019

Patrick Benedito Silva de Figueiredo

**ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENOGLICOL SOBRE CATALISADORES DE Pt E PtSn EM MEIOS
ÁCIDO E BÁSICO**

Monografia apresentada a Universidade Federal do Maranhão como parte das exigências para a obtenção do título de Químico (Bacharelado).

São Luís, 03 de Julho de 2019

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

Benedito Silva de Figueiredo, Patrick.

ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL SOBRE CATALISADORES DE Pt E PtSn EM MEIOS ÁCIDO E BÁSICO / Patrick Benedito Silva de Figueiredo. - 2019. 56 f.

Orientador(a): Roberto Batista de Lima.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2019.

1. Catalisadores. 2. Célula a Combustível. 3. Etileno Glicol. 4. Platina. I. Batista de Lima, Roberto. II. Título.

Este trabalho é dedicado à minha mãe Maria Raimunda e meu pai Antonio Figueiredo, onde sempre encontrei apoio e motivação para continuar seguindo em frente e não desistindo conforme os obstáculos foram surgindo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Raimunda e Antonio Figueiredo, pelo amor e compreensão em todos os anos de minha vida, como também ao meu irmão Pablo Cristian pelo papel indispensável de irmão mais velho e pelo companheirismo.

À minha família contando os tios, tias, avôs e avós, que sempre me incentivaram e se orgulharam de minhas conquistas pessoais.

À Millena Cunha Santos por estar sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis como também nos momentos alegres da minha vida.

Ao Prof. Dr. Roberto Batista de Lima, ilustre orientador, pela confiança a mim concedida, pela experiência passada e pela amizade construída.

Aos meus amigos Lucas, William, Matheus, por estarem ao meu lado na árdua caminhada que é a conclusão da graduação no curso de Química, transformando em lembranças preciosas e de grande prazer.

A Ruan Ramires, pela amizade sólida e por todos os momentos de diversão, companheirismo e suporte.

Aos professores e colegas do laboratório de Eletroquímica, pelo conhecimento transmitido, pela convivência harmônica e por toda ajuda e suporte na hora das dúvidas e perguntas frequentes.

À Central Analítica de Materiais, pelos Difractogramas de Raios-X de pó feitos e apresentados neste trabalho.

À todos os colegas que entraram junto comigo no semestre de 2015.1 no curso de Química Licenciatura e Bacharelado, pelas amizades formadas.

À FAPEMA, pelo suporte financeiro ao projeto vinculado a este trabalho.

“Aquele que se empenha a resolver as dificuldades resolve-as antes que elas surjam. Aquele que se ultrapassa a vencer os inimigos triunfa antes que as suas ameaças se concretizem.”

(Sun Tzu)

RESUMO

A eletrocatalise de álcoois de pequena cadeia vem tomando a atenção de diferentes grupos de pesquisa da área de obtenção de energia, em dispositivos eletroquímicos conversores de energia denominados de células a combustível. Esses álcoois geram corrente elétrica suficiente para realizar trabalho produzindo o mínimo de poluentes. Um dos álcoois mais estudados é o Etilenoglicol que possui uma densidade energética 10 vezes maior que o Hidrogênio molecular, principal combustível utilizado neste tipo de dispositivo. Neste trabalho o Etilenoglicol foi estudado sobre superfícies de Platina, bem como, sobre eletrodos bimetálicos de PtSn. Ambos os materiais foram dispersos sobre carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72). Foram utilizadas para este trabalho as técnicas eletroquímicas convencionais de voltametria cíclica e cronoamperometria além da Difração de Raios-X (DRX) para caracterizar o material sintetizado. As medidas de DRX sobre os catalisadores de PtSn/C mostraram a formação de SnO₂ nos catalisadores com maior proporção de Sn. No experimentos eletroquímicos, os resultados voltamétricos mostraram um aumento na atividade catalítica para o catalisador de Pt₈₀:Sn₂₀/C em meio ácido (H₂SO₄, HClO₄) quando comparado ao eletrodo de Pt/C. Experimentos de cronoamperometria a um potencial constante de 0,60 V vs RHE mostraram que o catalisador de Pt₈₀:Sn₂₀/C também apresentou os melhores resultados em meio ácido quando o Etilenoglicol era oxidado por um período de tempo de 30 minutos. Em meio alcalino (NaOH) os melhores resultados foram observados para o catalisador de Pt₈₅:Sn₁₅/C, os resultados voltamétricos mostraram que uma corrente catalítica a potenciais próximos de 0,45 V vs RHE quando comparados com os resultados obtidos para a Pt/C. A mudança de temperatura mostrou um aumento na atividade catalítica em H₂SO₄ e NaOH. Os resultados obtidos mostram que os eletrodos de PtSn/C tem uma maior eficiência catalítica para a oxidação de Etilenoglicol em ambos os meios reacionais. No entanto, os resultados em meio alcalino sugerem uma melhor eficiência catalítica quando comparado ao meio ácido.

Palavras-Chave: Célula a Combustível, Etilenoglicol, Catalisadores, Platina

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produtos de oxidação parcial do Etilenoglicol em meio Ácido.....	6
Figura 2: Difractogramas de Raios-X para os catalisadores de Pt e PtSn.....	18
Figura 3: (a) Perfil Voltamétrico da Pt/C em H ₂ SO ₄ (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s com N ₂ saturado; (b) Perfil dos gráficos comparados em H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L na velocidade de 50 mV/s com N ₂ saturado	21
Figura 4: (a) Perfil Voltamétrico para Pt/C em HClO ₄ (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s com N ₂ saturado; (b) Perfil Voltamétrico para os catalisadores bimetálicos de PtSn em HClO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) na velocidade de 50 mV/s.	23
Figura 5: (a) Perfil Voltamétrico para Pt/C em NaOH (0,5 mol L ⁻¹) na velocidade de 50 mV/s em N ₂ saturado; (b) Perfil Voltamétrico para os catalisadores bimetálicos de PtSn em NaOH (0,5 mol L ⁻¹) na velocidade de 50 mV/s de ((—) Pt/C, (—) Pt ₉₅ :Sn ₅ /C, (—) Pt ₉₀ :Sn ₁₀ /C, (—) Pt ₈₅ :Sn ₁₅ /C, (—) Pt ₈₀ :Sn ₂₀ /C, (—) Pt ₅₀ :Sn ₅₀ /C com N ₂ saturado. com N ₂ saturado.....	24
Figura 6: Perfis Voltamétricos em H ₂ SO ₄ (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s onde a primeira leitura acontece a oxidação do CO adsorvido, a segunda leitura após a oxidação da monocamada de CO.....	25
Figura 7: Perfis Voltamétricos em NaOH (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s onde a primeira leitura acontece a oxidação do CO adsorvido, a segunda leitura após a oxidação da monocamada de CO.....	27
Figura 8: Voltamograma cíclico da oxidação de Etilenoglicol 0,1 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com velocidade de 50 mV s ⁻¹ , Normalizado pela área eletroquimicamente ativa dos catalisadores.....	29
Figura 9: (a) Cronoamperogramas correspondentes a oxidação de 0,1 mol L ⁻¹ de Etilenoglicol em H ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) a potencial constante de 0,6V vs RHE durante 1800 s, (b) densidade de corrente vs porcentagem de Sn no catalisador.....	30
Figura 10: varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol (0,1 mol L ⁻¹) em HClO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) com velocidade de 50 mV s ⁻¹	31
Figura 11: (a) Curvas corrente x Tempo para a eletrooxidação de Etilenoglicol (0,1 Mol L ⁻¹) em HClO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) a potencial constante de 0,6V vs RHE durante 30 min, (b) densidade de corrente vs porcentagem de Sn no catalisador.....	32

- Figura 12:** Varreduras Lineares para a Eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de 50 mV s^{-1} 33
- Figura 13:** (a) Curvas corrente versus tempo para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ Mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a potencial constante de $0,6 \text{ V}$ vs RHE durante 30 min, (b) Densidade de corrente vs a proporção de Sn no catalisador. 34
- Figura 14:** (a) Varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a velocidade de 50 mV s^{-1} com variação na temperatura em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a velocidade de 50 mV s^{-1} com variação na temperatura. (b) Gráfico $\ln(j)$ versus $\frac{1}{T}$ (K) a um potencial de $0,75 \text{ V}$ 35
- Figura 15:** (a) Varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a velocidade de 50 mV s^{-1} com variação na temperatura. (b) Gráfico $\ln(j)$ versus $\frac{1}{T}$ (K) a um potencial de $0,75 \text{ V}$ 36
- Figura 16:** (a) Varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a velocidade de 50 mV s^{-1} com variação na temperatura. (b) Gráfico $\ln(j)$ versus $\frac{1}{T}$ (K) a um potencial de $0,75 \text{ V}$ 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela contendo o tamanho de cristalito e parâmetros de rede para cada catalisador.	19
Tabela 2: Valores de densidade de Carga (j) e Área ativa dos catalisadores de PtSn obtidos por meio da oxidação de uma monocamada de CO me meio ácido.....	26
Tabela 3: Valores de densidade de Carga (j) e Área ativa dos catalisadores de PtSn obtidos por meio da oxidação de uma monocamada de CO em meio alcalino.	28

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	3
2.1.	Objetivo Geral.....	3
2.2.	Objetivos Específicos.....	3
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1.	Etilenoglicol (EG).....	4
3.1.1	A Eletrooxidação do Etilenoglicol	5
3.2	Técnicas Eletroanalíticas	7
3.3	A Eletrocatalise	8
3.3.1	PtSn como eletrocatalisador.....	8
3.3.2	Síntese do eletrocatalisador pelo método do Polyol	9
3.4	Caracterização por Difração de Raios-X (DRX).....	10
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	12
4.1	Reagentes e Soluções.....	12
4.2	Equipamentos utilizados	12
4.3	Eletrodos utilizados.....	12
4.4	Preparo dos catalisadores Pt _{100-x} Sn _x /C	12
4.5	Limpeza dos Materiais e Vidrarias.....	13
4.6	Caracterização eletroquímica dos Catalisadores	14
4.7	Caracterização Física dos Catalisadores por DRX	14
4.8	Área ativa dos Catalisadores por Stripping de CO	15
4.9	Estudo da oxidação de Etilenoglicol	16

4.10	Experimentos com variação da temperatura	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO:	18
5.1	Caracterização Física dos Catalisadores	18
5.2	Calculo do tamanho de cristalito por DRX.....	19
5.3	Perfil Voltamétrico dos catalisadores	20
5.5	A Eletrooxidação de Etilenoglicol sobre Catalisadores de Pt e PtSn	28
5.6	Estudos sobre a variação da Temperatura	34
6	CONCLUSÃO	38
7.	REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das décadas, o aumento do desenvolvimento industrial requereu um maior consumo de energia, acarretando assim um maior consumo de combustíveis fósseis que são as principais fontes energéticas na grande maioria dos países. Esse aumento no consumo, conseqüentemente, elevou os níveis de poluição em grande escala principalmente nos centros urbanos das grandes cidades. Assim para diminuir o impacto da queima desse tipo de combustível tem-se estudado novas fontes energéticas, menos poluentes e mais eficientes energeticamente [1].

Uma das alternativas encontradas são os dispositivos denominados de células combustíveis, que convertem energia química em energia elétrica [2]. Em uma célula a combustível, o combustível é oxidado no anodo da célula, no cátodo ocorre a redução do oxigênio molecular, o resultado desse processo tem como produto final água pura. O mais comum é usar como combustível o hidrogênio molecular, no entanto esse tipo de combustível apresenta alguns problemas como a sua estocagem e manipulação. Assim, tem-se estudado utilizar em substituição ao hidrogênio, os álcoois de pequena cadeia carbônica. Esses álcoois além de possuírem uma maior densidade energética que o hidrogênio, podem ser manipulados e estocados de uma maneira mais fácil [3] [4]. Em uma célula a combustível direta a álcool (DAFC) o que se deseja nesse caso é a total conversão do combustível a produtos finais de reação como o CO_2 e H_2O os quais são melhor assimilados pela natureza.

Na literatura específica, o álcool mais extensamente pesquisado é o metanol [5]. Porém o metanol é conhecido por ser altamente tóxico, assim outros álcoois como o etanol [2] [6] e o Etilenoglicol [7] vem tomando espaço nos grupos de pesquisa especializados em células a combustível. O Etilenoglicol (EG), um diol, possui um ponto de ebulição maior quando comparado ao metanol (EG 198 °C, Me 64,7 °C), possui baixa toxicidade, é de fácil manuseio e comercialmente viável [8] [9]. Essas características importantes conferem ao EG uma posição de possível substituinte do metanol nas DAFC's. Porém, umas das dificuldades de oxidar álcoois com mais de um carbono em sua cadeia molecular é justamente a ruptura da ligação C-C a baixas temperaturas [10].

A Platina (Pt) é principal catalisador mais amplamente estudado para o uso em célula a combustível direta a álcool, devido a sua alta atividade e estabilidade para a oxidação de

pequenas moléculas orgânicas [11] [12]. Contudo, ao oxidar-se na superfície do catalisador o álcool gera resíduos, como o monóxido de carbono (CO) que ficam adsorvidos sobre o sítio catalítico e diminuem a eficiência do catalisador [13] [14]. A fim de diminuir esse efeito nocivo sobre o catalisador de Pt e assim manter sua eficiência catalítica, um segundo metal é inserido a Pt. Esse segundo elemento metálico teria a função de gerar espécies oxigenadas a baixo potencial para facilitar a oxidação dos resíduos oriundos da oxidação do álcool. Nesse caso teríamos catalisadores bimetálicos e até mesmo trimetálicos [15]. Na literatura específica os catalisadores binários são os mais utilizados e podemos citar trabalhos envolvendo o estanho (Sn) [16], o rutênio (Ru) [17] e o Níquel (Ni) [18].

De acordo com Vigier et al [19], em estudos de comparação para catalisadores de PtRe e PtSn, na oxidação de Etanol para DEFC, chegou-se à conclusão que o catalisador a base de PtSn possuía a maior seletividade na produção de CO₂. Partindo desse estudo, escolheu-se desenvolver um catalisador PtSn, com diferentes concentrações de Sn, para um estudo de eletrooxidação do EG.

Com base no que foi exposto nos parágrafos anteriores, este trabalho está orientado a estudar a eletrocatalise de Etilenoglicol em eletrodos binários de PtSn tanto em meio ácido como em meio básico. Além da influência da temperatura na atividade catalítica do mesmo. Para realizar o estudo serão utilizadas técnicas eletroquímicas convencionais de voltametria cíclica e cronoamperometria e técnica de superfície de Raios-X para verificar estrutura do catalisador.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a eletrooxidação de Etilenoglicol sobre eletrodos nanoparticulados de PtSn com diferentes concentrações Sn, suportados sobre carbono de alta área superficial em meio Ácido (H_2SO_4 , HClO_4) e Básico (NaOH). Para tanto serão utilizadas técnicas eletroquímicas convencionais como a Voltametria Cíclica e Cronoamperometria. Além da difração de Raios-X (DRX) para caracterização das nanopartículas.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanocatalisadores de PtSn com diferentes concentrações de Sn pelo método do Polyol.
- Observar a eletrooxidação do Etilenoglicol sobre os catalisadores em diferentes meios, por técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.
- Realizar experimentos em relação a mudança de temperatura a fim de observar mudanças na atividade catalítica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Etilenoglicol (EG)

O Etilenoglicol é um álcool higroscópico e viscoso, tendo um ponto de fusão a $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantendo-se líquido a temperatura ambiente [20]. É um composto que tem alta miscibilidade em água e outros solventes orgânicos, possui propriedades elétricas que conferem ao EG um grande uso como eletrólitos de capacitores [21].

A importância do EG se dá principalmente em sua ampla utilidade em várias áreas da sociedade, devido a propriedades como: miscibilidade em água, baixa atividade corrosiva, ponto de ebulição relativamente mais alto do que outros álcoois (P.E = 198°C), como matéria-prima para confecção de fibras de poliéster, utilizado como anticongelante na indústria de automóveis [9] [22] [23]. Essas características conferem ao Etilenoglicol ser um forte candidato ao uso em células a combustível diretas a álcool (DAFC).

O principal meio de se obter o Etilenoglicol, é por meio da hidratação do Óxido de Etileno (OE), um processo térmico que já utilizado a muito tempo pelas indústrias e foi estabelecido em 1937 pela Union Carbide Corporation (UCC) [24]. Este processo inicialmente era realizado sem o uso de catalisadores utilizando grande quantidade de calor e água. Mas atualmente com a utilização de um catalisador adequado, pode-se diminuir a quantidade necessária de calor e água, aumentando assim seletividade para a geração do Etilenoglicol [25].

A síntese do EG a partir do OE com a utilização de um catalisador adequado para facilitar e aumentar a seletividade do composto, acontece da seguinte forma [26]:



Alguns exemplos de catalisadores mais utilizados pelas indústrias nas produções de Etilenoglicol a partir da hidratação do OE são: Os sais aniônicos (Bicarbonatos, bissulfatos), os Óxidos metálicos e algumas zeólitas [24] [25] [26].

Outra forma para a síntese de Etilenoglicol, é a conversão da celulose em compostos orgânicos, esses novos componentes podem ser utilizados como reagentes ou como

combustíveis [27]. Para isso é necessário a utilização de catalisadores metálicos preciosos, cerca de 4-10 mg por grama de celulose. Essa característica acaba inviabilizando o processo para grandes conversões de celulose, mesmo, que o catalisador sólido possa ser reutilizado. No entanto, outros catalisadores vêm sendo testados para melhorar essa conversão [28].

O Etilenoglicol possui baixa toxicidade quando manipulado, porém, pode ocasionar vários problemas a saúde se ingerido por via oral. Quando ingerido o Etilenoglicol sofre reações com as enzimas álcool desidrogenases, e forma quatro produtos de reação: o glicolaldeído, o ácido glicólico, o ácido glioxílico e o ácido oxálico [29]. Os produtos formados suprimem a oxidação metabólica e causam problemas no sistema nervoso central, insuficiência cardiopulmonar e renal [30]. O ácido glicólico causa sérios aumentos de acidez no sangue, enquanto o ácido oxálico é precipitado como oxalato de cálcio nos rins e outros tecidos [31].

3.1.1 A Eletrooxidação do Etilenoglicol

A eletrooxidação de Etilenoglicol vem sendo amplamente estudada devido ao seu uso nas células a combustível de Etilenoglicol direto (direct ethylene glycol fuel cells, DEGFCs) [8], devido ao seu ponto de ebulição relativamente alto, densidade mais alta de energia do que alguns álcoois, possuir baixa toxicidade e ser transportado de forma mais segura [32].

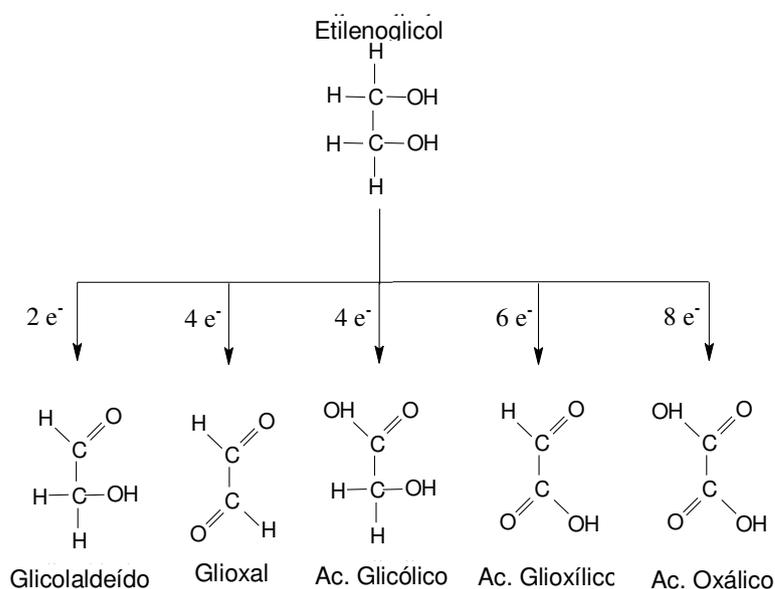
Na completa oxidação do álcool temos a produção de 10 e⁻ por molécula de glicol oxidada, a reação ocorre da seguinte forma [23]:



Dessa forma a oxidação completa do Etilenoglicol seria de grande interesse, para isso são utilizados catalisadores nos ânodos das células para atingir o máximo de elétrons e prótons possíveis a fim de se reduzir o oxigênio nos catodos podendo assim produzir calor, portanto energia [33]. Porém a oxidação do Etilenoglicol geralmente leva a produção de intermediários de compostos orgânicos com dois Carbonos, como: glicolaldeído, glioxal,

ácido glicólico, ácido glioxílico e ácido oxálico, diminuindo portanto sua capacidade de produzir elétrons conseqüentemente sua eficiência nas DEGFCs [34] [35].

Figura 1: Produtos de oxidação parcial do Etilenoglicol em meio Ácido.



Fonte: [36]

ZHUANG, Jin-Liang et al [37] trabalharam com nanopartículas de PtNi para a eletrooxidação de Etilenoglicol em meio alcalino, utilizando técnicas eletroquímicas como: voltametria cíclica (VC), Cronoamperometria (CR) e, para caracterização do material, utilizaram as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores encontraram maior estabilidade para os catalisadores de Pt₃Ni quando comparados com o catalisador de Pt pura na nano-liga de Pt₃Ni, junto com um aumento considerável na atividade catalítica quando exposto a uma temperatura de 45°C.

Outros pesquisadores como Sankar, Sasidharan et al [38], trabalharam com nanopartículas de paládio desenvolvidas sobre suportes compósitos de carbono-cério (Pd/C-CeO₂), a fim de estudar o comportamento catalítico sobre o EG em meio alcalino. Para avaliar o poder de eletrooxidação do material utilizaram da técnica de VC e Cronoamperometria, além das técnicas de DRX, MET e espectroscopia de Raios-X para avaliar as características físicas das nanopartículas. Os catalisadores mostraram uma densidade de corrente aumentada (tão alta quanto 68,5 mA cm⁻²), mais potencial de início

negativo, excelente atividade de massa ($4,6 \text{ A mg}^{-1} \text{ Pd}$) e durabilidade excepcional, demonstrando dessa forma uma melhora na atividade catalítica em comparação com Pd/C.

3.2 Técnicas Eletroanalíticas

As Técnicas Eletroanalíticas estão relacionadas com a interação entre a química e a eletricidade. Todas as técnicas Eletroquímicas precisam necessariamente de pelo menos dois eletrodos (condutores) e uma amostra de solução de contato (eletrólito), esse conjunto de eletrodos e eletrólito consiste basicamente em uma célula eletroquímica. A superfície do eletrodo é, portanto, a fronteira entre condutor iônico e um condutor eletrônico [39].

A técnica de voltametria cíclica por sua vez, consiste em varrer a superfície do eletrodo de trabalho (anodo) em um intervalo de potencial pré-determinado a uma velocidade de varredura constante. Neste caso com o uso da técnica conseguimos observar os processos redox que ocorrem na superfície do eletrodo e a camada de solução adjacente a essa superfície [40]. Outra técnica que é frequentemente utilizada é a técnica de Cronoamperometria. Nesta técnica podemos observar a estabilidade da corrente elétrica produzida durante um processo eletroquímico quando um potencial constante é aplicado na superfície do eletrodo [39].

Basicamente, uma célula eletroquímica de dois eletrodos encontra certas limitações, já que a corrente passa pela célula e flui do eletrodo de referência para o eletrodo de trabalho, isso pode acabar por mudar seu potencial que deveria ser constante. Assim, para evitar esse tipo de problema, foi adicionado um terceiro eletrodo auxiliar (contra-eletrodo). Dessa forma a corrente não precisaria fluir mais pelo eletrodo de referência, mantendo-o com seu potencial constante [40]. Outro componente importante nas células eletroquímicas são os eletrólitos suporte, que possuem a função de manter a força iônica alta e constante da solução. Geralmente são sais inertes de concentração entre 50-100 vezes maiores do que o analito [41].

O equipamento responsável pelo controle dos parâmetros eletroquímicos é denominado de potenciostato. O mesmo promove o controle do potencial e corrente enquanto um software em um computador promove a análise dos dados [39].

3.3 A Eletrocatalise

A eletrocatalise é um processo que junta as reações eletroquímicas com as propriedades de volume e superfície dos elétrodos onde esses processos ocorrem. O grau em que o catalisador irá favorecer algumas dessas reações é diferente para cada reação eletroquímica, dessa forma o catalisador pode influenciar a seletividade da reação [42].

Os materiais mais utilizado atualmente como catalisador nos processos de oxidação de álcoois são os com base de Platina (Pt). Um metal com alta resistência a corrosão, além, de uma boa condutividade elétrica [43]. Contudo o uso apenas da Pt não é de muito interesse, já que é um metal extremamente caro, e apresenta perda dos sítios ativos da Pt pela adsorção de CO e outros fragmentos orgânicos (C_xH_x), conseqüentemente diminuindo o seu poder catalítico [13]. Devido a essa limitação, estão sendo desenvolvidos novos catalisadores com o mínimo possível de Pt junto a outros metais menos valiosos e que podem possuir maior poder catalítico [44].

Alta atividade catalítica que é encontrada nos metais de transição é devido a estes possuírem seus orbitais “d” não preenchidos. Predominantemente, os metais dos grupos da Pt e do Fe mas também: V, Mo, e Mg. A atividade catalítica de metais-sp (metais de não transição, “semelhantes ao mercúrio” como: Cd, Sn, Pb) é muito menor, porém, apresentam alta voltagem de Hidrogênio ou seja, baixa taxa de evolução de hidrogênio. Eles são bastantes úteis na eletroredução de substâncias orgânicas [42].

3.3.1 PtSn como eletrocatalisador

Foi citado anteriormente o trabalho de Vigier, F. et al [19], onde os eletrocatalisadores de PtSn obtiveram maior poder catalítico sobre a eletrooxidação de Etanol, favorecendo assim o caminho da reação a qual levava a evolução de CO_2 , mostrando-se um eficiente catalisador para ser utilizado nas DAFC.

A literatura mais recente especifica a utilização do catalisador de PtSn sintetizado através da redução por borohidreto, para utilização na oxidação de Etilenoglicol em meio alcalino. As nanopartículas sintetizadas obtiveram tamanhos em torno de 4 nm. O catalisador com proporção Pt7:Sn3 apresentou melhores resultados para oxidação do álcool comparando aos demais sintetizados, podendo isso ser explicado pela seletividade na oxidação de oxalato ou o mecanismo bifuncional [45].

Os Catalisadores bimetálicos como os de PtSn se mostram mais efetivos do que monometálicos para a oxidação de álcoois. Essa característica pode ser atribuída ao efeito do mecanismo bifuncional e ou efeito ligante. O mecanismo bifuncional atua na formação de espécies oxi-hidroxis em potenciais mais baixos do que aqueles necessários para Pt, podendo assim promover a oxidação de CO para CO₂. O efeito ligante ou eletrônico acontece quando o segundo metal interfere nos elétrons mais energéticos da Pt, reduzindo assim sua capacidade de retrodoação de elétrons junto do CO, diminuindo a força da ligação Pt-CO, conseqüentemente sua adsorção sobre a Pt [46]. A adição de um metal oxofílico (que possui alta afinidade com ânions duros tal como O⁻²) ajuda na oxidação de CO para CO₂ em potenciais mais baixos do que a Pt sozinha conseguiria, podendo assim diminuir seu envenenamento superficial [47].

3.3.2 Síntese do eletrocatalisador pelo método do Polyol

O método de síntese do eletrocatalisador pode influenciar bastante em sua atividade catalítica. Dentre os fatores que podem ser alterados pelo método de síntese podemos citar: o tamanho da partícula metálica, a composição e a dispersão das partículas metálicas sobre o substrato. O método convencional para essas sínteses é a impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução, em fluxo de hidrogênio a alta temperatura [48].

O primeiro trabalho reportado com o uso do método do polyol foi em 1989 com Fievet, Lagier and Figlarz, que utilizou o termo processo polyol ou síntese polyol para preparação de pós metálicos por redução de compostos inorgânicos. Os primeiros íons metálicos reduzidos por este método foram o Co, Ni, Cu e Pt [49]. A síntese consiste na utilização de um álcool multivalente de alto ponto de ebulição que é geralmente utilizado para síntese de nanopartículas.

O método apresenta duas principais vantagens para a síntese desses compostos: a primeira acontece devido ao álcool utilizado ser um solvente equivalente a água, dessa forma pode-se utilizar de sais metálicos (Halogenetos, sulfatos, nitratos) simples e de baixo custo como matéria prima, a segunda, é que o álcool utilizado (quando a alta temperatura) pode reduzir os cátions dos metais para formar prontamente nanopartículas com funcionalização superficial e estabilização suficientes no excesso de solvente. O álcool mais utilizado para esse método é o Etilenoglicol [50].

Em relação a outros meios de síntese para nanopartículas, o método do polyol, demonstra ser o mais efetivo em relação a estruturas superficiais e grandes áreas de superfície, tornando assim a nanopartícula mais efetiva [51].

3.4 Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de Raios-X (DRX), consiste na interação da estrutura cristalina de um material com os Raios-X, o que resulta em um padrão de difração. Analisando um padrão de Raios-X pode-se tirar uma conclusão sobre os parâmetros do cristal como: a direção do eixo cristalográfico, o parâmetro de rede, a forma de uma célula unitária e a densidade de deslocamento. É basicamente utilizada para estudar estruturas de metais, ligas, semicondutores, minerais e mais ultimamente nanopartículas [52].

O método da amostra policristalina ou método de pó, fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos na amostra sólida. Este método é eficiente devido ao fato de que o padrão da difração de Raios-X é única para cada substância, assim, pode-se comparar um padrão conhecido ao da amostra, constando ou não sua presença [40].

Algumas condições devem ser atendidas para a difração ocorrer, a primeira seria o espaçamento entre as camadas dos átomos que deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação, e, os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular [40].

Essa técnica obedece a lei de Wolf-Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

Onde θ é o ângulo de espalhamento elástico de um fóton de Raios-X incidente, d é a distância entre os planos de espalhamento, λ é o comprimento de onda do feixe e n a ordem de reflexão. A equação nos mostra que o ângulo é inversamente proporcional à distância interplanar. Os resultados de distâncias interplanares identificados por DRX, são geralmente, da ordem do comprimento de onda dos Raios-X, portanto o ângulo é aproximadamente igual ou superior a 10° [53].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água deionizada obtida através do sistema Millipore-MilliQ. Para as soluções do eletrólito-suporte foi utilizado ácido sulfúrico (97%, Sigma-Aldrich) Ácido Perclórico (71%, Sigma-Aldrich), Hidróxido de Sódio (99,99% Merck).

Para limpeza das vidrarias foi utilizado Permanganato de Potássio e Peróxido de Hidrogênio. (Proquímios)

Para preparação das nanopartículas foram utilizados Ácido Hexacloroplatínico (35,5%, $H_2PtCl_6 \cdot XH_2O$ Sigma-Aldrich), Cloreto de Estanho (98%, $SnCl_2$ Sigma-Aldrich).

Para a solução de trabalho foi utilizado Etilenoglicol (99,5%, Merck). Para desaeração das soluções foi utilizado gás nitrogênio (99,99% White Martins).

Para a ativação do substrato de carbono, foi utilizado Ácido Nítrico (85% ISOFAR).

4.2 Equipamentos utilizados

Todas as medidas de cronoamperometria e voltametria cíclica foram obtidas em um potenciostato Princeton Applied Research Model 263A. Para realizar o estudo do efeito da temperatura no processo de eletro-oxidação do Etilenoglicol foi utilizado um Banho Ultratermostático SL 152/10.

4.3 Eletrodos utilizados

Os eletrodos de trabalho utilizado para as medidas com Etilenoglicol foram nanopartículas metálicas de platina com diferentes proporções de estanho dispersas sobre carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72), modificadas sobre um eletrodo de carbono vítreo. O contra-eletrodo ou auxiliar utilizado foi constituído de uma placa de platina de 1,0 cm^2 . Todos os potenciais foram comparados com o do eletrodo de reversível de hidrogênio ($E^\circ=0,0 V$) preparado com a mesma solução usada como eletrólito.

4.4 Preparo dos catalisadores $Pt_{100-x}Sn_x/C$

A forma de preparo utilizado para síntese dos catalisadores foi o método do polyol, descrito na fundamentação teórico do presente estudo. Primeiramente Carbono

Vulcan XC-72 foi ativado para melhorar a área ativa dos futuros catalisadores, colocando uma certa quantidade do pó com uma solução de Ácido Nítrico 0,1 M e levando-o para o banho ultrassônico durante 30min para total dispersão do carbono, logo após foi dirigido a um sistema de refluxo com aquecimento de 80 a 90°C durante 4horas [54]. O pó foi lavado com água deionizada e em seguida filtrado e secado para depois ser utilizado no preparo dos catalisadores de Pt:Sn.

Assim que o carbono estava ativo, o mesmo foi pesado e levado a um balão de síntese, onde foi adicionado 100 mL da mistura EG e água 4:1 v/v, além dos respectivos reagentes utilizados contendo íons dos metais para sua redução H_2PtCl_6 que iria disponibilizar a Pt para síntese e o Sn proveniente do $SnCl_2$. A mistura foi levada para o banho ultrassônico durante 30 min, e assim foi levado ao sistema de refluxo com aquecimento de 80 a 90°C durante 3horas para no fim serem filtrados e secados. As soluções dos metais foram previamente calculadas a fim de obter diversas proporções nominais de Pt:Sn nos catalisadores que foram respectivamente Pt/C, Pt₉₅:Sn₅/C, Pt₉₀:Sn₁₀/C, Pt₈₅:Sn₁₅/C, Pt₈₀:Sn₂₀/C, Pt₅₀Sn₅₀/C.

Tabela 1: Massas Utilizadas de Pt e Sn para síntese dos catalisadores

Composição Nominal	Massa de Pt utilizada (mg)	Massa de Sn utilizada (mg)	Total (mg)
Pt/C	40	0	40
Pt:Sn/C (95:5)	38	2	40
Pt:Sn/C (90:10)	36	4	40
Pt:Sn/C (85:15)	34	6	40
Pt:Sn/C (80:20)	32	8	40
Pt:Sn/C (50:50)	20	20	40

4.5 Limpeza dos Materiais e Vidrarias

Antes de cada experimento eletroquímico, as vidrarias que iriam ser utilizadas para determinado teste passavam por um processo de limpeza, onde consistia em ficar imersas em solução de permanganato de potássio durante pelo menos 8horas e depois eram submetidas a limpeza com solução de Peróxido de Hidrogênio para total remoção

do permanganato, para enfim ser lavado com água deionizada pelo menos 3 vezes, e por fim com água deionizada quente.

O Eletrodo de trabalho era polido sempre antes dos testes com spray de diamante até aspecto espelhado. O eletrodo reversível de hidrogênio utilizado como referência era preparado para cada análise, e o contra eletrodo de placa de Pt era queimado para cada novo teste.

4.6 Caracterização eletroquímica dos Catalisadores

Foi preparado uma suspensão pesando 5mg do catalisador em pó junto a uma mistura contendo 1,4 mL de água deionizada e 1 mL de metanol como solventes, e como quelante foi utilizado 100 μ L de Nafion[®], e por fim foi levado a um banho ultrassônico durante 20 minutos.

Com a suspensão catalítica preparada, foi adicionada 20 μ L sobre o eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono vítreo) e secado com um auxílio de um secador.

Um sistema de três eletrodos com o eletrodo de trabalho já modificado foi montado junto ao eletrodo de reversível de hidrogênio utilizado como referência preparado antes da análise, com a mesma solução utilizada na célula, e um eletrodo de placa de Pt como contra eletrodo. Os testes foram realizados em três meios diferentes sendo eles: Ácido sulfúrico 0,5M, Ácido Perclórico 0,5M e Hidróxido de Sódio 0,5M com velocidade de 50 mV/s. Foi observado o perfil dos catalisadores ciclados 5 vezes nesses três meios dos potenciais 0,05 a 0,9 V.

4.7 Caracterização Física dos Catalisadores por DRX

A Difração de Raios-X é uma técnica de grande importância, pois permite obter informações físicas dos catalisadores como, à estrutura cristalina dos catalisadores, o tamanho médio dos cristalitos, a natureza e os parâmetros do reticulado, bem como detalhes da perfeição dos cristais. Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro de raios X operando com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° , com etapa de $0,03^\circ$ e tempo de 3 segundos. As análises de Difractometria de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro BRUCKER AXS D5005. Os parâmetros

seguintes foram mantidos constantes durante a análise de Raios-X: variando $20 < 2\theta < 90^\circ$ com passo de $0,03^\circ$ e tempo de 3 s, e a análise total de tempo igual a 1,94 h.

Para determinar o tamanho das partículas e os parâmetros de rede, utilizou-se o pico de reflexão (220) da platina, utilizando a equação de Scherrer apresentado na equação 4 e os parâmetros através da equação 5. A utilização do pico (220) é importante porque se encontra em uma faixa de espectro onde o carbono Vulcan contribui somente em termos de linha base λ .

$$D_p = \frac{0,94 \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (4)$$

- D_p é o diâmetro médio das partículas na direção do plano de difração;
- λ é o comprimento de onda de radiação usada ($Cu=1,54056 \text{ \AA}$) transformar em nm;
- β é a largura a meia altura do pico difratado da amostra em radianos;
- θ é o ângulo de difração do ponto máximo do pico analisado em radianos.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

4.8 Área ativa dos Catalisadores por Stripping de CO

A área eletroquimicamente ativa dos catalisadores foi obtida por meio do método de *stripping* de CO. Com o eletrodo de trabalho em potencial constante de 0,05V, o monóxido de carbono (CO) foi borbulhado na célula eletroquímica por 3 min. Após esse tempo foi borbulhado gás N_2 por 20 min a fim de remover o CO da solução eletrolítica. Por fim foi realizada uma voltametria cíclica com dois ciclos onde o primeiro ciclo registrava a carga total de CO oxidada que sobre a platina e o outro ciclo para garantir que todo o CO foi realmente eliminado da célula.

Integrou-se então a área de CO que adsorveu sobre a Pt utilizando a segunda leitura que corresponde a total oxidação da primeira monocamada de CO como linha de base para a integral, e considerando $420 \mu C \text{ cm}^{-2}$ a carga para a oxidação de uma

monocamada de CO sobre platina, a área foi determinada utilizando a seguinte equação:

$$A = \frac{Q_{CO}}{v \cdot 420 \left(\frac{\mu C}{cm^2} \right)} \quad (6)$$

Onde v é a velocidade de varredura utilizada no teste, Q_{CO} é o valor da área integrada de CO adsorvido sobre a superfície da platina [55].

4.9 Estudo da oxidação de Etilenoglicol

O estudo da oxidação do EG foi feito nos três meios já mencionados, onde foi adicionado 0,1M de Etilenoglicol o qual foi submetido a voltametria cíclica e cronoamperometria com o eletrodo de trabalho polarizado em 0,05V. No começo de cada teste a célula era purgada com gás N_2 durante 20 min a fim de retirar o oxigênio e ajudar o Etilenoglicol a se dissolver.

4.10 Experimentos com variação da temperatura

Os experimentos envolvendo a mudança de temperatura foram realizados em banho maria com auxílio de um banho termostatizado, onde a temperatura foi variada de 25 °C até 55 °C, com uma taxa de variação de 10 em 10 °C. Os parâmetros utilizados foram os mesmos dos testes para oxidação do Etilenoglicol.

A energia de ativação aparente do processo foi calculada por meio da equação de Arrhenius:

$$i = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

$$\ln i = \text{const} - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Onde i é a corrente em determinado potencial, R é a constante dos gases, T é a temperatura em Kelvin e, E_a é a energia de ativação aparente no potencial específico. Com a referida equação pode-se obter o valor da energia de ativação do processo que

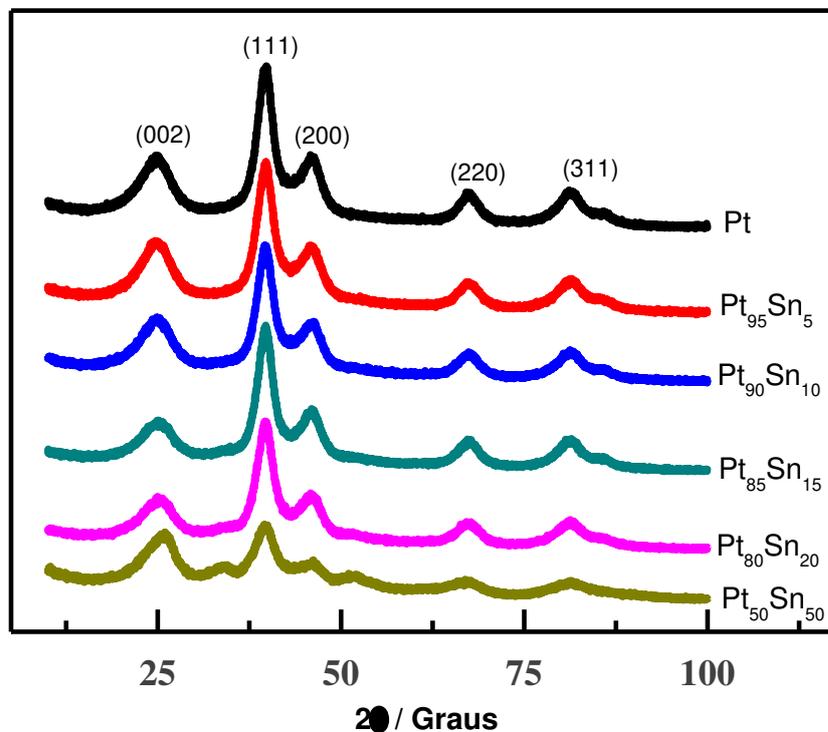
ocorre na superfície do eletrodo por meio de um gráfico do $\ln(i)$ versus $\frac{1}{T}$. A inclinação da reta multiplicado pela constante R será o valor da Energia de ativação aparente do processo [56].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1 Caracterização Física dos Catalisadores

Os padrões de DRX obtidos para os catalisadores são apresentados na Figura 2. Os resultados mostram os picos característicos para os planos cristalográficos da Pt com estrutura cúbica de face centrada (fcc): (111), (200), (220) e (311). O pico largo encontrado em torno de 25° corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC-72 utilizado como suporte das nanopartículas. Não são observados outros picos característicos para os catalisadores, exceto para o de proporção Pt:Sn(50:50), indicando que a estrutura fcc desses materiais é a que prevalece. O catalisador de proporção Pt:Sn(50:50) apresentou outros dois picos além dos já mostrados. Esses picos podem ser observados nos ângulos $2\theta = 34^\circ$ e 52° . Eles estão associados as reflexões (101) e (220) que são características da cassiterita (SnO_2) [57].

Figura 2: Difratogramas de Raios-X para os catalisadores de Pt e PtSn.



Vale acrescentar que embora não tenha sido observada quantidades de óxidos nos catalisadores com menores proporções de Sn a presença destes não pode ser

totalmente descartada. Esses óxidos podem estar em quantidades menores e então podem não terem sido detectados. Com a formação de óxidos podemos ter uma menor atividade catalítica nos catalisadores, visto que o óxido de estanho é um semi-condutor, podendo garantir certa resistência na passagem de corrente elétrica no sistema.

5.2 Calculo do tamanho de cristalito por DRX

Utilizando a equação (4) de Scherrer pode-se encontrar o valor aproximado de tamanho de cristalito para os catalisadores sintetizados.

Os resultados apresentados na tabela 2 a seguir foram encontrados calculando-se os tamanhos de cristalito para cada pico encontrado nos gráficos de drx (exceto o pico que corresponde ao carbono Vulcan) e ao fim tirou-se uma média.

Os parâmetros de rede foram calculados utilizando o ângulo de Brag (θ) em graus, e o valor do comprimento de onda da radiação utilizada (λ) para o ponto de altura máxima do pico (220), como descrito na equação (5).

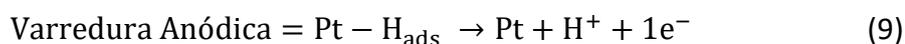
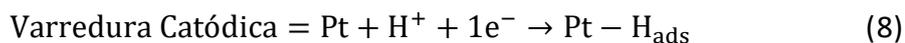
Tabela 2: Tabela contendo o tamanho de cristalito e parâmetros de rede para cada catalisador.

Catalisadores	Cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)
Pt	4,22	3,91
Pt₉₅:Sn₅	5,17	3,92
Pt₉₀:Sn₁₀	3,89	3,91
Pt₈₅:Sn₁₅	5,47	3,91
Pt₈₀:Sn₂₀	3,99	3,92
Pt₅₀:Sn₅₀	3,57	3,93

Pode-se observar que os valores obtidos estão de acordo com os da literatura, onde o tamanho de cristalito fica em torno de 2 e 10 nm. O maior valor corresponde ao da Pt:Sn (85:15) e o menor valor ao de Pt:Sn (50:50), podendo esse valor menor provavelmente ser explicado pela formação de óxidos. Os parâmetros de rede deram constantes para a maioria dos catalisadores tendo um aumento em Pt:Sn (80:20) e Pt:Sn (50:50), podendo também ser agravado pela formação dos óxidos amorfos mais visíveis no catalisador com proporção maior de Sn [57].

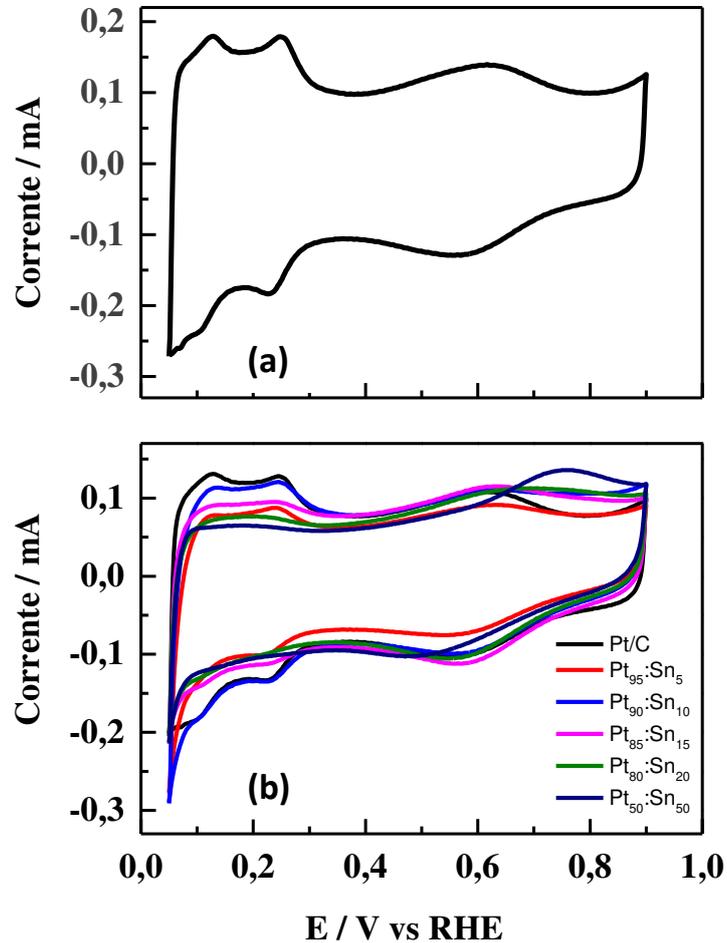
5.3 Perfil Voltamétrico dos catalisadores

A figura 3 (a) mostra o voltamograma cíclico obtido para o catalisador de Pt/C em meio de H₂SO₄ (0,5 mol/L), na qual a área entre 0,05 e 0,3 V vs RHE corresponde a área de adsorção/dessorção de hidrogênio, onde os átomos de hidrogênio se oxidam/reduzem sobre a superfície da Pt na mesma faixa, porém, na varredura anódica é possível observar a dessorção do hidrogênio.

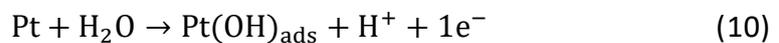


Este processo é reversível como também não se observa o deslocamento dos máximos dos picos na região de adsorção/dessorção do hidrogênio. Esse processo ocorre na primeira monocamada de Pt na proporção 1:1, ou seja, cada átomo de Pt é adsorvido por um átomo de hidrogênio. Neste caso, a área ativa do eletrodo é obtida integrando-se a área correspondente a região de hidrogênio [58].

Figura 3: (a) Perfil Voltamétrico da Pt/C em H₂SO₄ (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s com N₂ saturado; (b) Perfil dos gráficos comparados em H₂SO₄ 0,5 mol/L na velocidade de 50 mV/s com N₂ saturado



A oxidação da Pt sobre a superfície do eletrodo acontece em potenciais acima de 0,9 V, devido a dissociação da água que forma espécies oxigenadas como o OH que se adsorve sobre a Pt promovendo assim sua oxidação.



Pode-se obter ainda outra espécie quando a Pt perde mais um elétron, sobre a superfície do eletrodo.

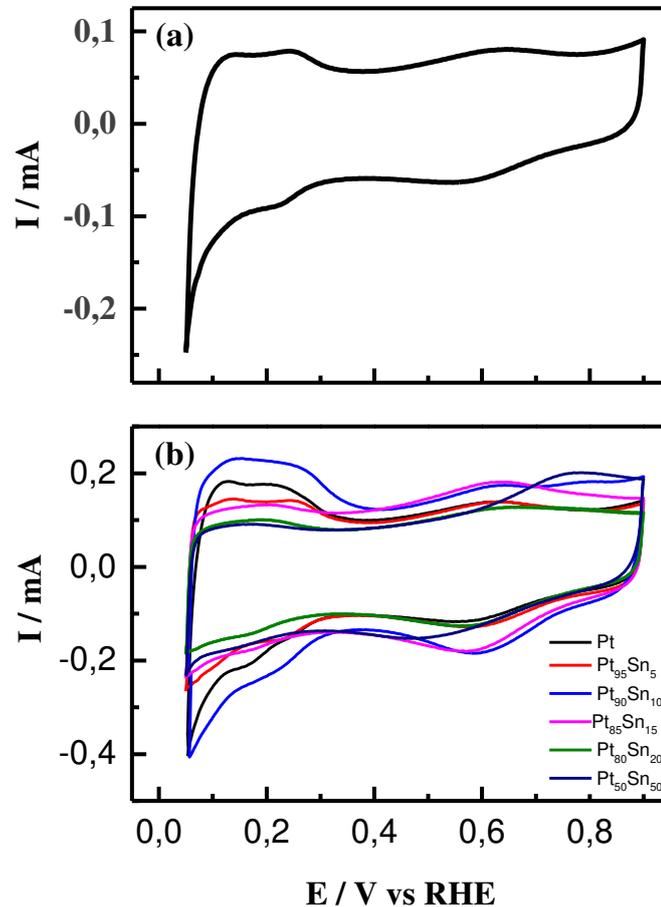


Este processo, no entanto, não é observado no voltamograma da Pt ou Pt:Sn, devido ao intervalo de potencial, fazendo com que a Pt não sofra oxidação [59]. Os

processos observados entre potenciais de 0,45 e 0,65 vs RHE são devidos à adsorção do ânion bisulfato (HSO_4^-) sobre a Pt proveniente do ácido sulfúrico. Na figura 3 (b), observamos uma diminuição da carga na área de adsorção/dessorção de hidrogênio da Pt quando o estanho está presente. Isso ocorre devido a mudanças que a Pt sofre na sua banda “d” devido a presença do Sn, podendo indicar uma ligação parcial entre a Pt e Sn [60]. Também é possível perceber que o aumento de Sn favorece um pico em potenciais maiores que 0,7 V vs RHE correspondente ao óxido de Sn, e é mais visível nos catalisadores com maior concentração de Sn.

Na Figura 4 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt e Pt:Sn na presença HClO_4 (0,1 mol/L). Como em H_2SO_4 , a Figura 4 (a) apresenta a área de adsorção-dessorção do hidrogênio bem representada entre os potenciais de 0,05 e 0,3V vs RHE. No entanto, de forma menos intensa do que representados na figura 3 (a). O mesmo efeito na diminuição da carga de hidrogênio é observado na Figura 4 (b) possivelmente, originado do bloqueio pelo Sn nos sítios da Pt, como observado em H_2SO_4 [61]. Como observado em sulfúrico o aumento da concentração de Sn nos catalisadores favoreceu a aparição de um pico em potenciais acima de 0,7 V vs RHE podendo ser referente a oxidação do Sn, mais visível no catalisador com maior proporção de Sn.

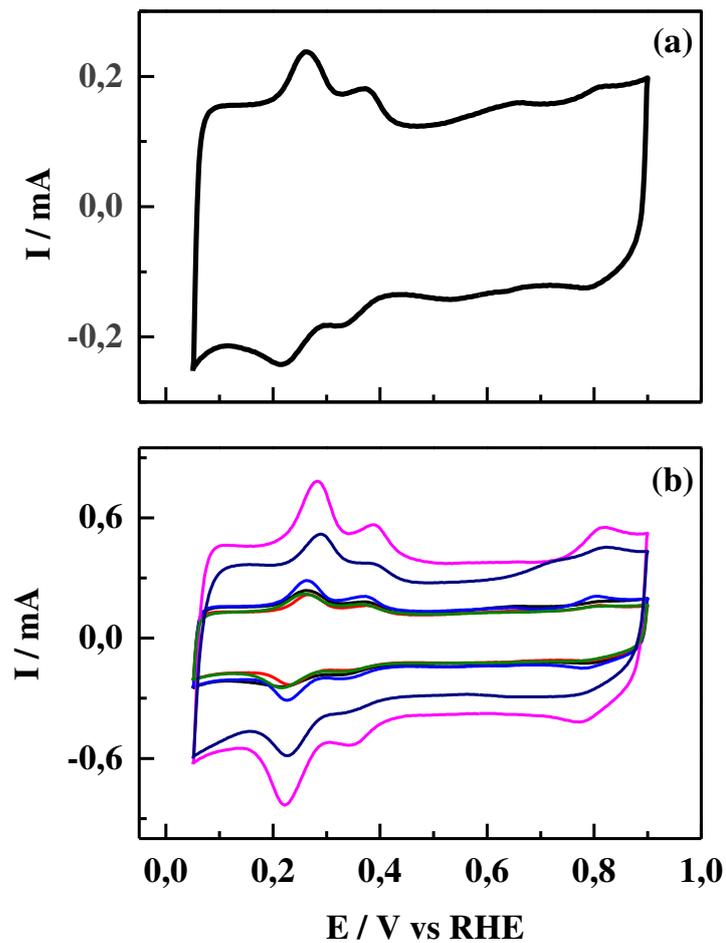
Figura 4: (a) Perfil Voltamétrico para Pt/C em HClO₄ (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s com N₂ saturado; (b) Perfil Voltamétrico para os catalisadores bimetálicos de PtSn em HClO₄ (0,5 molL⁻¹) na velocidade de 50 mV/s.



As respostas obtidas para os diferentes catalisadores em meio alcalino (NaOH 0,5 mol/L) são apresentadas nas Figuras 5 (a) e (b). Na Figura 5 (a) temos o perfil voltamétrico da Pt onde é possível observar a região de adsorção-dessorção do hidrogênio entre os potenciais 0,2 e 0,4V vs RHE, no entanto, os picos agora estão mais deslocados quando comparados aos resultados obtidos para o meio ácido. Na figura 5 (b) são apresentados os resultados para os catalisadores de PtSn. Os resultados mostram que os catalisadores de Pt₈₅:Sn₁₅ seguido de Pt₅₀:Sn₅₀ possuem uma maior corrente de carga na região da dupla camada elétrica, esse fenômeno pode ser explicado devido ao fato de catalisadores binários que possuem elementos de transição em sua composição podem apresentar melhor dispersão sobre o substrato de carbono e/ou na formação de partículas [62]. O aumento da concentração de Sn novamente favoreceu o pico correspondente a oxidação do mesmo, em potenciais acima de 0,7V vs RHE, contudo diferente do meio ácido, observa-se que o

catalisador com proporção de Pt:Sn (85:15) obteve o máximo para o óxido de Sn em relação aos demais.

Figura 5: (a) Perfil Voltamétrico para Pt/C em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na velocidade de 50 mV/s em N_2 saturado; (b) Perfil Voltamétrico para os catalisadores bimetálicos de PtSn em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na velocidade de 50 mV/s de (—) Pt/C, (—) Pt₉₅:Sn₅/C, (—) Pt₉₀:Sn₁₀/C, (—) Pt₈₅:Sn₁₅/C, (—) Pt₈₀:Sn₂₀/C, (—) Pt₅₀:Sn₅₀/C com N_2 saturado.

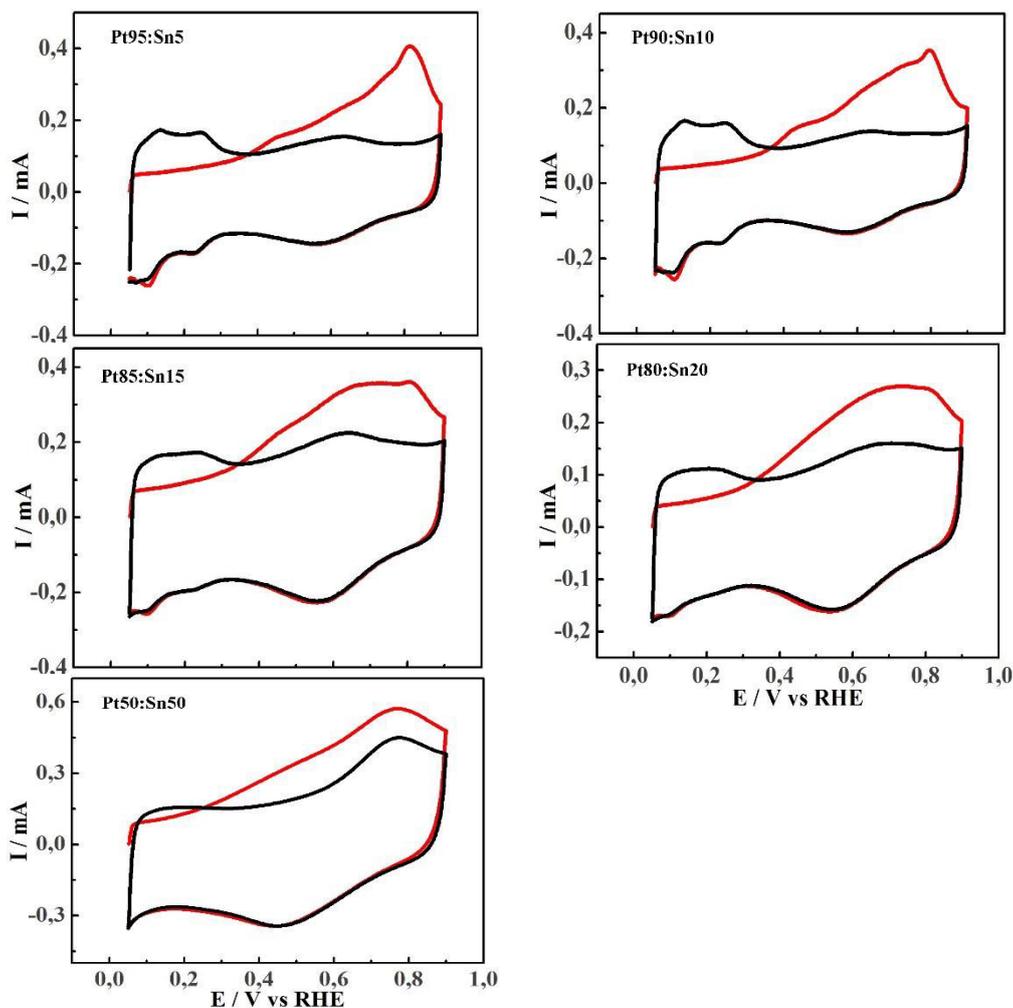


Podemos observar dos três meios as áreas características de adsorção/dessorção de hidrogênio com uma leve diferenciação em meio alcalino. Também é perceptível que o aumento da concentração de Sn favorece a um pico a potenciais acima de $0,7\text{V}$ vs RHE correspondente ao óxido de Sn e desfavorece as áreas de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre os sítios ativos da Pt.

5.4 Área ativa dos catalisadores *Stripping* de CO

Para que se tenha uma melhor visão sobre o efeito catalítico do material na reação de oxidação do álcool, faz-se necessária a padronização da área ativa do catalisador. Neste caso foram realizadas duas padronizações: No eletrodo de Platina foi usada a área de carga/descarga de Hidrogênio ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$). Para os catalisadores binários de PtSn, foi utilizada o método de adsorção por monóxido de carbono ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$). Os resultados obtidos para o método da adsorção de CO podem ser visualizados na Figura 6.

Figura 6: Perfis Voltamétricos em H_2SO_4 (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s onde a primeira leitura acontece a oxidação do CO adsorvido, a segunda leitura após a oxidação da monocamada de CO.



Em todos os voltamogramas observa-se que no primeiro ciclo a região de adsorção/dessorção de Hidrogênio não é observada. Isto se deve porque os sítios

catalíticos de Platina estão recobertos por CO. Porém, após o segundo ciclo, a região torna a aparecer evidenciando que a monocamada de CO foi totalmente oxidada. Outro fator a se observar é o potencial no qual começa a oxidação do CO, para o catalisador de Pt₉₅:Sn₅ o processo de oxidação se inicia por volta de 0,35V vs RHE e diminui gradativamente com o aumento de Sn até chegar no catalisador de Pt₅₀:Sn₅₀ onde o potencial de oxidação é por volta de 0,23V vs RHE. O processo de oxidação do CO em eletrodos de PtSn pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional [63]. O mecanismo bifuncional se dá quando uma espécie consegue dissociar a molécula de água em sua superfície formando espécies oxigenadas. Posteriormente esta espécie oxidada reage com o resíduo na superfície do catalisador de Pt. Nesse caso específico a atividade bifuncional é atribuída ao Sn cuja natureza oxofílica ajuda na formação de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos do que a Pt conseguiria [47].



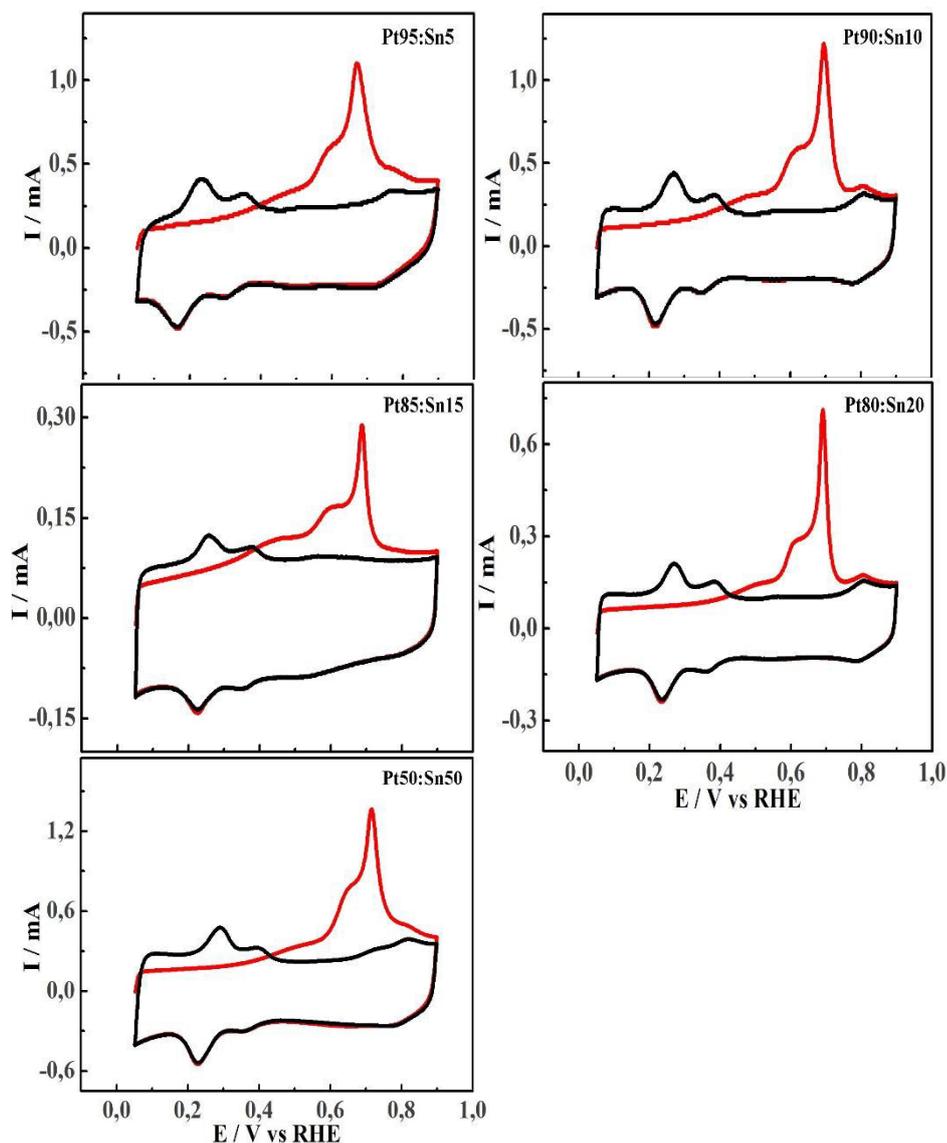
Com o valor obtido das integrais das áreas de CO utilizando a segunda leitura correspondente a total oxidação da monocamada de CO como linha de base, foi possível estimar por meio da equação (6), a área eletroquimicamente ativa desses materiais. A tabela 3 mostra os valores da integral de CO para cada catalisador bimetálico e sua respectiva área eletroquimicamente ativa.

Tabela 3: Valores de densidade de Carga (Q) e Área ativa dos catalisadores de PtSn obtidos por meio da oxidação de uma monocamada de CO me meio ácido.

Catalisadores	Q _{CO} (mA V) x10 ⁻²	Área ativa (Cm ²)
Pt	1,69	1,60
Pt ₉₅ :Sn ₅	5,65	2,69
Pt ₉₀ :Sn ₁₀	5,74	2,73
Pt ₈₅ :Sn ₁₅	5,48	2,60
Pt ₈₀ :Sn ₂₀	4,37	2,08
Pt ₅₀ :Sn ₅₀	7,52	3,58

Os gráficos obtidos para o *Stripping* de CO realizado em meio básico estão expostos na figura 7 com suas respectivas proporções de Pt:Sn.

Figura 7: Perfis Voltamétricos em NaOH (0,5 mol/L) na velocidade de 50 mV/s onde a primeira leitura acontece a oxidação do CO adsorvido, a segunda leitura após a oxidação da monocamada de CO.



Os resultados da Figura 7 mostram que o catalisador de Pt₈₅:Sn₁₅ obteve a melhor resposta para oxidar a monocamada de CO adsorvida (0,35 V) quando comparado aos outros materiais em meio alcalino. Provavelmente obtendo-se esse máximo devido a propriedade do Sn de ser um metal oxofílico atraindo íons duros como os de oxigênio favorecendo assim a oxidação de CO a CO₂. Tendo assim uma saturação no catalisador de Pt:Sn (85:15).

Em meio alcalino, é observado um pico agudo a potenciais próximos 0,75 V, diferente do perfil para oxidação de CO obtidos em meio ácido. Uma possível explicação para o fato é que os ânions bisulfatos (HSO_4^-) presentes na solução ácida se adsorvem sobre os sítios catalíticos de Pt e acabam por sua vez disputando seus sítios ativos com o CO. Além, da disponibilidade grande de hidroxilas (OH^-) que ajudam na oxidação de CO para CO_2 [64]. Os parâmetros obtidos por meio da oxidação da monocamada de CO em meio alcalino podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de densidade de Carga (Q) e Área ativa dos catalisadores de PtSn obtidos por meio da oxidação de uma monocamada de CO em meio alcalino.

Catalisadores	Q_{CO} (mA V) $\times 10^{-2}$	Área ativa (cm^2)
Pt	2,17	2,06
Pt ₉₅ :Sn ₅	1,07	5,13
Pt ₉₀ :Sn ₁₀	9,68	4,61
Pt ₈₅ :Sn ₁₅	2,03	0,96
Pt ₈₀ :Sn ₂₀	4,38	2,08
Pt ₅₀ :Sn ₅₀	0,12	5,67

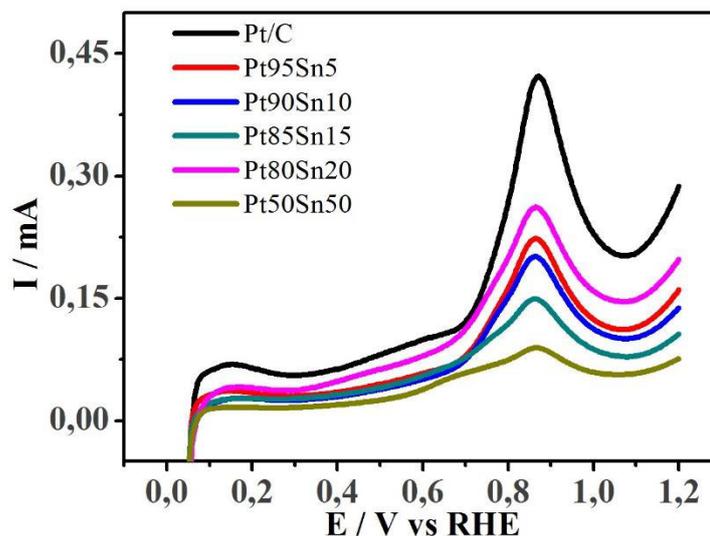
Para ácido perclórico foram utilizados os valores obtidos em sulfúrico visto que pode-se não obter grande diferenciação na área eletroquimicamente ativa dos catalisadores já que o valor de pH são bem próximos.

5.5 A Eletrooxidação de Etilenoglicol sobre Catalisadores de Pt e PtSn

Para que um catalisador seja considerado promissor para a oxidação de um álcool de pequena cadeia é necessário que o mesmo inicie a oxidação do álcool a potenciais mais baixos dos que o observado frente a Platina pura (0,90 V vs RHE). Isto se deve por que em uma célula a combustível direta a álcool a redução de oxigênio que acontece no cátodo da célula ocorre a potenciais próximos de 1,0 V vs RHE. Então, se um álcool oxida a diferença de potencial muita alta o que acontece é que temos uma pequena diferença de potencial entre os dois processos que ocorre em uma célula a combustível. Na Figura 8, são mostrados a varredura linear para a oxidação de

Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os catalisadores preparados neste trabalho.

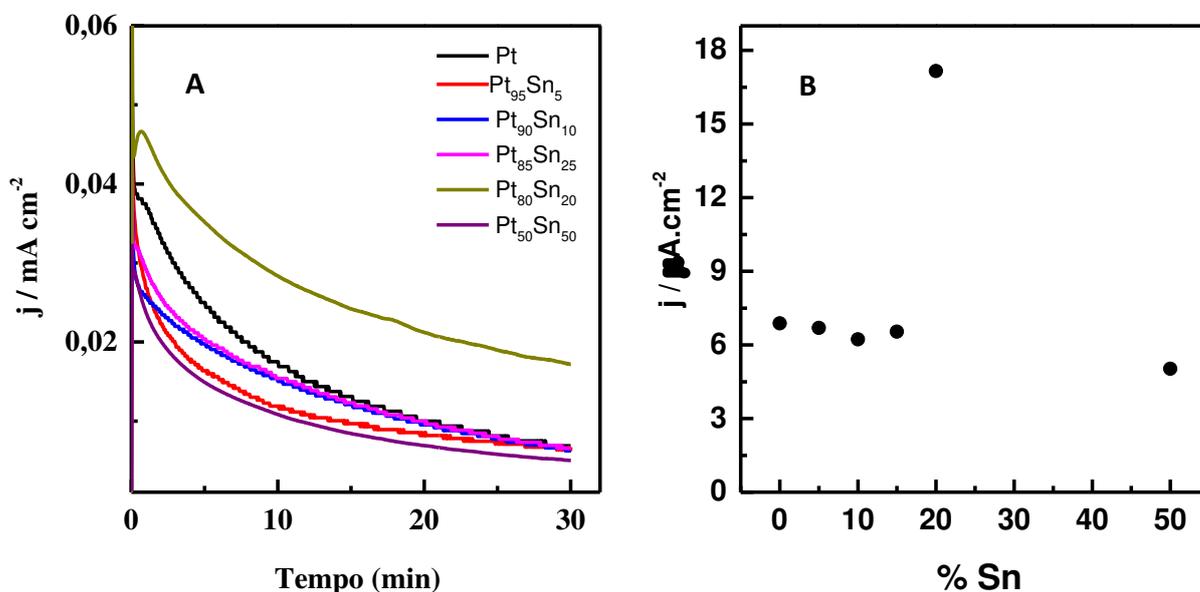
Figura 8: Voltamograma cíclico da oxidação de Etilenoglicol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 50 mV s^{-1} , Normalizado pela área eletroquimicamente ativa dos catalisadores.



As varreduras lineares foram normalizadas pelas suas respectivas áreas cataliticamente ativas obtidas por meio da equação (6) usando o método de *Stripping* de CO. O catalisador de Pt₈₀:Sn₂₀ apresentou uma atividade catalítica levemente melhor do que a Pt, começando a oxidar o álcool a potenciais ao redor de 0,68V vs RHE com a Pt logo após. O eletrodo de Pt₅₀:Sn₅₀ apresentou o menor desempenho catalítico. Esse baixa atividade do catalisador Pt₅₀:Sn₅₀ pode ser atribuída a baixa atividade eletrônica dos óxidos de Sn, além de uma tendência de inibir parte dos sítios ativos da Pt por meio do processo de *spillover* impossibilitando a adsorção do álcool sobre o catalisador [65]. Por outro lado, a adição de Sn com uma proporção adequada, aumenta a atividade catalítica para oxidação do Etilenoglicol, por meio do mecanismo bifuncional do Sn [47].

Com a finalidade de se observar a estabilidade da corrente catalítica ao longo do tempo, foram realizadas medidas cronoamperométricas. Neste caso o catalisador foi mantido a um potencial constante de 0,6 V vs RHE por um período de 30 min. Os resultados obtidos dessa etapa em meio de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) podem ser observados na Figura 9 (a) e (b).

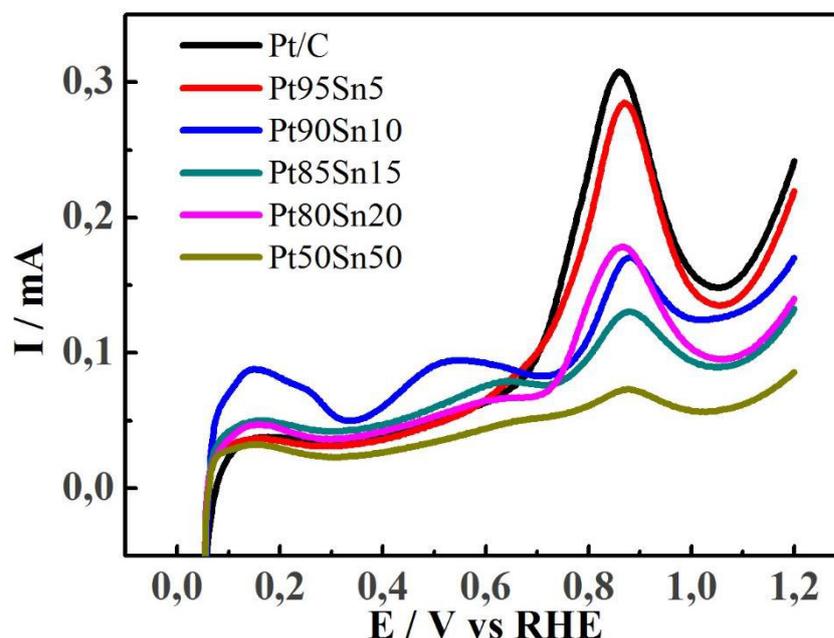
Figura 9: (a) Cronoamperogramas correspondentes a oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Etilenoglicol em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a potencial constante de $0,6\text{V}$ vs RHE durante 30 minutos, (b) densidade de corrente vs porcentagem de Sn no catalisador.



Os resultados apresentados na Figura 9 (a) mostram que o catalisador de Pt₈₀:Sn₂₀ obteve os melhores resultados quando comparados aos outros catalisadores sintetizados. A fim de se ter uma melhor visualização dos dados obtidos na cronoamperometria, os valores a $t = 30 \text{ min}$ de eletrólise foram dispostos em função da porcentagem nominal de Sn. Os resultados são apresentados na Figura 9 (b). Percebe-se inicialmente até valores de 15% de Sn uma estabilidade na corrente catalítica, após isso um alto valor de corrente é observado a uma quantidade de Sn de 20%. Finalmente o catalisador de Pt₅₀Sn₅₀ obteve os menores valores de corrente. Esse efeito observado para o catalisador de Pt₅₀:Sn₅₀ pode estar associado a formação dos óxidos de Sn que em grande quantidade podem inibir a adsorção do álcool no sítios catalíticos [66].

A fim de se estudar a influência da adsorção do anión, a oxidação de Etilenoglicol foi estudada em meio de ácido HClO_4 . Na Figura 10 são apresentadas as varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol sobre os catalisadores sintetizados nesse trabalho.

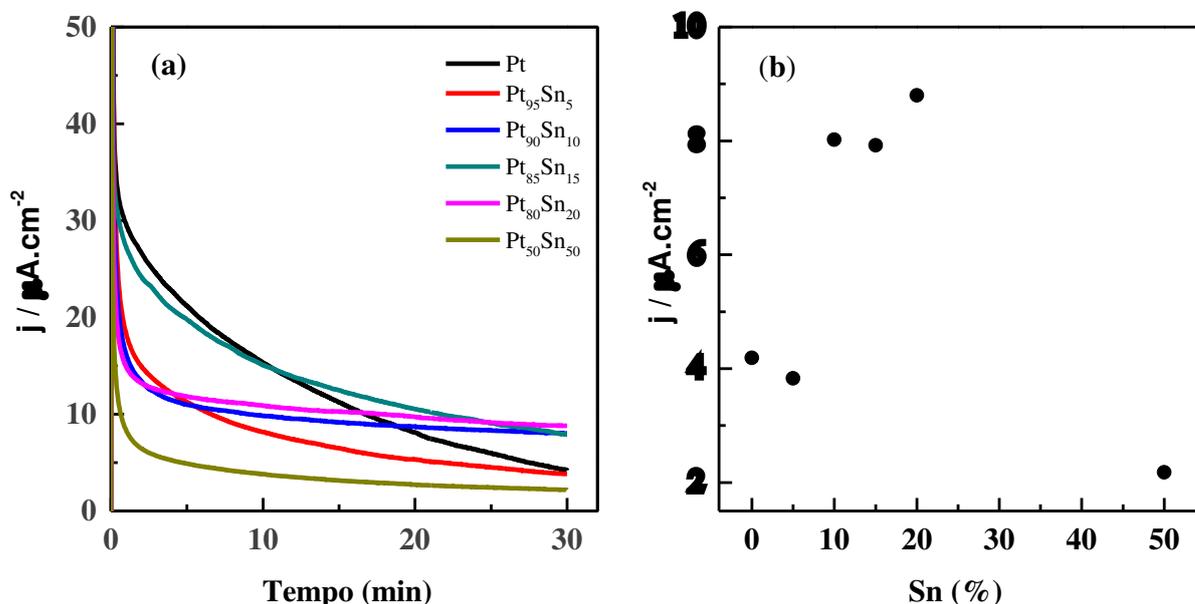
Figura 10: varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de 50 mV s^{-1} .



Quando comparados com os resultados obtidos em meio de H_2SO_4 observamos que o catalisador de $\text{Pt}_{95}:\text{Sn}_5$ começa a oxidar o álcool a potenciais ligeiramente menores que a os observados para a Pt que foi ao redor de $0,65 \text{ V vs RHE}$. Para a Pt pura o resultado observado em meio de ácido perclórico foi de $0,69 \text{ V vs RHE}$. Novamente o catalisador de $\text{Pt}_{50}:\text{Sn}_{50}$ obteve a menor resposta catalítica. Os resultados de estabilidade de corrente a um potencial constante de $0,60$ podem ser observados nas Figura 11 (a) e (b) respectivamente.

Os dados cronoamperométricos apresentados na Figura 11 (a) mostram que na presença de HClO_4 , o catalisador que mostrou os melhores resultados a 30 min de eletrólise foi o de $\text{Pt}_{80}:\text{Sn}_{20}$. No entanto ao contrário do que foi observado em H_2SO_4 os catalisadores de $\text{Pt}_{90}:\text{Sn}_{10}$ e $\text{Pt}_{85}:\text{Sn}_{15}$ apresentaram uma boa atividade catalítica. Por fim, o catalisador de $\text{Pt}_{50}:\text{Sn}_{50}$ apresentou os valores de corrente mais baixos quando comparado aos outros materiais. A Figura 11 (b) mostra os valores de densidade de corrente a 30 min com relação a porcentagem de Sn no eletrodo.

Figura 11: (a) Curvas corrente x Tempo para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ Mol L}^{-1}$) em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a potencial constante de $0,6\text{V}$ vs RHE durante 30 min, (b) densidade de corrente vs porcentagem de Sn no catalisador.



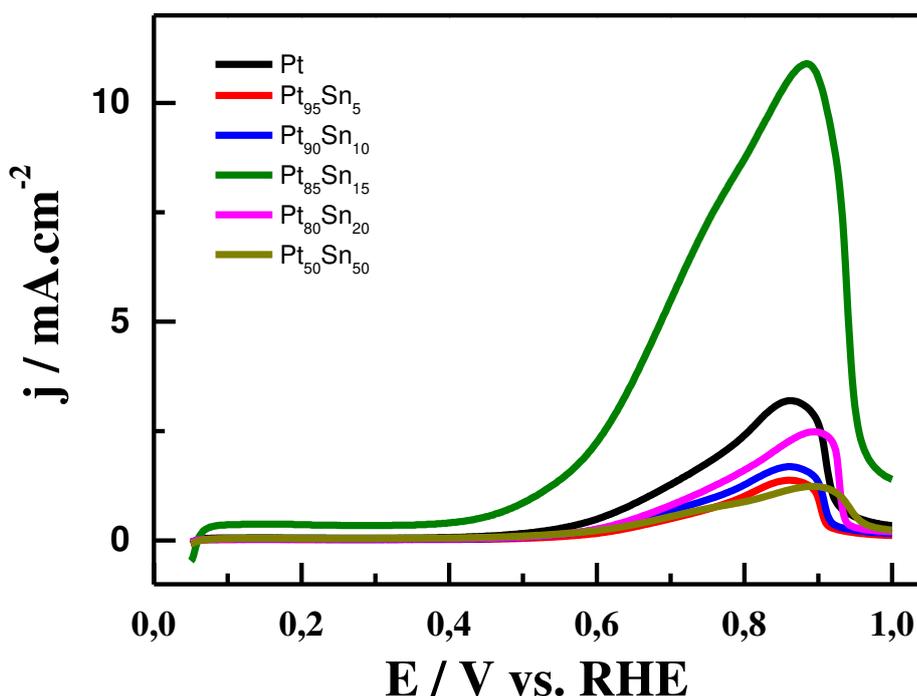
Os resultados mostram um perfil diferente ao observado para os dados coletados em meio de ácido sulfúrico. A um aumento lento na corrente catalítica a partir de uma quantidade de 10% em Sn, até atingir um máximo aparente a 20 % de Sn. Assim como em ácido sulfúrico os valores obtidos para o eletrodo de Pt₅₀Sn₅₀ não foram satisfatórios.

A fim de se estudar o comportamento da eletrooxidação de etileno em meio alcalino foram realizadas medidas de varredura linear e cronoamperometria em meio de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados obtidos para o catalisador de Pt e varredura linear para os catalisadores de PtSn estão apresentados na Figuras 12 e 13 (a) e (b).

Os resultados observados nos experimentos de varredura linear, mostram um efeito catalítico muito maior do que o observado em meio ácido. Esse efeito é justificado devido à grande quantidade de OH^- disponíveis no meio da solução, facilitando assim a oxidação de espécies adsorvidas sobre os catalisadores [65]. Em meio ácido as espécies OH se originam da dissociação de moléculas de H_2O sobre o catalisador de Pt ou a baixos potenciais sobre o Sn. O catalisador de proporção Pt₈₅:Sn₁₅

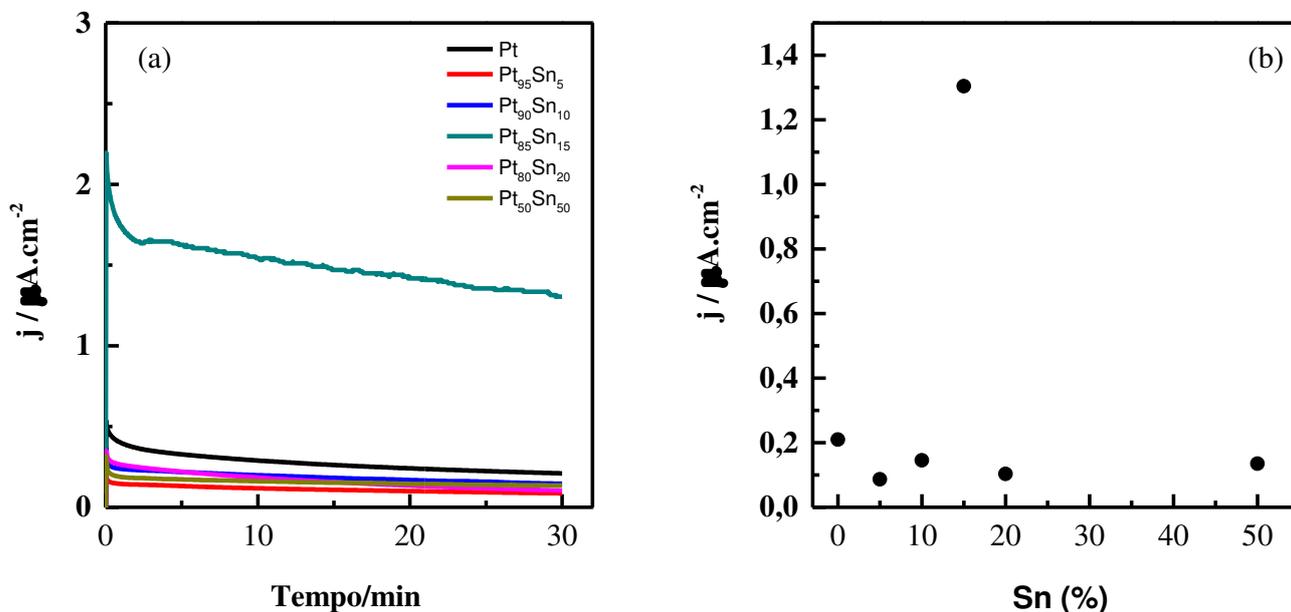
se mostrou uma maior atividade catalítica iniciando a oxidação do Etilenoglicol a potenciais ao redor de 0,45V vs RHE enquanto o catalisador de Pt iniciou a oxidação do álcool ao redor de 0,6V vs RHE. Os demais catalisadores não apresentaram uma maior atividade catalítica quando comparados com o eletrodo de Pt.

Figura 12: Varreduras Lineares para a Eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de 50 mV s^{-1} .



Os resultados obtidos para a estabilidade da corrente ao longo do tempo a um potencial constante de 0,6V vs RHE por 30 min são apresentados na Figura 13 (a). Os resultados mostram um grande intervalo de corrente para o eletrodo de Pt₈₅:Sn₁₅ em relação aos demais catalisadores. Por outro lado, todos os catalisadores sintetizados obtiveram uma boa estabilidade da corrente ao longo do tempo em meio alcalino. O efeito da densidade de corrente ao longo do tempo em função da porcentagem de estanho no catalisador é apresentado na Figura 13 (b). Similarmente como observado na Figura 9 (b), observa-se uma linearidade da corrente até uma porcentagem de Sn igual a 10%, em seguida, um grande salto de corrente a um valor de 15% e em seguida uma linearidade no valores de corrente entre 20 e 50% de estanho.

Figura 13: (a) Curvas corrente versus tempo para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ Mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a potencial constante de $0,6 \text{ V}$ vs RHE durante 30 min, (b) Densidade de corrente vs a proporção de Sn no catalisador.



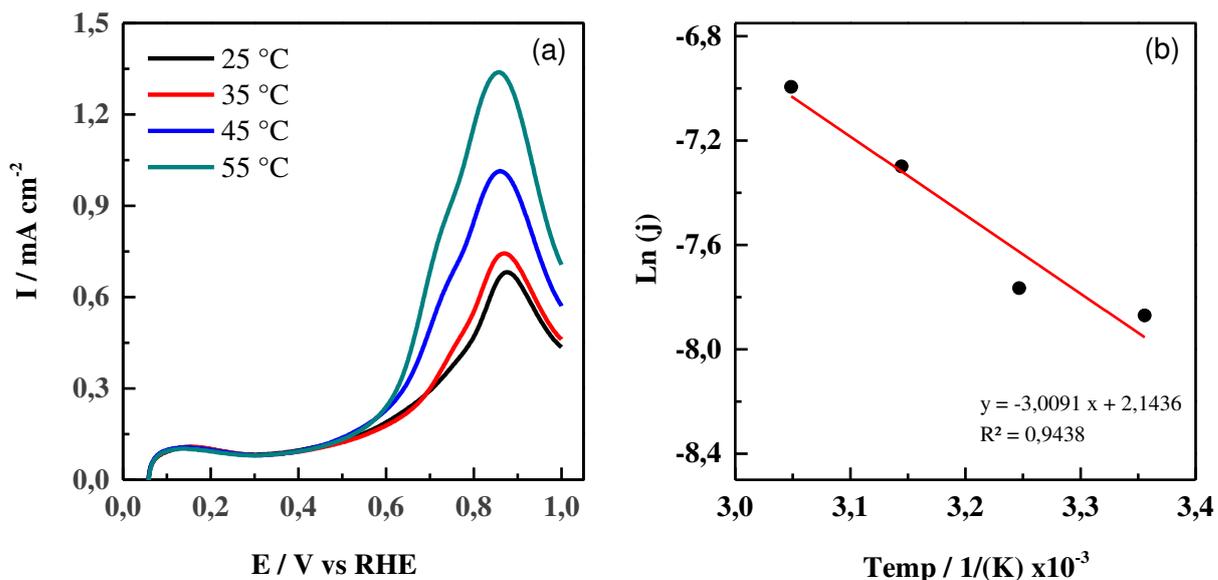
5.6 Estudos sobre a variação da Temperatura

Um dos fatores que alteram a velocidade de uma reação química é a temperatura do sistema. A temperatura de operação de uma célula a combustível direta a álcool é ao redor de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a fim de se evitar problemas de desidratação da membrana polimérica condutora. Assim, para se observar o comportamento da eletrooxidação do Etilenoglicol em função da temperatura sobre os catalisadores sintetizados neste trabalho, a temperatura do sistema teve sua temperatura variada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $55 \text{ }^\circ\text{C}$ em intervalos de $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta etapa foram realizados os experimentos com variação de temperatura somente com os materiais que deram os melhores resultados em cada meio. Os resultados obtidos nesses experimentos podem ser observados nas Figuras 14 (a) e (b), 15 (a) e (b) e 16 (a) e (b).

Como observado na Figuras 9 (b) e 11 (b) a melhor atividade catalítica foi observada para o catalisador Pt₈₀:Sn₂₀ tanto em H_2SO_4 como em HClO_4 e a Figura 13 (b)

mostra que em NaOH o catalisador Pt₈₅:Sn₁₅ se demonstrou mais eficaz para a eletrooxidação de Etilenoglicol.

Figura 14: (a) Varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol (0,1 mol L⁻¹) a velocidade de 50 mV s⁻¹ com variação na temperatura em H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) a velocidade de 50 mV s⁻¹ com variação na temperatura. (b) Gráfico ln (j) versus $\frac{1}{T}$ (K) a um potencial de 0,75 V.

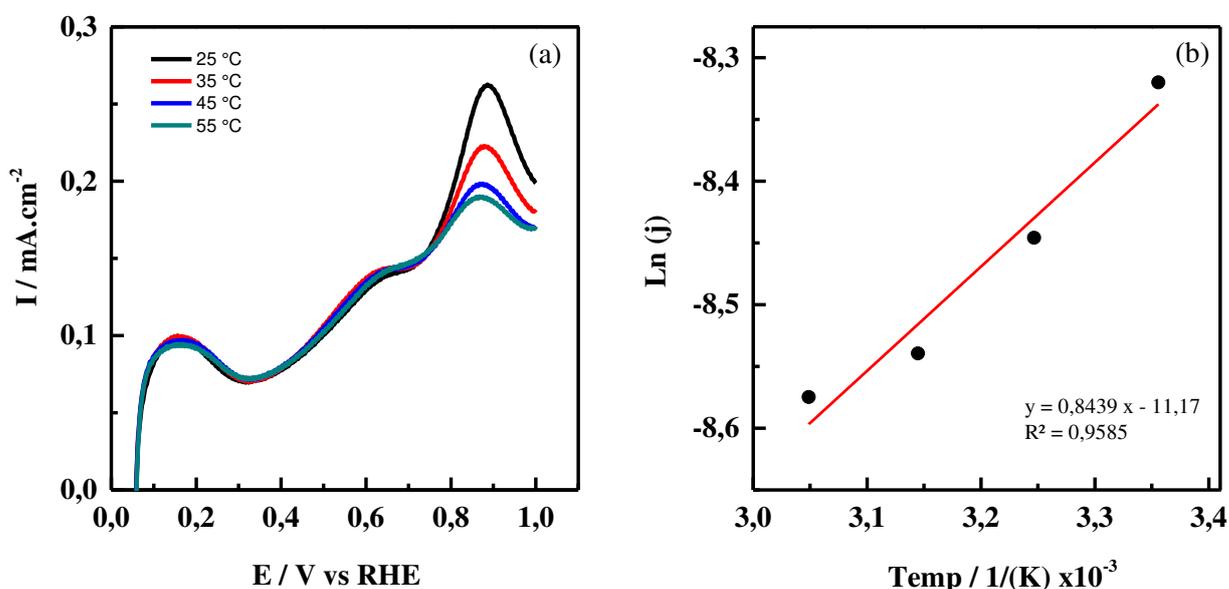


Podemos observar na Figura 14 (a) que quando a temperatura é aumentada de 25 °C até 55 °C, em meio de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), ocorre um aumento na atividade catalítica. O aumento da temperatura deve favorecer uma maior formação de espécies oxigenadas que facilitam a oxidação dos adsorbatos na superfície do catalisador bem como, na formação de produtos de reação paralela como ácidos carboxílicos. A temperaturas mais altas (45 °C e 55 °C) a oxidação se inicia a potenciais próximos de 0,55 V. Como base nos valores de corrente a um potencial de 0,75 V foi construído um gráfico do ln (j) versus $\frac{1}{T}$ (K) (equação 7). Os resultados podem ser observados na Figura 14 (b). Com o valor do coeficiente angular da reta obtido e usando a constante R=8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, foi obtido uma energia de ativação aparente igual a 25 J mol⁻¹ [56].

Na Figura 15 (a) são apresentadas as varreduras lineares para o catalisador Pt₈₀:Sn₂₀ em HClO₄ (0,5 mol L⁻¹) em diferentes temperaturas enquanto na Figura 15 (b) é apresentado os resultados para o ln (j) versus $\frac{1}{T}$ (K). No entanto ao contrário do

observado em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), o aumento da temperatura teve um efeito contrário ao invés de observarmos um aumento na atividade catalítica, ocorreu uma diminuição da mesma, principalmente, a potenciais acima de $0,70 \text{ V}$. Neste caso duas situações podem estar ocorrendo: Primeiramente, a temperatura pode estar influenciando mais a via que leva formação de compostos secundários como aldeídos e ácidos carboxílicos do que a via direta que leva a formação de CO_2 que é o de interesse, ou ainda o aumento pode estar influenciando na adsorção do ânion ClO_4^- , diminuindo assim os sítios ativos do catalisador [66]. A energia de ativação aparente foi calculada da mesma forma como demonstrada para o H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) obtendo assim um valor de nulo de Energia de ativação aparente.

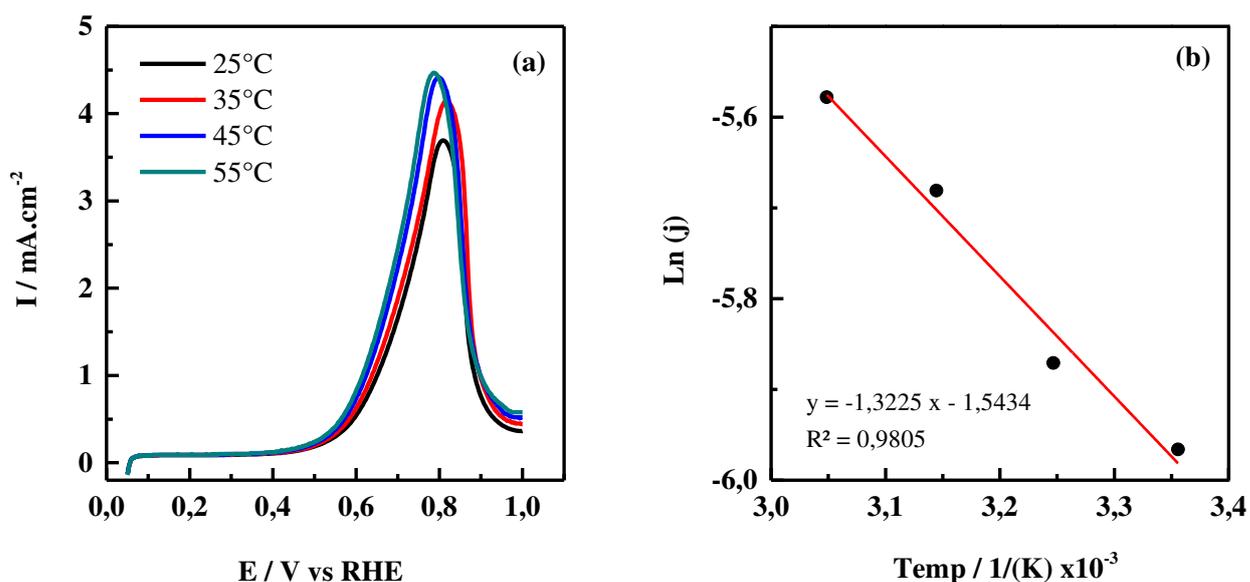
Figura 15: (a) Varreduras lineares para a eletrooxidação de Etenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a velocidade de 50 mV s^{-1} com variação na temperatura. (b) Gráfico $\ln(j)$ versus $\frac{1}{T}$ (K) a um potencial de $0,75 \text{ V}$.



Na Figura 16 (a) são apresentadas as varreduras lineares para o catalisador $\text{Pt}_{85}\text{:Sn}_{15}$ em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes temperaturas enquanto na Figura 6 (b) é apresentado os resultados para o $\ln(j)$ versus $\frac{1}{T}$ (K). Em meio alcalino o aumento de temperatura favorece em uma ampla faixa de potencial ($0,6 - 0,70 \text{ V}$) o aumento da corrente catalítica. Como é sabido em meio alcalino não a necessidade da dissociação

de moléculas de água para a formação de espécies oxigenadas. O aumento da temperatura pode favorecer a adsorção de espécies OH^- já presentes em solução favorecendo a oxidação de adsorbatos. A energia de ativação aparente calculada em meio alcalino foi de 11 J mol^{-1} .

Figura 16: (a) Varreduras lineares para a eletrooxidação de Etilenoglicol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a velocidade de 50 mV s^{-1} com variação na temperatura. (b) Gráfico $\ln(j)$ versus $\frac{1}{T}$ (K) a um potencial de $0,75 \text{ V}$.



Os valores obtidos de Energia de ativação aparente nos diferentes meios, mostra que uma menor energia de ativação é observado para os experimentos realizados em HClO_4 seguida pelo resultado obtido em NaOH e por fim pelo resultado obtidos em H_2SO_4 . Os resultados mostram que o íon tem uma forma influencia nos processos de adsorção e oxidação do Etilenoglicol sobre os catalisadores sintetizados para este trabalho.

6 CONCLUSÃO

Por meio dos experimentos realizados foi possível observar atividade catalítica para a eletrooxidação de Etilenoglicol sobre os catalisadores de Pt e bimetálicos de PtSn. Os resultados obtidos por meio da Espectroscopia de Raios-X mostraram a presença de Sn juntamente com a Pt nos catalisadores sintetizados. Além disso nos materiais com alta porcentagem de Sn foi detectada a presença de Oxido de Estanho (SnO_2), não descartando a possibilidade da presença desse oxido nos catalisadores com menor proporção de Sn.

Para oxidação de CO observamos que o aumento de Sn favorece essa oxidação a potenciais mais baixos em todos os meios estudados. No catalisador de $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}$, em meio de ácido sulfúrico o processo de oxidação ocorreu a potenciais próximos de 0,10 V vs RHE. No entanto em meio alcalino o processo se deu a potenciais próximos de 0,30 V vs RHE.

Os experimentos Cronoamperométricos a um potencial constante de 0,60 V vs RHE a 30 min em meio ácido, demonstraram que os melhores resultados obtidos foram para o catalisador de $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}$, sendo que em meio de ácido sulfúrico o resultado de densidade de corrente foi de $18,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ contra $9,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ em HClO_4 . Em meio de NaOH o melhor resultado foi obtido para o catalisador de $\text{Pt}_{85}\text{Sn}_{15}$ com uma densidade de corrente próxima de $1,3 \mu\text{A cm}^{-2}$.

O aumento da temperatura favoreceu o efeito catalítico tanto em meio de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) como em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) obtendo energias de ativação iguais a 25 J mol^{-1} e 11 J mol^{-1} . Para os experimentos realizados em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) foi de 0 J mol^{-1} .

7. REFERÊNCIAS

1. CHU, S.; MAJUNDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature**, v. 488, p. 294-303, 2012.
2. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
3. FADZILLAH, D. M. et al. critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. **International Journal of Hydrogen**, v. 44, p. 3031-3054, 2019.
4. LAMY, C. et al. Recent Advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of power sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
5. MALLICK, R. K. Performance of passive DMFC with expanded metal mesh current collectors. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 299-309, 2017.
6. LV, H. et al. Ultrathin PdAg single-crystalline nanowires enhance ethanol oxidation electrocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 249, p. 116-125, 2019.
7. GAO, F. et al. Self-template construction of Sub-24 nm Pd-Ag hollow nanodendrites as highly efficient electrocatalysts for ethylene glycol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 418, p. 186-192, 2019.
8. TRAVITSKY, N. et al. Effect of methanol, ethylene glycol and their oxidation by-products on the activity of Pt-based oxygen-reduction catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 161-167, 2009.
9. YUE, H. et al. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 4218-4244, 2012.
10. SIMÕES, ; BARANTON, ; COUTANCEAU,. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 354-362, 2010.
11. FIGUEIREDO, C. et al. Direct alcohol fuel cells: Increasing platinum performance by modification with sp-group metals. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 341-350, 2015.
12. TRAN, L. T. et al. Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media. **International journal of hydrogen energy**, v. 43, p. 20563-20572, 2018.
13. CHUNG, D. Y. et al. Inhibition of CO poisoning on Pt catalyst coupled with the reduction of toxic hexavalent chromium in a dual-functional fuel cell. **Scientific reports**, v. 4, p. 7450, 2014.

14. CAO, M. et al. Platinum nanoparticles stabilized by cucurbit [6] uril with enhanced catalytic activity and excellent poisoning tolerance for methanol electrooxidation. **Chemistry—A European Journal**, v. 18, n. 41, p. 12978-12985, 2012.
15. ZHOUA, W. J. et al. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal Of Power Sources** , v. 131, n. 1-2, p. 217-223, 2004.
16. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007.
17. FIGUEIREDO , M. C. et al. Trimetallic catalyst based on PtRu modified by irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, n. 329, p. 69-77, 2015.
18. DING, J. et al. Nano-engineering PdNi networks by voltammetric dealloying for ethanol oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 49, n. 1, p. 39-44, 2019.
19. VIGIER, F. et al. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 4, p. 439-446, 2004.
20. C. A. et al. STAPLES, Charles A. et al. Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review. **Chemosphere**, v. 43, n. 3, p. 377-383, 2001.
21. HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água:efeito da adição de agentes quelantes-Tese Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio grande do Sul, p. 27-28. 2005.
22. MEDEIROS, P. S. G.; BARBOSA, C. R. F.; FONTES, F. D. A. O. Propriedades Termofísicas de Fluidos Secundários à base de álcool para termoacumulação. **Holos**, v. 4, p. 74-87, 2010.
23. SEROV, ; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, p. 1-12, 2010.
24. MAIHOM, T. et al. Theoretical study on structures and reaction mechanisms of ethylene oxide hydration over H-ZSM-5: ethylene glycol formation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 33, p. 12914-12920, 2008.
25. ALTIOKKA, M. R.; AKYALÇIN, S. Kinetics of the Hydration of Ethylene Oxide in the Presence of Heterogeneous Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 48, p. 10840–10844, 2009.
26. SHVETS, V. F. et al. The cause and quantitative description of catalyst deactivation in the ethylene oxide hydration process. **Chemical Engineering Journal**, v. 107, p. 199-204, 2005.
27. FUKUOKA, ; DHEPE, P. L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 31, p. 5161-5163, 2006.

28. JI, N. et al. Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 44, p. 8510-8513, 2008.
29. MOORE, M. M.; KANEKAR, S. G.; DHAMIJA, R. Ethylene Glycol Toxicity: Chemistry, Pathogenesis, and Imaging. **Radiology Case Reports**, v. 3, n. 1, p. 122, 2008.
30. LETH, P. M.; GREGERSEN, M. Ethylene glycol poisoning. **Forensic Science International**, v. 155, p. 179–184, 2005.
31. GUO, C.; MCMARTIN, K. E. The cytotoxicity of oxalate, metabolite of ethylene glycol, is due to calcium oxalate monohydrate formation. **Toxicology**, v. 208, n. 3, p. 347-355, 2005.
32. XU, H. et al. Eco-friendly and facile synthesis of novel bayberry-like PtRu alloy as efficient catalysts for ethylene glycol electrooxidation. **international journal of hydrogen energy**, v. 42, p. 20720-20728, 2017.
33. BRAUNCHWEIG, et al. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, 2013.
34. SCHNAIDT, et al. Mechanistic aspects of the electro-oxidation of ethylene glycol on a Pt-film electrode: A combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry study of kinetic isotope effects. **Catalysis Today**, v. 202, p. 154-162, 2013.
35. WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C2 oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6484–6498, 2009.
36. LIMA, R. B. **Estudo da eletrooxidação de etileno glicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu - Tese de Doutorado**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005. 3 p.
37. ZHUANG, J.-L. et al. One-Pot Synthesis of Highly Active Dendritic Platinum-Nickel Nanoalloys for Efficient Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol and Glycerol. **Science of Advanced Materials**, v. 11, n. 3, p. 345-350, 2019.
38. SANKAR, S. et al. Electro-oxidation competency of palladium nanocatalysts over ceria–carbon composite supports during alkaline ethylene glycol oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 2, p. 493-501, 2019.
39. WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2^a. ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2000.
40. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5^a. ed. Porto Alegre: Brookman, 2002.
41. AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de

- eletrodo. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, setembro 2004.
42. BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2^a. ed. Moscou: Willey, 2006.
 43. ZHOU, Z.-Y. et al. Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method. **Faraday discussions**, v. 140, p. 81-92, 2009.
 44. GUERRERO-ORTEGA, L. P. A. et al. Methanol electro-oxidation reaction at the interface of (bi)-metallic (PtNi) synthesized nanoparticles supported on carbon Vulcan. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 12, p. 6117-6130, 2018.
 45. DE SOUZA, L. L.; NETO, A. O.; CHRISTINA, A. L. G. D. O. Direct Oxidation of Ethylene Glycol on PtSn/C for Application. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 12, p. 11855-11874, 2017.
 46. PUTHIYAPURA, V. K. et al. Biobutanol as Fuel for Direct Alcohol Fuel Cell - Investigation of Sn-Modified Pt Catalyst for Butanol Electro-oxidation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 20, p. 12859-12870, 2016.
 47. STEVANOVIĆ, S. et al. Insight into the effect of Sn on CO and formic acid oxidation at PtSn catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C.**, v. 118, n. 1, p. 278-289, 2013.
 48. SPINACÉ, E. V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
 49. FIEVET, ; LAGIER, J. P.; BLIN, B. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32, p. 198-205, 1989.
 50. DONG, H.; CHEN, Y. C.; FELDMANN, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. **Green chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4107-4132, 2015.
 51. LEE, K.-S. et al. Modified polyol synthesis of PtRu/C for high metal loading and effect of post-treatment. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1031–1037, 2010.
 52. KOVALEV, A. A. et al. Application of X-ray Diffraction Methods to Studying Materials. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2017, n. 13, p. 1186-1193, 2017.
 53. BOIKO, M. E. et al. Investigation of the Atomic, Crystal, and Domain Structures of Materials Based on X-ray Diffraction and Absorption Data: A Review. **Technical Physics**, v. 60, n. 11, p. 1575-1600, 2015.
 54. ZHANG, Z. et al. Vulcan XC-72 treated by nitric acid and its electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. **Functional Materials Letters**, v. 12, 2019.
 55. PAN, C. et al. An Electrochemical Approach for Estimation of Intrinsic Active Area and

- Activation of Pt/C Nano-catalysts. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 59, n. 10, p. 1303-1312, 2012.
56. COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA., H. D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 1, p. 49-77, 2007.
57. LIU, Z. et al. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 83-90, 2006.
58. ZHANG, W. et al. Effect of mass transfer process on hydrogen adsorption on polycrystalline platinum electrode in sulfuric acid solution.. **Chinese Chemical Letters**, 2019.
59. ADAMCZYK, L.; COX, J. A.; MIECZNIKOWSKI, K. Activation of a Pt-based alloy by a Keggin-type cesium salt of heteropolytungstate towards electrochemical oxidation of ethylene glycol in acidic medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 5035-5046, 2017.
60. KIM, J. H. et al. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89-102, 2008.
61. LI, H. E. A. et al. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6622-6629, 2007.
62. DA SILVA, S. G. et al. Electrochemical and fuel cell evaluation of PtAu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 19, p. 10121-10127, 2014.
63. ROCA-AYATS, M. et al. PtSn nanoparticles supported on titanium carbonitride for the ethanol oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 382-391, 2018.
64. RIZO, R. et al. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 246-254, 2017.
65. LI, L. et al. PtxSn/C electrocatalysts synthesized by improved microemulsion method and their catalytic activity for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 1090-1096, 2011.
66. TRIPKOVIC, D. V. et al. The role of anions in surface electrochemistry. **Faraday discussions**, v. 140, p. 25-40, 2009.

67. FIÉVET, F. et al. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 14, p. 5187-5233, 2018.