



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Preparação, caracterização e aplicação de catalisadores trimetálicos para a oxidação de etanol em célula a combustível direta: Pt-Ru-Sn/C.

Emerson Maran da Cunha

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras Ribeirão Preto, como parte das exigências para obtenção do **Título de Mestre em Ciências, área: Química.**

**Ribeirão Preto - SP
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Preparação, caracterização e aplicação de
catalisadores trimetálicos para a oxidação de etanol
em célula a combustível direta: Pt-Ru-Sn/C.**

Emerson Maran da Cunha

Orientadora: Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade

Ribeirão Preto - SP
2007

Ainda que eu caminhe pelo
vale das sombras da morte,
não temerei mal algum,
porque Tu estas comigo.
Vossa vara e Vosso cajado,
são o meu amparo.

Salmo 22;4 (Heb. 23)

Dedicatória

Este trabalho é dedicado...

Dedicatória

...primeiramente a Deus.

Dedicatória

d d **Benedito e Vera**
aos meus tios **José Antônio** e **Deolinda**
e a minha namorada **Camila** por sempre
participarem de todos os momentos.

Agradecimentos

Agradecimentos...

...à profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade, pela orientação, amizade e contribuição na minha formação;

...ao prof. Dr. Paulo Olivi, pelas importantes contribuições nesse trabalho;

...aos professores do departamento de Química, prof. Dr. Herenilton Oliveira e prof. Dr. Julien F. C. Boodts, pelas conversas, contribuições e amizade;

...ao Lorivaldo, pelos experimentos de Raios X;

...aos funcionários do Departamento de Química e da Secretária de Pós- Graduação;

...ao **CNPQ** pela bolsa de estudos concedida;

...aos amigos do laboratório, Roberta, Josimar, Fernando, Carla, Sidney, Tiago, Fabiana, Liliane, Marlene, Márcia, Helder, Luiza e Carô;

...aos amigos do laboratório vizinho, Fernando, Adriano e Valdir;

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
Capítulo I	
Introdução.....	1
1.1 Avanço da tecnologia.....	1
1.2 Células a combustível.....	3
1.3 Uso do etanol como combustível para células a combustível.....	14
1.4 Mecanismo de oxidação do etanol.....	15
1.5 Eletrocatalisadores para oxidação do etanol.....	18
Capítulo II	
Objetivo.....	20
Capítulo III	
Parte Experimental.....	21
3.1) Preparação e padronização das soluções precursoras.....	21
3.1.1 Preparação da solução e resina de Pt.....	21
3.1.2 Preparação e padronização da resina de Ru.....	21
3.1.3 Síntese do citrato de estanho.....	22
3.1.4 Preparação e padronização da resina de estanho.....	22
3.2 Tratamento térmico do carbono.....	23
3.3 Preparação de pós ultrafinos eletrocatalíticos.....	23
3.4 Equipamentos e meio utilizados para análise eletroquímica.....	24
3.5 Preparação dos eletrodos de trabalho.....	24
3.6 Estudo da atividade eletrocatalítica.....	25
3.7 Determinação da área do eletrodo eletroquimicamente ativa.....	26

3.8 Difração de raios X (DRX) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET), espectroscopia dispersiva e raios X (EDX).....	26
3.9 Análise dos produtos da eletrólise.....	27
Capítulo IV	
Resultados e Discussão.....	28
4 Caracterização <i>ex situ</i> de eletrocatalisadores de PtRuSn/C.....	28
4.1.1 Difração de raios X (DRX).....	28
4.1.2 Análise por MET (Microscopia Eletrônica por Transmissão) e EDX (Espectroscopia Dispersiva e raios X).....	35
4.2 Caracterização <i>in situ</i> de eletrocatalisadores de PtRuSn/C.....	41
4.2.1 Tratamento térmico do carbono.....	41
4.2.2 Reprodutibilidade.....	42
4.2.3 Caracterização eletroquímica dos nanocatalisadores na ausência de etanol.....	43
4.2.4 Atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores PtRuSn/C dispersos.....	48
4.2.5 Caracterização eletroquímica dos nanocatalisadores na presença de etanol.....	56
4.2.6 Cronoamperometria.....	63
4.2.7 Eletrólises.....	65
Capítulo V	
Conclusão.....	70
Capítulo VI	
Referências.....	72

Índice de Figuras

Figura 1: Prospecção de Petróleo.	1
Figura 2: Estrutura química do Náfion [3].	4
Figura 3: Representação esquemática da célula a combustível de ácido fosfórico.	6
Figura 4: Representação esquemática da célula a combustível alcalina.	8
Figura 5: Representação esquemática da célula a combustível de óxido sólido.	9
Figura 6: Representação esquemática da célula a combustível de carbonato fundido.	10
Figura 7: Representação esquemática da célula a combustível de eletrólito polimérico sólido.	12
Figura 8: Representação esquemática da célula a combustível direta de etanol [49].	13
Figura 9: Mecanismo bifuncional para eletrooxidação de etanol.	16
Figura 10: Rotas de eletrooxidação de etanol.	17
Figura 11: Padrões de difração de raios X das amostras, onde (—) Pt/C, (—) Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C, (—) Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C, (—) Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C, (—) Pt _{0,8} Ru _{0,10} Sn _{0,10} /C, T= 400 °C, Atmosfera de preparação = N ₂ .	29
Figura 12: Padrões de difração de raios X das amostras (—) Pt _{0,8} Ru _{0,10} Sn _{0,10} /C à 400 °C e atm N ₂ , (—) Pt _{0,8} Ru _{0,10} Sn _{0,10} /C à 750 °C em atm H ₂ , (—) Pt _{0,8} Ru _{0,10} Sn _{0,10} /C à 350 °C em atm N ₂ .	30
Figura 13: Perfil representativo da deconvolução dos picos de difração pelo programa Profile Plus Executable dos nanocatalisadores.	33
Figura 14: Microscopia eletrônica de transmissão da composição Pt/C.	38
Figura 15: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C preparada por decomposição térmica (400 °C / N ₂).	38
Figura 16: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C preparada por decomposição térmica (400 °C / N ₂).	39
Figura 17: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C preparada por decomposição térmica (400 °C / N ₂).	39

- Figura 18:** (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra $\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$ preparada por decomposição térmica ($400\text{ }^\circ\text{C} / \text{N}_2$). **40**
- Figura 19:** (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ preparada por decomposição térmica ($750\text{ }^\circ\text{C} / \text{H}_2$). **40**
- Figura 20:** Voltamograma cíclico dos eletrodos de carbono em $0,5\text{ mol/L}$ de H_2SO_4 . **41**
(-) Carbono com tratamento térmico; (-) Carbono sem tratamento térmico.
 $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$, $m = 0,001\text{ g}$.
- Figura 21:** Voltamograma cíclico em Eletrólito Suporte $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol L}^{-1}$ de nanocatalisadores preparados em dias diferentes. **43**
- Figura 22:** Voltamograma cíclico do nanocatalisador Pt/C em eletrólito suporte $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60% T cal. = $400\text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$. **45**
- Figura 23:** Voltamograma cíclico de nanocatalisadores (-) Pt/C , (-) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$, (-) $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$, (-) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em eletrólito suporte $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60% T cal. = $400\text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$. **46**
- Figura 24:** Voltamograma cíclico de nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em função da temperatura de calcinação. (-) $325\text{ }^\circ\text{C}$, (-) $350\text{ }^\circ\text{C}$, (-) $400\text{ }^\circ\text{C}$. Eletrólito suporte $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60%, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$. **47**
- Figura 25:** Voltamograma cíclico de nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em função da atmosfera de calcinação. (-) $\text{H}_2:\text{Ar}\ 1:5$ e (-) N_2 . Eletrólito suporte $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60%, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$. **48**
- Figura 26:** Carga anódica total (q^*) em função da composição dos nanocatalisadores. **49**
(1) Pt/C ; (2) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$; (3) $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$; (4) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em N_2 ; (5) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$; (6) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em H_2 ; (7) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à $325\text{ }^\circ\text{C}$; (8) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à $350\text{ }^\circ\text{C}$.
- Figura 27:** Voltamograma cíclico na presença de CO : Pt/C . (-) primeiro ciclo, (-) segundo ciclo, (-) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = $400\text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$. **52**

- Figura 28:** Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C. (—) primeiro ciclo, (---) segundo ciclo, (---) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **53**
- Figura 29:** Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C. (—) primeiro ciclo, (---) segundo ciclo, (---) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **53**
- Figura 30:** Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C. (—) primeiro ciclo, (---) segundo ciclo, (---) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **54**
- Figura 31:** Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C. (—) primeiro ciclo, (---) segundo ciclo, (---) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **54**
- Figura 32:** Voltametria cíclica do nanocatalisador Pt/C na presença de etanol 1,0 mol L⁻¹. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **57**
- Figura 33:** Voltamograma Cíclico dos nanocatalisadores (—) Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C, (---) Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C, (---) Pt/C. Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica em etanol 1,0 mol L⁻¹. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **58**
- Figura 34:** Voltamograma Cíclico de catalisadores (—) Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C, (---) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C, (---) Pt/C. Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica em etanol 1,0 mol L⁻¹. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **60**
- Figura 35:** Voltamograma Cíclico dos nanocatalisadores Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C em etanol 1,0 mol L⁻¹. (---) 400 °C, (---) 350 °C e (---) 325 °C. Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica. Metal/C 40/60%, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹. **61**
- Figura 36:** Voltamograma Cíclico dos nanocatalisadores Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C em etanol 1,0 mol L⁻¹. (---) N₂ à 400 °C e (---) H₂ à 750 °C. Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura catódica. Metal/C 40/60%, A=0,2cm²; v=10mVs⁻¹. **62**
- Figura 37:** Parte)A): Cronoameperograma em etanol 1,0 mol L⁻¹, onde (---) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C à 400 °C, (---) Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C, (---) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C em H₂, (---) Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C, (---) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C à 350 °C, (---) Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C, (---) Pt/C. Parte (B): Extrapolação para cálculos de Atividades. A=0,2cm² v=10mVs⁻¹. **64**

-
- Figura 38:** Eletrólise em etanol 1,0 mol/L, onde (–) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C à 400 °C, (–) Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C, (–) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C em H₂, (–) Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C, (–) Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C, (–) Pt100/C. A=0,2cm² v=10mVs⁻¹. **67**
- Figura 39:** Esquema do mecanismo geral para a reação de eletrooxidação de etanol sobre eletrodos de PtRuSn/C [47]. **69**

Índice de Tabelas

Tabela 1: Classificação dos diferentes tipos de célula a combustível	5
Tabela 2: Composições dos pós ultrafinos	24
Tabela 3: Valores de variação de ângulos 2θ dos nanocatalisadores elaborados em temperatura de 400 °C e atm N ₂ em relação a Pt metálica pura	32
Tabela 4: Resultados de análise de difração de Raios X para diferentes composições de nanocatalisadores de Pt-M/C preparados pelo método de Pechini à temperatura de 400° C e atm de N ₂	35
Tabela 5: Resultados de EDX das amostras de nanocatalisadores	37
Tabela 6: Tamanho das partículas dos nanocatalisadores	37
Tabela 7: Massa de catalisador em função da temperatura de calcinação	44
Tabela 8: Área eletroquimicamente ativa estimada pela adsorção/dessorção de H ₂ (0,05 0,35 V vs ERH)	50
Tabela 9: Potenciais de início da oxidação de CO	51
Tabela 10: Valores de corrente e potencial de pico	52
Tabela 11: Área eletroquimicamente ativa estimada pela oxidação de CO (0,35 0,80 V vs ERH)	55
Tabela 12: Valores de I ₀ , atividade em massa e atividade específica para nanocatalisadores PtsRuSn/C. Quando não especificados os nanocatalisadores foram preparados termicamente (400 °C) em atmosfera de N ₂	65
Tabela 13: Rendimento produtos da eletrólise de etanol. [Etanol] _{inicial} = 1,0 mol L ⁻¹	66

Resumo

Este trabalho teve o intuito de desenvolver um método para a preparação de nanocatalisadores de platina modificada com rutênio e estanho suportados em carbono para a eletrooxidação de etanol em célula a combustível direta. O método utilizado que consistiu na decomposição de precursores poliméricos.

Diversos nanocatalisadores foram preparados, sempre variando-se a proporção entre platina, rutênio e estanho, e a proporção Carbono/Metal foi mantida constante em 60/40%.

Para a caracterização físico-química desses nanocatalisadores, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), e os resultados mostraram que o tamanho de cristalito ficou próximo a 7 nm para os nanocatalisadores bimetálicos e 5,8 nm para os nanocatalisadores trimetálicos, a composição experimental ficou próxima da composição nominal, a distribuição de partículas de metais sobre o carbono foi bastante heterogênea.

Para a caracterização eletroquímica dos nanocatalisadores, foram empregadas as técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e Cronoamperometria, e após as Eletrólises, empregada a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O produto majoritário encontrado foi o Acetaldeído, juntamente com traços de CO₂ e Ácido Acético para os nanocatalisadores.

A adição de Ru e Sn ao nanocatalisador de Pt pura melhorou sensivelmente a eficiência da eletrooxidação de etanol aumentando a concentração de CO₂ obtida. O potencial de início de para o nanocatalisador trimetálico desloca-se 200 mV para valores menos positivos frente ao potencial de oxidação da Pt pura (0,55 V vs ERH).

Abstract

This work aimed at developing a method for the obtention of carbon-supported Pt nanocatalysts modified with Rhutenium and Tin, which were evaluated for ethanol electrooxidation in direct fuel cells. To obtain these catalysts, we employed the Pechini method, which consists in the decomposition of a polymeric precursor.

Many nanocatalysts containing various PtRuSn molar ratios were prepared, but the carbon:metal ratio was kept constant, at 60/40%.

These nanocatalysts were physico-chemically characterized by X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Our results show that the crystallite size is around 7 nm for the bimetallic nanocatalysts, and 5.8 nm for the trimetallic ones. The experimental composition is close to the nominal one, but the metal particles are not evenly distributed on the carbon surface.

Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry were used for the electrochemical characterization of the nanocatalysts. As for ethanol electrooxidation, High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was carried out after electrolysis, for determination of the products generated from ethanol consumption. The main product found after electrolysis was acetaldehyde, together with traces of CO₂ and acetic acid.

The addition of Ru and Sn to the pure Pt nanocatalyst improved its performance for ethanol oxidation significantly. The onset potential for ethanol in the case of the trimetallic nanocatalyst Pt_{0.8}Ru_{0.1}Sn_{0.1}/C is 200 mV, which is lower than that obtained with the pure Pt catalyst (0.45 V vs HRE).

Capítulo I

Introdução

1.1 Avanço da tecnologia

Desde meados do séc. XVIII com a Revolução Industrial, o mundo passou por uma série de transformações desencadeadas pela evolução da tecnologia que se desenvolvera. Com isso, o meio ambiente sempre forneceu uma gama de infraestrutura para esse desenvolvimento, onde a matéria-prima foi sempre retirada dele, sejam os metais, ou a fonte principal de energia, os combustíveis fósseis, alcançados pela prospecção em poços de extração como na figura 1.



Figura 1: Prospecção de Petróleo.

Com todo esse avanço tecnológico o maior beneficiário é o homem, pois a sua vida se tornou mais cômoda, porém, o meio ambiente vem sofrendo uma degradação contínua e incessante, que vem se intensificando nos últimos anos, onde a poluição ambiental se tornou mais intensa.

Para conter essa poluição desenfreada, o primeiro passo foi tomado com a realização da Eco'92, com sede no Rio de Janeiro, onde os países participantes se propuseram a diminuir a poluição ambiental e principalmente preservar as reservas mundiais de matas e florestas. Outro passo importante foi dado em 1997, com a assinatura do Protocolo de Kyoto [1], onde os países do hemisfério Norte participantes se propuseram a diminuir em 5% as emissões de gases na atmosfera em relação ao que emitiam em 1990.

O aumento mundial no consumo de energia e da poluição do meio ambiente, fazem com que as pesquisas sobre novas tecnologias não poluentes e de maior eficiência na utilização de fontes energéticas sejam uma necessidade atual. Sob estas condições, uma das alternativas para a geração de energia, de modo eficiente e limpo, são as células a combustível. Estas representam atualmente uma das alternativas mais promissoras para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários e móveis.

Com a demanda cada vez mais crescente por energia, e a poluição crescente, a necessidade cada vez maior de encontrar fontes de energia limpas e renováveis vêm se intensificando. Nesse quesito, o Brasil se tornou importante peça no cenário mundial, pois somos um grande produtor de cana-de-açúcar, que é a matéria-prima para a obtenção do etanol, combustível limpo e de fonte renovável.

A produção de etanol possui diversas vantagens em relação ao petróleo, sendo menos poluente, emprega larga mão-de-obra no plantio e cultivo da cana, e é um importante ramo

agroindustrial para o desenvolvimento dinâmico e econômico do País além de ser de fonte renovável.

1.2 Células a combustível

Células a combustível e seu princípio de funcionamento, é conhecido desde 1838, descoberto pelo cientista alemão Christian Friedrich Schönbein [2]. A primeira célula a combustível foi desenvolvida no século XIX por Sir William Grove. Um esboço foi publicado em 1843. No século 19 Ludwig Mond e Charles Langer construíram células a combustível para uso industrial. Mais tarde William White Jacques, construiu a célula a combustível de eletrólito de ácido fosfórico.

Assim as células foram surgindo com diferentes eletrólitos, como as alcalinas, feitas por Francis T. Bacon, bem como as células a combustível de eletrólito polimérico sólido. As células a combustível não tiveram aplicação prática até 1960, quando então passaram a ser usadas no programa espacial americano usadas nas missões Apollo e Gemini da Nasa como fontes de energias para esses foguetes para produzir eletricidade e água potável (hidrogênio e oxigênio fornecidos de tanques da aeronave), processo extremamente caro porque as células exigem hidrogênio e oxigênio puríssimo [2,3].

Na década de 70, estudos da Shell, Exxon-Alsthom, Allis Chalmers e Hitachi, começaram um desenvolvimento pioneiro das células a combustível de álcool direto, com a utilização do metanol como combustível, e a primeira utilização de eletrodos de Pt modificados.

Com todo esse novo desenvolvimento, a DuPont começou a fabricação de membranas poliméricas para serem usadas nas células a combustível de eletrólito polimérico sólido, e também nas células a combustível de álcool direto, e viu-se a introdução da membrana de

Nafion[®] que é uma membrana superácida perfluorada e na década de 80 o Nafion[®] solubilizado começou a ser disponibilizada no mercado. Os eletrocatalisadores, quando começaram a usar o Nafion[®] como eletrólito suporte, tiveram uma diminuição no sobrepotencial total da célula, podendo assim ela gerar a mesma quantidade de energia utilizando-se menor quantidade de eletrocatalisador, ou seja, menos Pt foi empregada. Outra importante descoberta foi que a estabilidade dos eletrocatalisadores de Pt tem um aumento realçado quando o Nafion[®] é inserido no eletrocatalisador. Esse interesse no Nafion[®] aumentou na década de 90 com o surgimento das células a combustível de baixa temperatura [3,4].

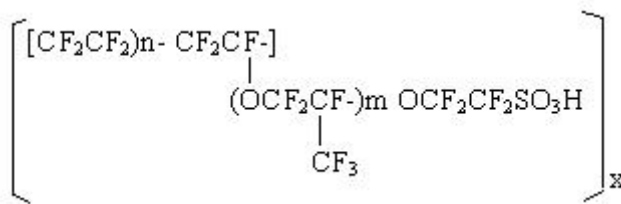


Figura 2: Estrutura química do Náfion [3].

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito que utilizam em sua operação.

Tabela 1: Classificação dos diferentes tipos de célula a combustível

Célula Combustível (Tipo)	Eletrólito	Temperatura (°C)	Características	Combustível/ Oxidante	Ion de Transp.	Reação Anódica e Reação Catódica
AFC (Alcalina)	Hidróxido de Potássio	50 - 120	Intolerante ao CO ₂ (< 50 ppm)	H ₂ / O ₂ (Ar)	OH ⁻	H ₂ +OH ⁻ =>H ₂ O+2e ⁻ ½ O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ =>2OH ⁻
PAFC (Ácido Fosfórico)	Ácido Ortofosfórico	180 - 210	Moderadamente tolerante ao CO (< 2 %)	GN ou H ₂ / Ar	H ⁺	H ₂ =>2H ⁺ + 2e ⁻ ½ O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ =>2OH ⁻
PEMFC (Membrana Polimérica)	Ácido Sulfônico em Polímero	60 - 110	Intolerante ao CO (< 10 ppm)	GN, Metanol ou H ₂ / Ar	H ⁺	H ₂ =>2H ⁺ + 2e ⁻ ½ O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ =>2OH ⁻
DMFC						

A seguir será feito um breve relato das principais características de cada uma das células exemplificadas na tabela.

Célula a Combustível de ácido fosfórico

As células a combustível de ácido fosfórico foram as primeiras a serem produzidas comercialmente e apresentam uma ampla aplicação mundial. Atualmente muitas unidades de 200

d d d L d d I F F d d d d

Unidos e na Europa [5-9].

Neste tipo de células a combustível, o eletrólito utilizado é o ácido fosfórico funcionando à temperaturas entre 160 °C e 220 °C. Para temperaturas baixas, o ácido fosfórico é um mau condutor iônico e o envenenamento da platina pelo CO no ânodo torna-se mais severo. A

estabilidade relativa do ácido fosfórico é elevada em comparação com outros ácidos comuns e, conseqüentemente, a célula a combustível CCAF pode produzir energia elétrica a temperaturas elevadas (220 °C). Além disso, a utilização de um ácido concentrado (~100 %) minimiza a pressão de vapor da água, facilitando a gestão da água na célula. O suporte utilizado universalmente para o ácido é o carbonato de silicone e o eletrocatalisador utilizado no ânodo e cátodo é a platina [5-9].

Reações CCAF

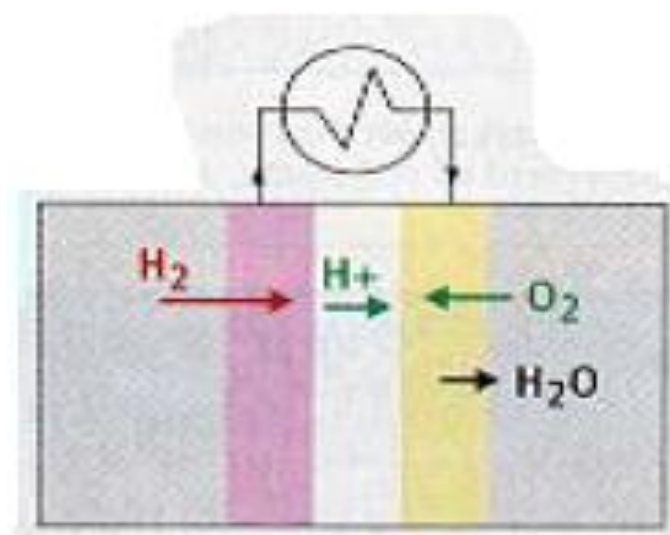
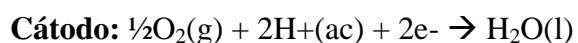
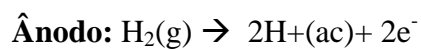


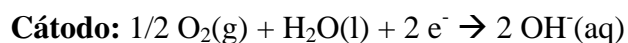
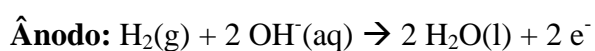
Figura 3: Representação esquemática da célula a combustível de ácido fosfórico.

Células a Combustível alcalinas

Nas células a combustível alcalinas (CCA), o eletrólito utilizado é uma solução concentrada de KOH (85 % peso) para temperaturas elevadas (~ 250 °C) e menos concentradas (35 - 50 % peso) para temperaturas interiores (< 120 °C). As pilhas CCA utilizadas no programa Apollo da NASA utilizavam uma solução de KOH com 85 % peso e funcionavam à temperatura de 250 °C. O problema das velocidades de reação baixas (baixas temperaturas) é superado com a utilização de elétrodos porosos, com platina impregnada, e com a utilização de pressões elevadas. A redução do oxigênio no cátodo é mais rápida em eletrólitos alcalinos, comparativamente com os ácidos e, devido a isso, existe a possibilidade da utilização de metais não nobres (Ni) neste tipo de células. As principais desvantagens desta tecnologia são o fato dos eletrólitos alcalinos (p. ex. NaOH e KOH) dissolverem o CO₂. No entanto o eletrólito apresenta custos reduzidos [5-8].

Na década de 60 seu uso foi intenso, diminuindo no decorrer do tempo, pois o seu catalisador era envenenado com CO, por ser de Pt pura, e com isso perdia a sua atividade em períodos curtos de tempo [5-9].

Reacções CCA



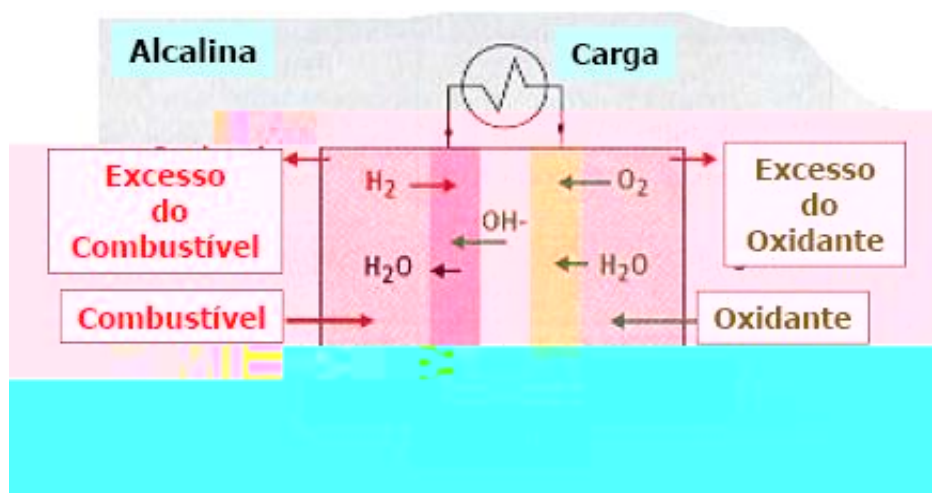


Figura 4: Representação esquemática da célula a combustível alcalina.

Célula a Combustível de óxido sólido

As células a combustível de óxido sólido funcionam na gama de temperaturas entre os 600 e os 1000 °C, possibilitando assim velocidades de reação elevadas sem a utilização de catalisadores nobres. O eletrólito utilizado neste tipo de célula é um metal óxido, sólido, usualmente Y_2O_3 -estabilizado em ZrO_2 . Na gama de temperaturas elevadas de funcionamento, os íons de oxigênio são transportados do ânodo para o cátodo. O metano pode ser utilizado diretamente, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reformação externa. No entanto, os materiais cerâmicos que constituem estas células acarretam dificuldades adicionais na sua utilização, envolvendo custos de fabricação elevados e sendo necessários muitos equipamentos extras para que a célula produza energia elétrica. Este sistema extra engloba o de pré aquecimento do combustível e do ar, e o sistema de arrefecimento. Apesar de funcionar a temperaturas superiores à 1000 °C, o eletrólito da CCOS mantém-se permanentemente no estado sólido. Tipicamente o ânodo é $Co-ZrO_2$ ou $Ni-ZrO_2$ e o cátodo é $Sr-LaMnO_3$ [5-9].

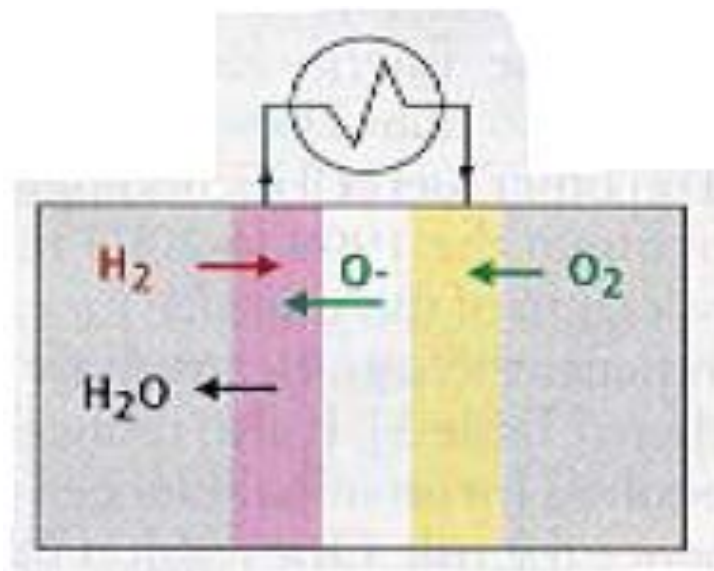
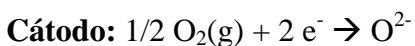
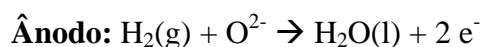
Reações CCOS

Figura 5: Representação esquemática da célula a combustível de óxido sólido.

Célula a combustível de carbonato fundido

A célula a combustível de carbonato fundido utiliza como eletrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li), que são estabilizados num suporte de LiAlO_2 . Este tipo de células a combustível funciona na faixa de temperaturas entre 600 e 700 °C, para as quais os carbonatos alcalinos formam um sal altamente condutor (íon carbonato). Para temperaturas elevadas pode-se utilizar o níquel como catalisador no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres. Devido às temperaturas elevadas de operação,

neste tipo de sistema pode utilizar-se diretamente gás natural, não havendo a necessidade da

d d d d f d fontraposta pela natureza do eletrólito, uma mistura quente e corrosiva de lítio, potássio e carbonatos de sódio [5-9].

Reacções CCCF

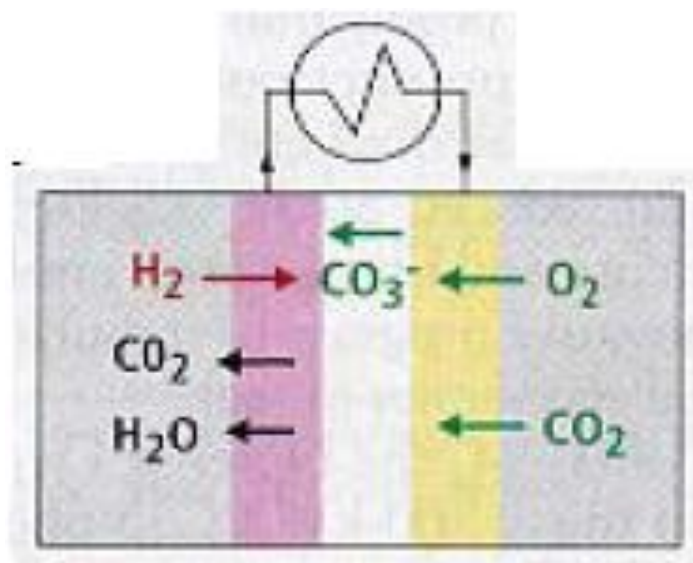
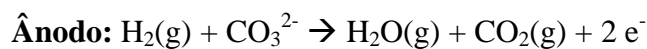


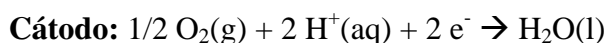
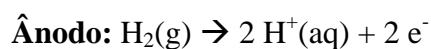
Figura 6: Representação esquemática da célula a combustível de carbonato fundido.

Célula a combustível de eletrólito polimérico sólido

A célula a combustível de eletrólito polimérico sólido apresenta a vantagem da sua simplicidade de funcionamento. O eletrólito nesta célula a combustível é uma membrana de troca iônica, um polímero ácido sulfônico fluorizado ou outro polímero similar (Nafion[®]) que é bom

condutor de prótons do ânodo para o cátodo. Por sua vez, o combustível utilizado é o hidrogênio com elevado grau de pureza. O único líquido na célula é a água e, devido a esse fato, os problemas de corrosão são mínimos. A presença da água líquida na célula é de extrema importância porque a membrana de troca protônica deve ser mantida hidratada durante o funcionamento da célula a combustível. Devido às limitações apresentadas em relação à temperatura, impostas pelo polímero da membrana e pela necessidade da hidratação da membrana, esta célula a combustível funciona para temperaturas, usualmente, inferiores a 100 °C. Sendo assim, as velocidades de reação reduzidas são compensadas pela utilização de catalisadores e eletrodos sofisticados. O catalisador utilizado é a platina e desenvolvimentos recentes permitiram a utilização de pequenas quantidades de catalisador, sendo o custo da platina uma pequena parte no preço total da CCEPS [5-9].

Reações CCEPS



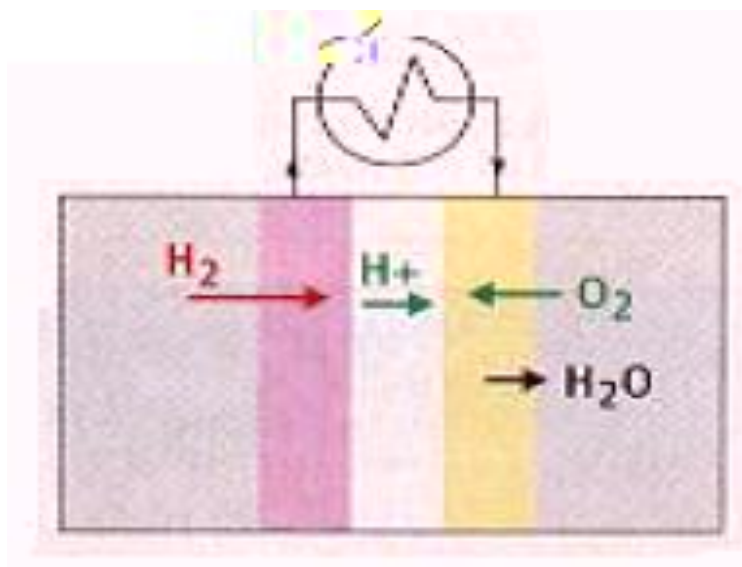


Figura 7: Representação esquemática da célula a combustível de eletrólito polimérico sólido.

Célula a combustível de álcool direto

Uma variante importante da CCEPS é a célula a combustível com alimentação direta de álcool (CCAD). Como combustível, o metanol ou etanol têm diversas vantagens em relação ao hidrogênio além de ser líquido à temperatura ambiente, este pode ser facilmente transportado e armazenado. Os principais problemas das CCAD são o sobrepotencial eletroquímico no ânodo, o que torna a célula menos eficiente, e o fato do metanol ou etanol difundir através da membrana de troca protônica (MPP) do ânodo para o cátodo. No entanto, atualmente, os investigadores desta tecnologia têm obtido progressos importantes que resolvem parcialmente estes problemas, tornando este tipo de células a combustível potencialmente útil para ser utilizado em equipamentos elétricos portáteis e, igualmente, em meios de transporte [5-9].

Atualmente a utilização da célula a combustível de eletrólito polimérico sólido está cada vez mais presente no cotidiano. Já foram lançados ônibus, além de carros que já deveriam ter sido lançados no mercado. Todos os veículos têm como combustível o H_2 proveniente de reformadores, a fim de evitar problemas com o armazenamento de H_2 puro. Várias empresas tais como a Mercedes-Benz e Chrysler já têm os seus protótipos [10].

Já as células a combustível tendo o etanol como principal fonte de energia vem sendo testadas em aparelhos portáteis, tais como laptops, onde um refil de etanol tem uma vida útil bastante interessante para a utilização desses aparelhos longe de tomadas elétricas [11].

A potência motores elétricos pode chegar até 85 % , comparada ao motor de combustão térmica (ciclo de Carnot) o valor máximo obtido chega a 40-50 % de eficiência. Desta forma, as células a combustível conseguem fornecer altas potências quando em atividade de 1 W à 10 MW dependendo da sua origem e aplicabilidade [12].

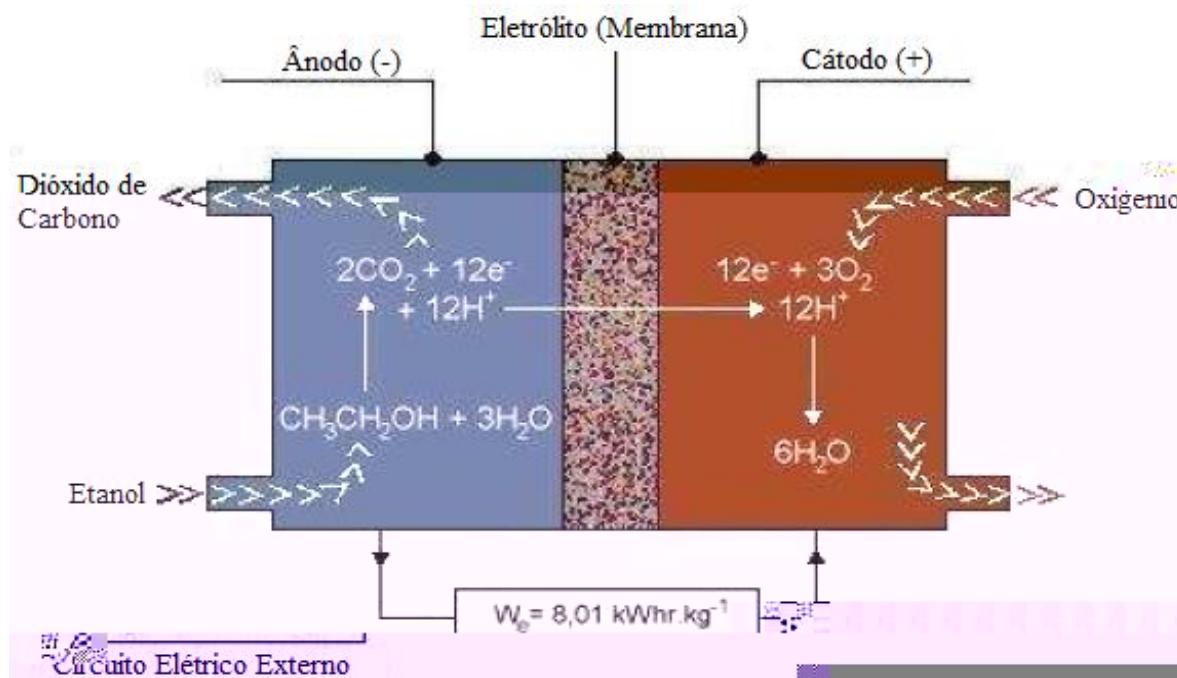


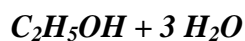
Figura 8: Representação esquemática da célula a combustível direta de etanol [49].

1.3 Uso do etanol como combustível para as células a combustível

O efetivo uso de célula a combustível de hidrogênio tem as suas restrições frente às células a combustível de álcool, onde o fato de armazenagem do H₂ é difícil, pelo fato de ser explosivo [13]. Por esses fatores o estudo de eletrooxidação de álcoois tem direta aplicação nas células a combustível como combustível alternativo, que requerem materiais eletródicos de elevada atividade eletrocatalítica, tanto para a oxidação do combustível, quanto para a redução do oxigênio. A utilização de combustíveis líquidos como álcoois de baixa massa molar, facilita o armazenamento e o transporte em comparação com combustíveis gasosos [14].

O H₂ possui sérios problemas para sua utilização, então podemos usar outros combustíveis no seu lugar, e desde a década de 80 o metanol vem sendo utilizado, embora seja tóxico [15].

Como alternativa ao metanol, podemos usar o etanol, combustível de fonte renovável e menos tóxico que o metanol, e também de acordo com a reação de eletrooxidação do etanol



como fonte de matéria-prima para as PEMFC tem suas limitações impostas pela sua oxidação nas superfícies dos eletrocatalisadores [22-29].

A quebra da ligação C-C continua a ser um desafio [22,24,25]. Temos então que nos atermos à oxidação de moléculas orgânicas com eletrocatalisadores de metais nobres [30-32].

1.4 Mecanismo de oxidação do etanol

Muitos esforços vêm sendo feitos para entender e efetuar a eletrooxidação de etanol sobre a superfície de eletrocatalisadores, e diversos entendimentos sobre o seu mecanismo [29]. Diversas técnicas vêm sendo empregadas para elucidar o mecanismo de oxidação do etanol, tais como espectroscopia eletroquímica diferencial de massa (DEMS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier in-situ (FTIRS) e espectroscopia de massa de dessorção térmica eletroquímica (ECTDMS) [33-36].

As ligas de Pt apresentam a maior eficiência para oxidar o etanol em baixos potenciais, e dentre os vários materiais disponíveis, o Sn apresentou melhores resultados nesse quesito. Trabalho de Jiang *et al.* [37] mostrou que os estados de oxidação do Sn influenciam na eletrooxidação do etanol. O Sn e óxidos de Sn podem fornecer espécies contendo oxigênio na superfície para a remoção de CO adsorvido fortemente em locais ativos adjacentes aos sítios da Pt. A figura 8 mostra o mecanismo bifuncional.

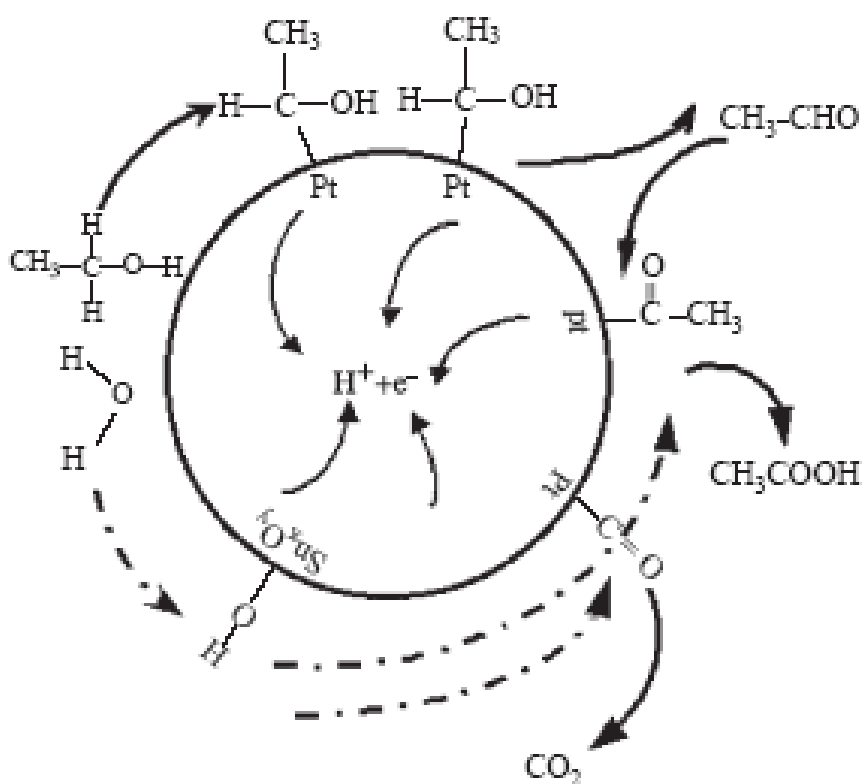


Figura 9: Mecanismo bifuncional para eletrooxidação de etanol.

Para explicar o efeito da adição do Sn à Pt, é utilizado o mecanismo bifuncional, onde é sugerido que a adsorção e decomposição do etanol e seus intermediários acontecem nos sítios ativos da Pt, enquanto a adsorção dissociativa da água ocorre nos sítios do Sn para formar espécies OH adsorvidas na superfície. As espécies OH adsorvidas auxiliam na oxidação dos intermediários da reação como Pt-CO-CH₃ para CH₃COOH e Pt-CO para CO₂, de acordo com o mecanismo proposto [38]. Isso explica também a formação do ácido acético com a participação do OH⁻ sobre o Sn. A maioria dos produtos de oxidação são substâncias que contêm ligações C-C.

Muitos experimentos envolvendo cromatografia e espectroeletróquímica mostram que a eletrooxidação de etanol forma produtos como CO₂, CH₃CHO e CH₃COOH [29,35,39].

Utilizando-se FTIR, os resultados revelam que há a formação in situ de CO_2 e CH_3COOH durante a eletrooxidação de CH_3CHO em meio ácido [35]. Os prováveis produtos obtidos são mostrados na figura 9.

De acordo com esse mecanismo, a rota desejada seria a que oxidasse o etanol diretamente à CO_2 ($12 e^-$) que resulta na maior quantidade de elétrons e conseqüentemente maior energia liberada. Porém, na atual fase da pesquisa e desenvolvimento das células a combustível, esse é um fator ainda não solucionado, pois a rota que mais se obtém nos experimentos é justamente àquela favorável à formação do acetaldeído, que libera a menor quantidade de energia.

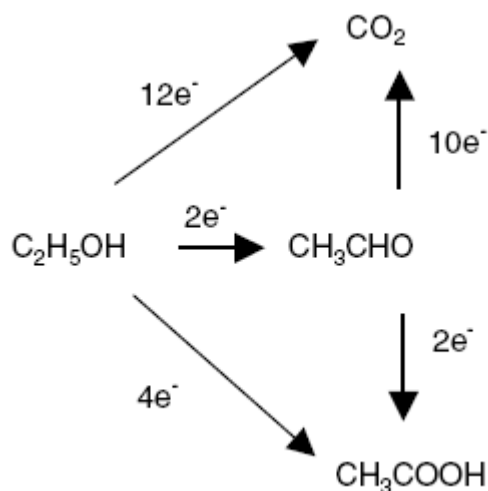


Figura 10: Rotas de eletrooxidação de etanol.

Estudos atuais utilizam o método Pechini [40] para a preparação desses nanocatalisadores de Pt modificados com Sn, e nesse trabalho, utilizou-se também o elemento rutênio como integrante dessa liga metálica a fim de verificar a sua eficiência em eletrooxidar etanol.

1.5 Eletrocatalisadores para oxidação do etanol

Os eletrocatalisadores para etanol vêm se desenvolvendo desde meados da década de 90, com a crescente demanda por combustíveis provenientes de fontes renováveis. Metais como a Pt são largamente utilizados pelo seu alto poder de oxidação de reagentes orgânicos. Mas os estudos se intensificaram em busca de substituintes que amenizassem o efeito de envenenamento dos sítios ativos da Pt, que não se regeneram após a eletrooxidação do etanol. Metais como Ru e Sn vêm sendo largamente utilizados para melhorar a atividade da platina.

A primeira etapa no desenvolvimento dos catalisadores é a escolha do suporte onde são ancorados. Inicialmente foram ancorados em carbono sendo que atualmente já existem vários estudos com a utilização de nanotubos de carbono simples e múltiplos como suportes [41].

Para a eletrooxidação do metanol, o eletrocatalisador de Pt modificado com Ru, obteve excelente resultado [42].

Após essa introdução de como surgiram os catalisadores baseados em Pt, aqui começa efetivamente um comentário sobre a eletrooxidação de etanol, princípio desse trabalho. O eletrocatalisador de Pt modificado com Ru apresentou bons resultados para metanol, mas para etanol, ainda apresentava baixo desempenho, então, ao invés de se utilizar o Ru como metal modificador foi utilizado o Sn. Estudos de Zhou *et al.* concluíram que PtSn tem rendimento muito superior à catalisadores com Pt pura e PtRu para a eletrooxidação de etanol [43].

Trabalhos recentes vêm caracterizando eletrodos baseados em Pt, misturados com Ru e Sn e suportados em carbono Vulcan, como fizeram Zhaolin *et al.* [44], e Vigier *et al.* [45] em seus

trabalhos. O potencial de início da eletrooxidação de etanol baixou sensivelmente com a utilização de catalisadores bimetálicos em relação a catalisadores que continham Pt pura [46,47].

Além dos catalisadores bimetálicos, outra forma de produção de eletrocatalisadores é a preparação de catalisadores plurimetálicos, misturando 3 ou mais metais diferentes em uma liga. Alguns exemplos podem ser vistos nos trabalhos de Ribeiro *et al.*[48] utilizando além do Pt e Sn, o Ir, e Rousseau *et al.*[49] utilizaram o trimetálico tendo como componentes o além da Pt, o Ru e o Sn. Os resultados mostraram que a potencial da célula a combustível é melhor para os catalisadores ternários em relação ao sistema binário ou Pt pura.

Capítulo II

Objetivos

Este trabalho se propôs a preparar nanocatalisadores trimetálicos Pt-Ru-Sn suportados em carbono pelo método de Pechini visando melhorar a eficiência da eletrooxidação de etanol em célula a combustível direta.

O método utilizado para a preparação dos catalisadores nanoparticulados foi o método Pechini que tem demonstrado eficiente na preparação de materiais com alto grau de rugosidade sobre o suporte de carbono.

Os nanocatalisadores foram analisados com técnicas físico-químicas (DRX, MET, EDX) e eletroanalíticas (VC, Cronoamperometria, Eletólise).

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação e padronização das soluções precursoras

3.1.1 Preparação da solução e resina de Pt

Para a preparação da solução da resina de Pt, foi utilizado o precursor ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 Aldrich), onde a massa de 5,0 g foi dissolvida em HCl/Água (50:50 v/v), em balão volumétrico de 100 mL. O próximo passo foi dissolver o ácido cítrico em Etilenoglicol (ambos Merck), em proporção 4:16 em mol aquecendo até 65 °C, adicionando-se então a solução de Pt, na proporção 1:4 em mol com o ácido cítrico, aumentando-se a temperatura até aproximadamente 90 °C, mantido sobre aquecimento nessa temperatura por t~3 horas.

Para padronizar a resina de platina, foi utilizada a técnica de absorção atômica. O valor de $2,11 \times 10^{-4}$ mol de Pt/g Resina foi obtido.

3.1.2 Preparação e padronização da resina Ru.

Para a preparação da resina de rutênio, adotou procedimento idêntico ao descrito no item 3.1.1, sendo utilizada uma solução de cloreto de rutênio (Aldrich) na proporção 1:4 de metal para o ácido cítrico e isopropanol.

A padronização foi feita utilizando-se a gravimetria, o valor encontrado foi de $2.03 \cdot 10^{-4}$ mol de Ru/g de Resina.

3.1.3 Síntese do citrato de estanho

O citrato de estanho foi obtido partindo-se do ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ Merk) e cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ Merk) na proporção em mol de 1:2. A massa de cloreto foi dissolvida na solução do ácido sob agitação constante e, em seguida, foi adicionado NH_4OH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3, havendo a formação de um precipitado branco. Atingindo o pH desejado, a mistura foi centrifugada obtendo-se o citrato de estanho como precipitado, o qual foi lavado diversas vezes com água deionizada para retirar todo o excesso de cloreto. Em seguida, o citrato de estanho foi mantido em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para a secagem completa do sal.

3.1.4 Preparação e padronização da resina de estanho

A resina precursora de estanho foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol (Merk) em proporção de 3:10 em mol a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada aproximadamente a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ para que o citrato de estanho fosse adicionado em uma proporção com o ácido cítrico de 1:3 em mol. E para que todo o citrato de estanho fosse dissolvido adicionou-se HNO_3 (Merk) concentrado gota a gota, até a dissolução completa do sal obtendo-se, assim a resina precursora de estanho. A padronização da resina foi feita por absorção atômica resultando em $6,89 \cdot 10^{-4}$ mol de Sn/g de Resina.

3.2 Tratamento térmico do carbono

O carbono em pó Vulcan XC 72 sofreu um tratamento térmico para a purificação e ativação. Esse tratamento foi conduzido em um forno tubular com a seguinte condição: atmosfera de argônio com uma temperatura de aquecimento de 850 °C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3 Preparação de pós-ultrafinos eletrocatalíticos.

Os pós eletrocatalíticos tiveram a relação Carbono/Metal mantida constante, na proporção de 60% de C e 40% de Metal, sendo utilizadas diferentes proporções de platina, rutênio e estanho.

Para a sua preparação foram utilizadas resinas, previamente padronizadas e misturadas em proporções adequadas para fornecer sempre a quantidade final de 300 mg de pó eletrocatalítico. Uma vez obtida a homogeneização era adicionado o carbono Vulcan e água deionizada (2 mL) e, a mistura final submetida a ultra-som durante 20 min. O tratamento térmico foi realizado em uma mufla seguindo 3 rampas de aquecimento (a primeira com velocidade de 2° C min⁻¹ até 250 °C por 2 horas, a segunda com 10 °C min⁻¹ até 350 °C durante 1 hora e 30° C min⁻¹ até 400° C por 2 horas). A composição final dos nanocatalisadores preparados é mostrada na tabela 2. Todas as amostras acima foram feitas em atmosfera inerte de Nitrogênio com fluxo de 0,05 L min⁻¹.

Também foram efetuadas modificações na forma de preparo, variando-se a atmosfera de calcinação, para isso utilizou-se atmosfera redutora de Hidrogênio.

Inicialmente, a mistura de resina (Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C) foi levada a uma mufla, sob atmosfera de N₂, até 180° C / 2 horas. Essa mistura foi então transferida para um forno tubular com

atmosfera redutora (mistura Argônio:H₂ na proporção 5:1) e submetida a uma rampa de aquecimento de 10° C/min até 500° C mantida assim por 2 horas e elevada até 750° C e mantida por mais 1 hora.

Tabela 2: Composições dos pós ultrafinos

Componentes (Metal/Carbono 40:60%)	% Pt	%Ru	%Sn	Composição
Pt/C	100	0	0	Pt/C
PtRu/C	80	20	0	Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C
PtSn/C	80	0	20	Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C
PtRuSn/C	80	10	10	Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C
PtRuSn/C	90	05	05	Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C

3.4 Equipamentos e meio utilizados para análise eletroquímica

Os experimentos foram realizados em potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research 273A ou Potenciostato Autolab PGSTAT-30 da Eco-Chemie. O eletrólito suporte utilizado era H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Merck).

3.5 Preparação dos eletrodos de trabalho

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de ouro de área igual à 0,2 cm², preso à um bastão de vidro, de comprimento de 15 cm com cola epoxi. Este foi previamente polido com alumina de diferentes granulações (1,0-0,3 µm). Para o contato elétrico foi colocado internamente um fio de Pt de comprimento de 10 cm e 0,5 mm de diâmetro.

50 mg de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e posteriormente submetidos ao ultrassom por 15 min [49-52]. Esta foi posteriormente transferida para superfície do suporte de ouro, levada a 75°C por 5 minutos.

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber. Como contra-eletrodo, foi utilizado um fio de Pt platinizado, imerso em um compartimento separado da solução de análise por um tubo de vidro sinterizado.

3.6 Estudo da atividade eletrocatalítica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de eletrólito suporte ($0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$) em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs ERH. Antes da realização dos estudos voltamétricos, os eletrodos foram submetidos a 50 ciclos de varredura em solução de eletrólito de suporte a uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , com a finalidade de ativar os sítios superficiais e remover qualquer impureza orgânica que possa estar presente. No eletrólito suporte é borbulhado N_2 para retirar o O_2 dissolvido na solução. A eletrooxidação do etanol foi feita em eletrólito suporte com a adição de etanol $1,0\text{ mol L}^{-1}$ fazendo-se um ciclo, varrendo o potencial de 0,05 à 1,2 V vs ERH.

As Cronoamperometrias foram feitas em um potencial fixo de 0,4V vs ERH durante 30 min, onde a concentração do etanol foi de $1,0\text{ mol L}^{-1}$.

3.7 Determinação da área do eletrodo eletroquimicamente ativa

Neste trabalho foi feita a medida de área eletroquimicamente ativa através da oxidação de CO à CO₂, com a finalidade de normalizar as correntes dos eletrodos. O experimento foi empregado e executado de acordo com Biegler *et al.* [53].

Estudos na presença de CO o potencial foi mantido em 0,2 V vs ERH (potencial de adsorção) enquanto CO era borbulhado na solução por 10 minutos. Logo em seguida, a solução foi desaerada com nitrogênio (20 minutos) de alta pureza (99,9%) para remover todo o CO em solução. Registrou-se o VC entre 0,05 V e 1,0 V/ ERH, a área eletroquimicamente ativa do catalisador foi determinada calculando-se a carga correspondente ao CO adsorvido. A

A morfologia dos nanocatalisadores foram examinadas por um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) usando um microscópio Philips CM 120 equipado com um filamento LaB₆. A energia dispersiva de Raios X (EDX) foi realizada usando um microscópio Leica-Zeiss LEO modelo 440 acoplado a um analisador modelo Oxford 7060.

3.9 Análise dos produtos da eletrólise

As eletrólises foram efetuadas em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ com um potencial fixado de 0,4 V vs ERH durante 3 h. Para analisar os produtos formados, utilizou-se a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Essa análise foi efetuada em um CLAE da Shimadzu, com um detector UV-Vis (210nm), e o RID (detector do índice de refração) colocado em série.

A fase móvel era uma solução de H₂SO₄ de concentração de 3,33 mmol L⁻¹, fluxo de 0,6 mL min⁻¹ em um coluna da BioRad HPX-87H.

O acetaldeído formado foi capturado usando um recipiente contendo uma solução 0,2% de 2-4 dinitrofenildrazina em HCl 2,0 mol L⁻¹. Finalmente a concentração da hidrazona formada foi quantificada, após filtração e solubilização, com acetato de etila usando uma coluna NH₂P-50 (Asanhipak série NH₂P); as condições foram: eluição isocrática usando uma fase móvel consistindo de acetonitrila/H₂O (40:60 v/v); fluxo 0,6 mL min⁻¹.

E para finalizar, o CO₂ formado foi analisado depois da sua captura em frasco onde continha NaOH 1,0 mol L⁻¹ e então injetado no CLAE para quantificar o CO₃²⁻ formado.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização *ex situ* de eletrocatalisadores de PtRuSn/C

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

Pela análise de difração de raios X é possível obter a estrutura dos nanocatalisadores utilizados para a fabricação dos eletrodos, assim como verificar o tamanho médio dos cristalitos [55].

A figura 11 mostra os resultados obtidos para um conjunto de nanocatalisadores de Pt, Pt-M binários e ternários, preparados em atmosfera de N₂ e a uma temperatura de 400° C.

O nanocatalisador de Pt (JCPDS#03-065-2868) pura apresenta picos bem definidos, ou seja, estreitos e com alta intensidade, o que indica uma boa cristalinidade do material. A Pt apresenta-se em fase Cúbica de Face Centrada (CFC) tendo como característica os planos de reflexão (111), (200) e (220). Quando adiciona-se Sn à Pt observa-se que o ângulo 2θ desloca-se para valores inferiores, chegando até a formação de fases segregadas como a Pt₃Sn (JCPDS#01-087-0646 e 00-035-1360). A medida que adiciona-se Ru na mistura, formando o nanocatalisador trimetálico, acentua-se o deslocamento para valores menores de 2θ . Por outro lado, quando é adicionado apenas o Ru à Pt metálica, podemos notar a presença de Ru metálico além da própria Pt metálica.

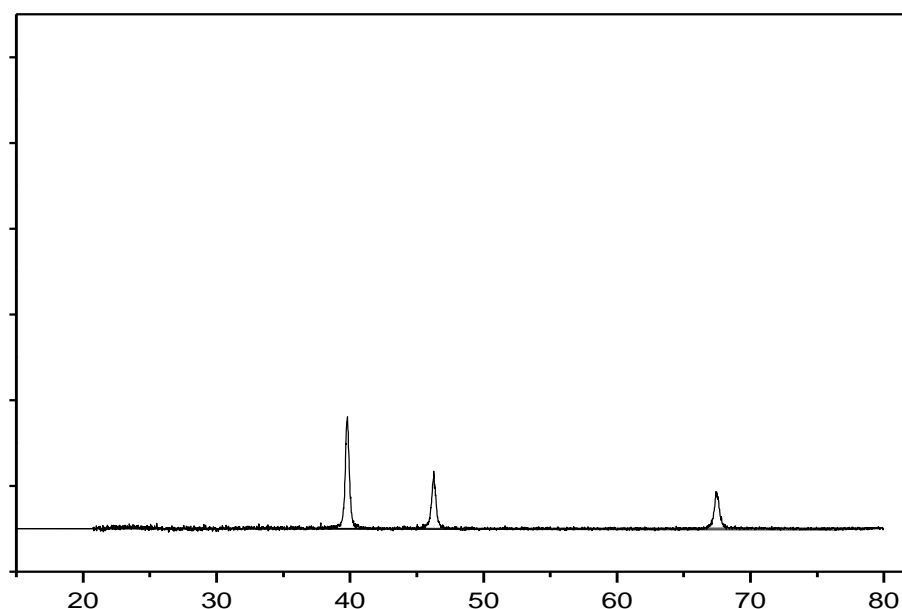


Figura 11: Padrões de difração de raios X das amostras, onde (—) Pt/C, (—) Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C, (—) Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C, (—) Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C, (—) Pt_{0,8}Ru_{0,10}Sn_{0,10}/C, T= 400 °C,

Atmosfera de preparação = N₂.

Foram também efetuadas análises de DRX para nanocatalisadores preparados em atmosfera de H₂ e em temperaturas diferentes de 400° C. A figura 12 mostra os resultados obtidos. Mesmo alternando-se a temperatura de calcinação ($\Delta T=325-750$ °C), bem como a atmosfera de preparação, não se observa mudanças nas características já apresentadas anteriormente. Via de regra observa-se que a introdução de um segundo metal (Ru e/ou Sn) produz um alargamento dos picos diminuindo a definição, e intensidade dos mesmos. Mais uma vez há o deslocamento no ângulo 2θ , dos nanocatalisadores trimetálicos em relação ao nanocatalisador de Pt pura com a adição de Ru e Sn na amostra. Observamos aqui também que

com a diminuição da temperatura de calcinação, os picos diminuíram sensivelmente de intensidade, indicando que a cristalinidade do material ficou reduzida.

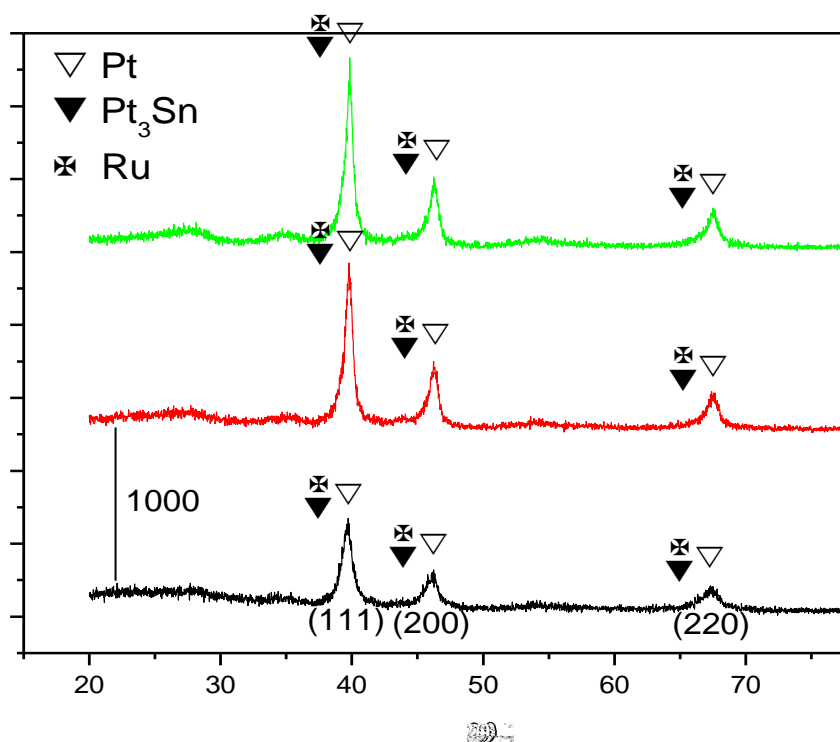


Figura 12: Padrões de difração de raios X das amostras (—) Pt_{0,8}Ru_{0,10}Sn_{0,10}/C à 400 °C e atm N₂, (—) Pt_{0,8}Ru_{0,10}Sn_{0,10}/C à 750° C em atm H₂, (—) Pt_{0,8}Ru_{0,10}Sn_{0,10}/C à 350 °C em atm N₂.

A figura 13 mostra um refinamento do tratamento de dados através da deconvolução dos picos dos raios X. Este foi realizado pelo programa Profile Plus Executable.

Após o tratamento dos dados observa-se que os picos apresentados anteriormente (fig11-12) podem ser deconvoluídos em 2 picos. Para o nanocatalisador bimetálico Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C, o pico 2 refere-se à Pt pura (JCPDS#03-065-2868) e o pico 1 indica a fase Ru (JCPDS#01-070-0274). Os picos das duas fases metálicas encontram-se deslocados para ângulos 2θ menores de seu valor

padrão (fase pura), o que indica a possível formação de uma solução sólida entre esses elementos. Para o nanocatalisador $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$ o pico 2 refere-se também à fase Pt pura, com o seu ângulo 2θ deslocado do valor da Pt metálica padrão, e o pico 1 refere-se à fase Pt_3Sn (JCPDS#03-065-0298), também deslocada de seu valor padrão de ângulo 2θ indicando uma possível formação de solução sólida entre esses metais.

Para os nanocatalisadores trimetálicos, houve a presença de dois picos após o refinamento de dados via deconvolução, porém não é possível atribuir uma fase específica ao pico 1, uma vez que o deslocamento para valores menores de ângulo 2θ , tanto o Ru (JCPDS#01-070-0274) quanto o Pt_3Sn (JCPDS#03-065-0298) são característicos dessa região e o valor de 2θ encontrado não é exato para nenhuma das 2 fases. O pico 2, referente à fase Pt, tem o seu valor de ângulo 2θ também diferente daquele observado para a Pt pura (JCPDS#03-065-2868), indicando então que possa existir uma solução sólida entre esses 3 metais.

Tabela 3: Valores de variação de ângulos 2θ dos nanocatalisadores elaborados em temperatura de 400 °C e atm N₂ em relação a Pt metálica pura

Electrocatalisador		Plano (111)	Plano (200)	Plano (220)
Pt100		39,7573	46,2311	67,4174
Pt _{0,8} Sn _{0,1} Ru _{0,1} /C	Pico 1	39,0168	45,9590	67,1647
	Pico 2	39,6178	46,2535	67,5079
Pt _{0,9} Sn _{0,05} Ru _{0,05} /C	Pico 1	39,2731	46,2220	66,9902
	Pico 2	40,0387	46,5310	67,6854
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	Pico 1	39,2615	45,6914	66,8178
	Pico 2	39,8061	46,2390	67,4574
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	Pico 1	39,4263	46,2373	66,6461
	Pico 2	39,8182	46,2919	67,5389
Pt _{0,8} Sn _{0,1} Ru _{0,1} /C ¹	Pico 1	39,0234	46,0234	67,1235
	Pico 2	39,5978	46,2345	66,9980
Pt _{0,8} Sn _{0,1} Ru _{0,1} /C ²	Pico 1	39,2314	46,3245	66,9870
	Pico 2	39,4367	46,2768	66,8769

¹: atm H₂ e Temperatura de 750 °C;

²: atm N₂ e Temperatura de 350 °C.

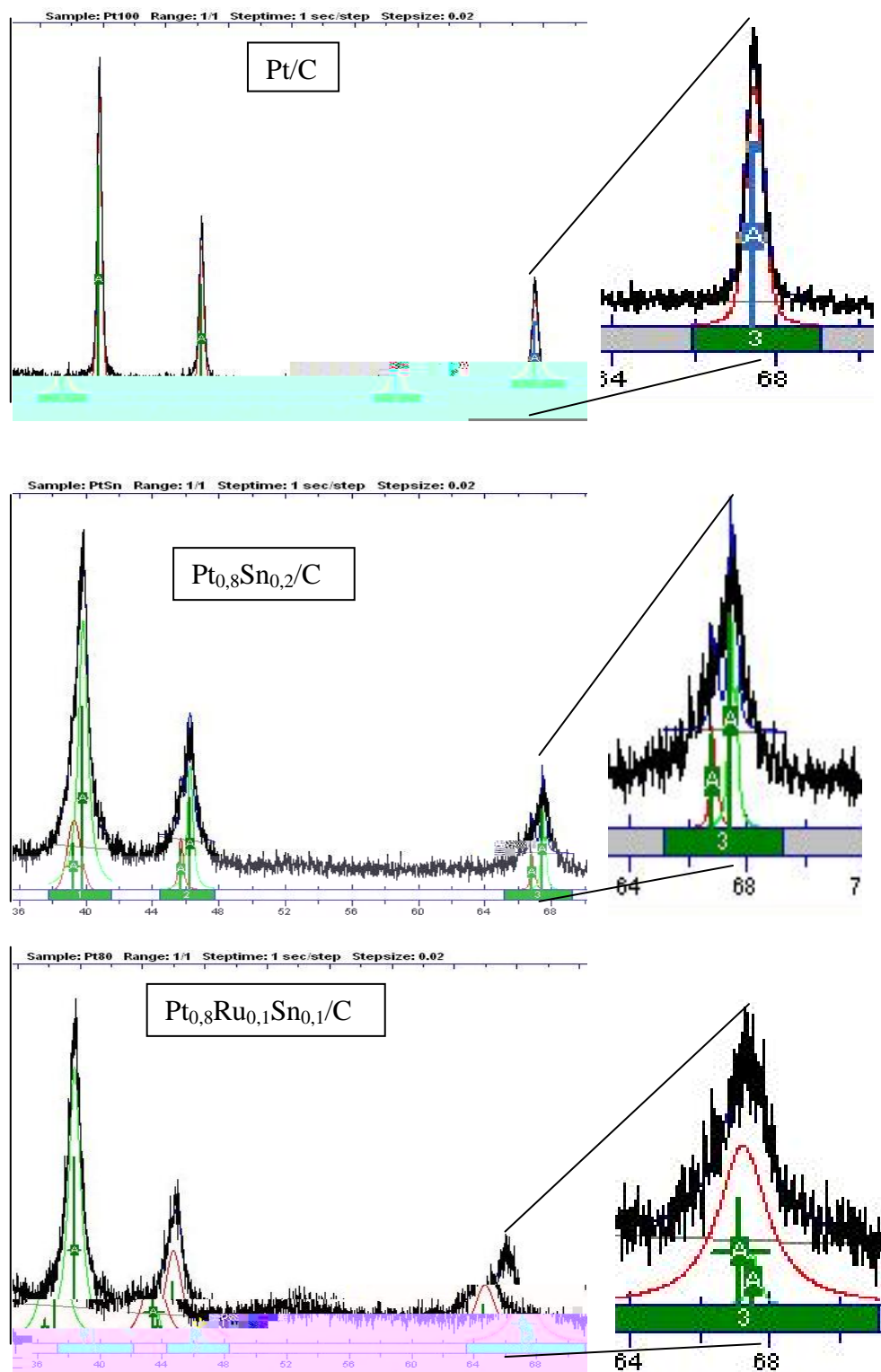


Figura 13: Perfil representativo da deconvolução dos picos de difração pelo programa Profile Plus Executable dos nanocatalisadores.

Utilizando-se ainda o Profile Plus Executable calcularam-se os tamanhos de cristalitos desses padrões de raios X. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4. Os valores médios das partículas dos nanocatalisadores bimetálicos foram da ordem de 6,9 nm, e os trimetálicos ficaram com tamanho médio de 5,8 nm, usando o plano (220) como referência [48]. Estes valores são inferiores ao obtido recentemente para nanocatalisadores trimetálicos onde Ru foi substituído por Ir (9 nm) preparados pela metodologia Pechini [48]. Já quando se modifica a metodologia de preparação de Pechini para Bonneman observa-se que esta última apresenta partículas ligeiramente menores (4,0 nm) [56].

Os parâmetros de célula calculados pelo programa computacional U-Fit.exe v.1.3, estão apresentados também na tabela 4. Os resultados de parâmetros de célula demonstram que os valores obtidos ficam próximos àqueles encontrados na literatura [54], mostrando que as composições correspondem às fases descritas no experimento, como demonstra P. E. Tsiakaras [57].

Tabela 4: Resultados de análise de difração de raios X para diferentes composições de nanocatalisadores de Pt-M/C preparados pelo método de Pechini à temperatura de 400 °C e atm de N₂

Nanocatalisador		D / nm				
Nominal	Fase	a / Å	V / Å ³	(111)	(200)	(220)
Pt/C	Pt	3.924	60.40	20.1	18.1	15.9
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	Pt	3.918	60.14	10.6	9.4	9.5
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	Pt	3.920	60.24	7.4	13.8	6.9
	Pt ₃ Sn	3.963	62.23	5.6	3.9	4.5
Pt _{0,9} Sn _{0,05} Ru _{0,05} /C	Pt	3.906	59.61	9.2	7.1	6.9
Pt _{0,8} Sn _{0,1} Ru _{0,1} /C	Pt	3.929	60.64	6.1	9.8	5.1
	Pt ₃ Sn	3.976	62.87	10.3	17.2	5.6

4.1.2 Análise por MET (Microscopia Eletrônica por Transmissão) e EDX (Espectroscopia Dispersiva e raios X).

A técnica para análise de morfologia dos nanocatalisadores utilizada foi a MET e EDX para verificar a composição experimental das amostras dos nanocatalisadores.

Na tabela 5, temos os resultados das análises de EDX em que observaram-se que os valores experimentais obtidos são próximos dos valores nominais, indicando que o método térmico de preparo adotado é eficiente para a fabricação desses nanocatalisadores.

As figuras de 14-19 mostram as morfologias representativas de cada nanocatalisador utilizado, e as áreas circuladas compreendem as posições onde foram realizadas as análises de EDX.

De acordo com os resultados das figuras 14-19, podemos notar a distribuição não uniforme das partículas metálicas, havendo áreas onde há o acúmulo de metal, e regiões onde o suporte carbono não apresenta nenhum recobrimento metálico. Isso indica que há ilhas de metal sobre o suporte carbono, o que poderá influenciar na ação dos nanocatalisadores na eletrooxidação do etanol.

Analisando os histogramas dos nanocatalisadores apresentados das figuras de 15-19 demonstram a abundância relativa das partículas e os tamanhos relativos. Observa-se 2 grupos relativos 2-8 nm e um grupo de menor abundância com valores altos de até 14 nm. Verificou-se que a maioria (tamanho médio) é de aproximadamente 5 nm, como é verificado na tabela 6.

O tamanho médio das partículas é de aproximadamente 5 nm, que mostra que o método térmico empregado é eficaz para preparar nanomateriais, embora apresente uma distribuição heterogênea sobre o suporte de C. Ribeiro et al encontraram valores médios de aproximadamente 8 nm para os nanocatalisadores Pt-Ir-Sn/C [48], mostrando que a troca de Ir por Ru resulta em partículas menores, uma vez que ambos os nanocatalisadores foram preparados utilizando o método Pechini para preparação dos pós nanocatalisadores.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram valores médios para o tamanho de partícula da ordem de 5 nm para todos os materiais, não importando a composição empregada, ou a mudança de atmosfera de preparação (N_2 / H_2) ou temperatura de calcinação ($\Delta T=325-750^\circ C$). Comparando-se os tamanhos de partículas com os resultados de raios X, temos uma diferença, pois na análise de raios X os nanocatalisadores bimetálicos apresentaram tamanho

de cristalito variando em função da composição. Essa diferença pode ser atribuída às dificuldades inerentes às técnicas empregadas. Na análise de MET a variação de contraste, necessária para uma boa definição do tamanho das partículas, fica prejudicada devido à grande aglomeração das partículas (ver figuras 14-19). Sendo assim, os tamanhos de partículas determinados pela difração de raios X podem ser considerados mais eficazes comparado ao resultado do MET.

Tabela 5: Resultados de EDX das amostras de nanocatalisadores

<i>Composição Nominal (%)</i>	<i>Pt (La)(%)</i>	<i>Ru (Ka)(%)</i>	<i>Sn (La)(%)</i>
PtSn 80:20	76.9		23.1
PtRu 80:20	81.1	18.9	
PtRuSn 80:10:10	77.6	8.9	13.5
PtRuSn 90:05:05	89.1	4.5	6.4
PtRuSn 80:10:10 em H ₂	78	8.7	13.3
Pt 100	100		

Tabela 6: Tamanho das partículas dos nanocatalisadores

Composição da amostra	Tamanhos médios da partícula (nm)
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C à 400 °C	4,8
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C em H ₂	4,8
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	4,8
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	4,8
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	4,9

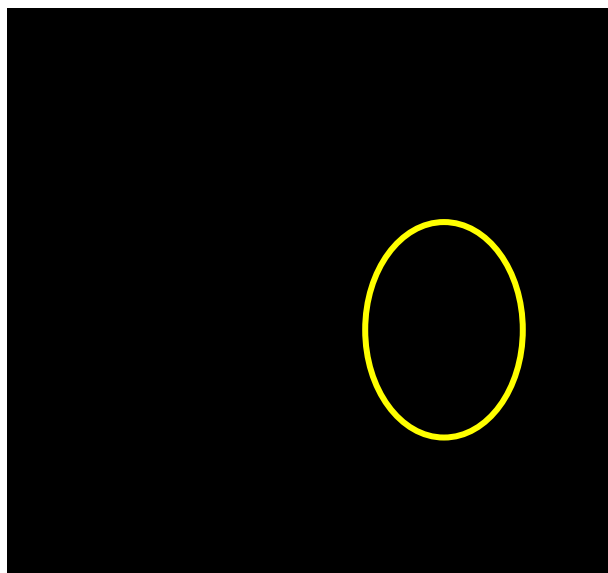


Figura 14: Microscopia eletrônica de transmissão da composição Pt/C.

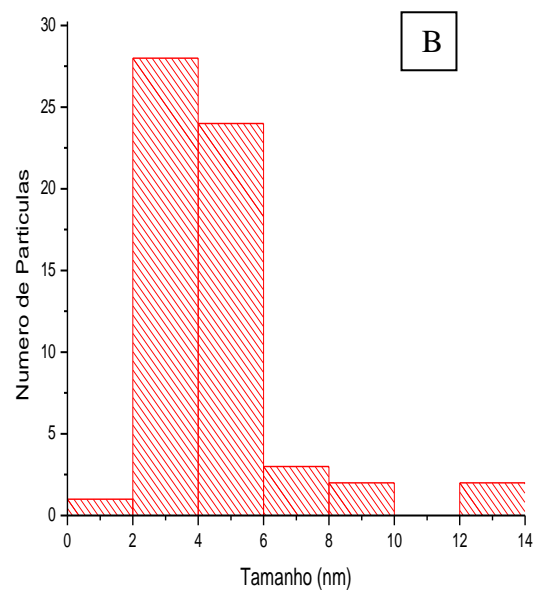
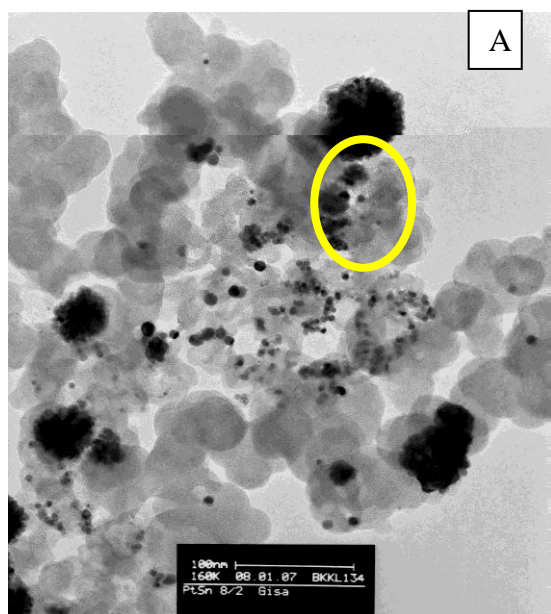


Figura 15: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra $Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C$ preparada por decomposição térmica (400 °C / N_2).

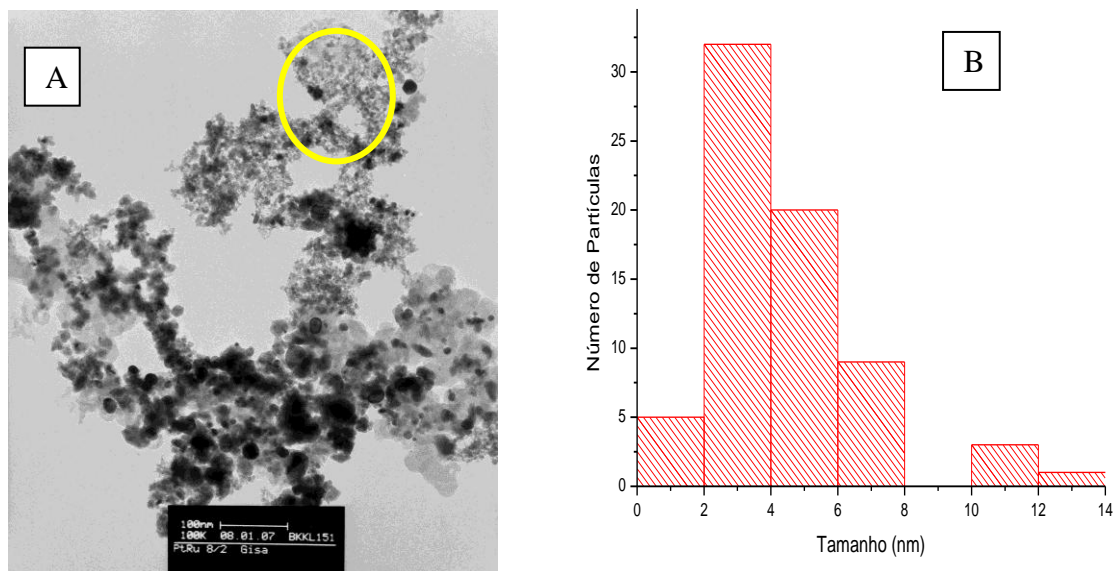


Figura 16: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C preparada por decomposição térmica (400 °C / N₂).

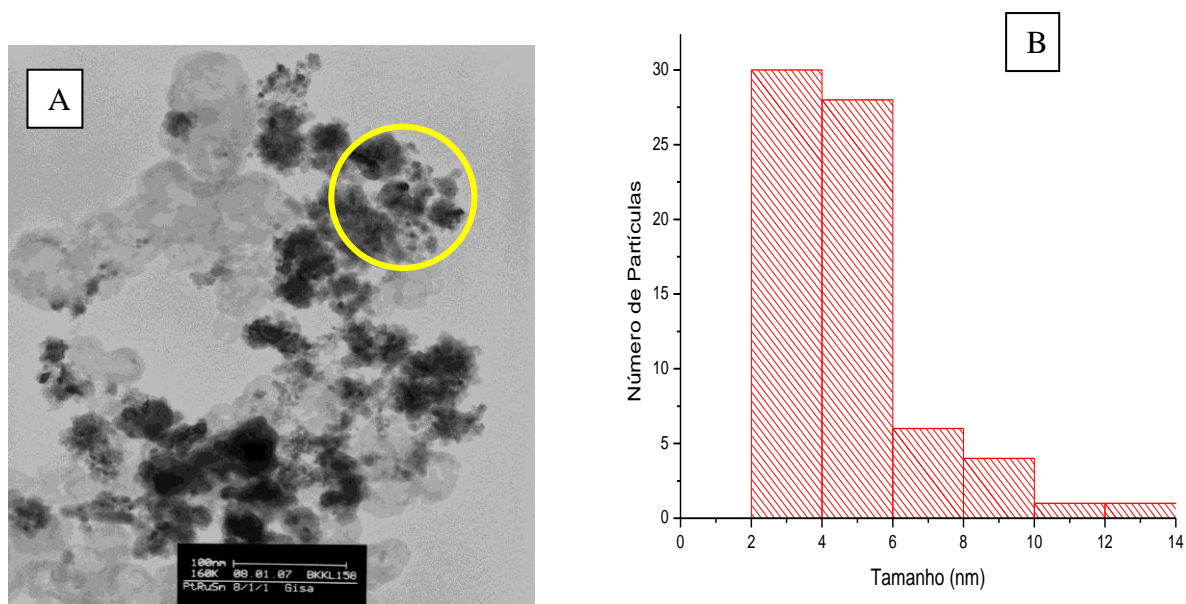


Figura 17: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C preparada por decomposição térmica (400 °C / N₂).

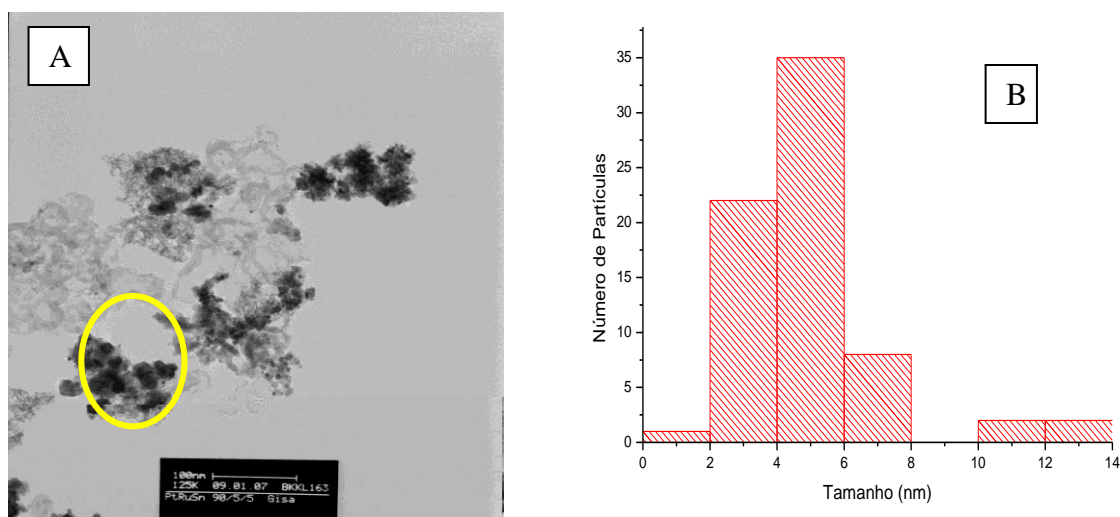


Figura 18: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra $Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C$ preparada por decomposição térmica (400 °C / N_2).

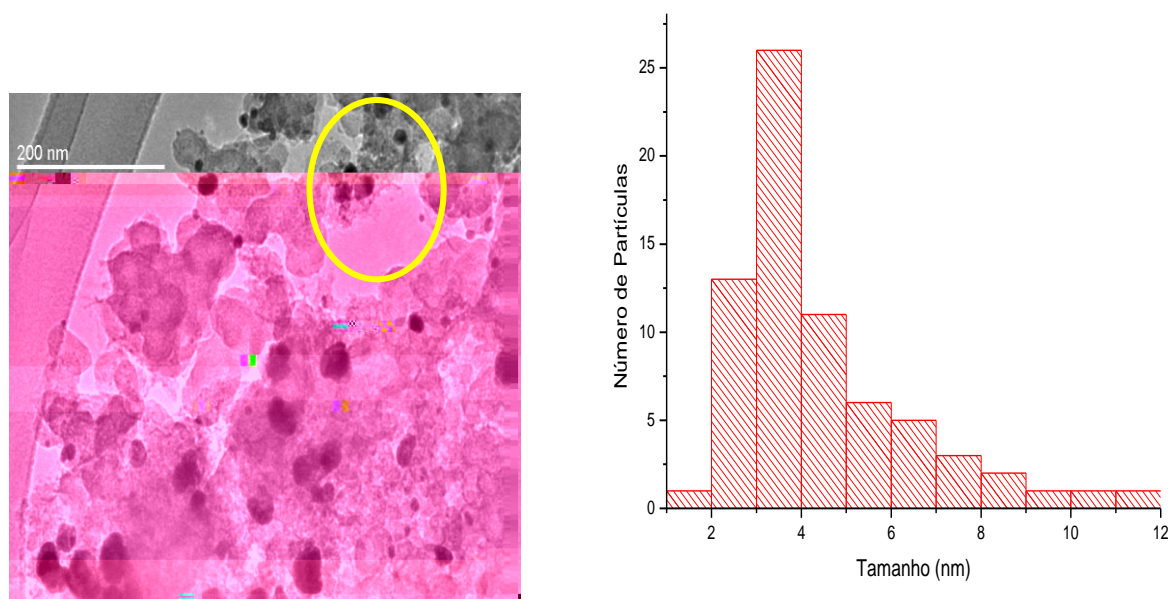


Figura 19: (A)-Microscopia eletrônica de transmissão e (B)-Histograma do número de partículas e sua distribuição pela amostra $Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C$ preparada por decomposição térmica (750 °C / H_2).

4.2 Caracterização *in situ* de eletrocatalisadores de PtRuSn/C

4.2.1 Tratamento térmico do carbono

A figura 20 mostra o voltamograma cíclico do suporte de carbono, antes e após tratamento térmico (850 °C / 5 horas).

De acordo a figura 20, a área efetiva do suporte de carbono tratado termicamente é muito maior que a área do não tratado, constata-se, portanto a eficácia do tratamento térmico para purificá-lo de grupos fenólicos e carbonílicos geralmente quimioadsorvidos na sua estrutura [58].

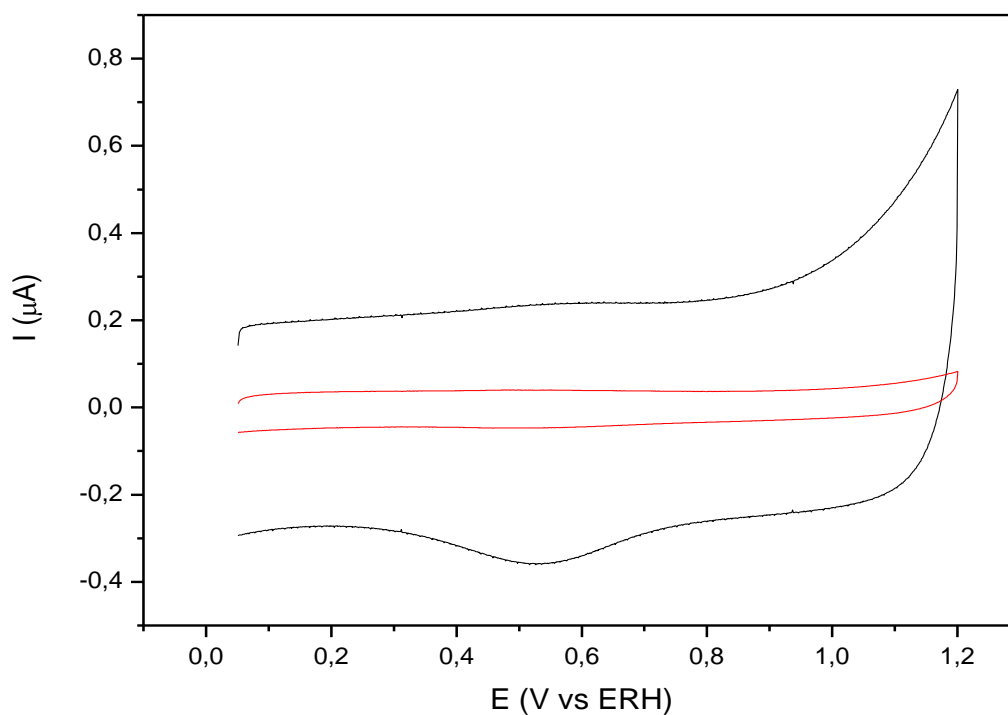


Figura 20: Voltamograma Cíclico dos eletrodos de carbono em 0,5 mol/L de H_2SO_4 . (—)

Carbono com tratamento térmico; (—) Carbono sem tratamento térmico. $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$,

$m = 0,001 \text{ g}$.

A análise de BET para carbono não tratado e tratado mostrou áreas de 232,1 m²/g e 180,9 m²/g, respectivamente. Desta forma, a área efetiva para carbono tratado termicamente é menor do que o não tratado. Isso se deve ao fato de a análise de BET levar em consideração a adsorção de H₂ na superfície do suporte de carbono onde os defeitos existentes no carbono não tratado são mais numerosos do que o tratado, pois o aquecimento leva à formação de uma estrutura ordenada, eliminando os defeitos superficiais. Já para as análises eletroquímicas, esses resultados se invertem, pois o suporte de carbono tratado tem eliminado de sua superfície espécies que possam passivar esse carbono, aumentando a sua condutividade e porosidade [4].

4.2.2 Reprodutibilidade

Um cuidado tomado em todo o trabalho foi em relação à reprodutibilidade dos resultados. A formação de um filme de náfion/metal é de difícil manipulação. Vários fatores dificultam esse procedimento: variação massa transferida, uniformidade do filme, etc. Somente os resultados com um alto grau de reprodutibilidade foram considerados. A figura 21

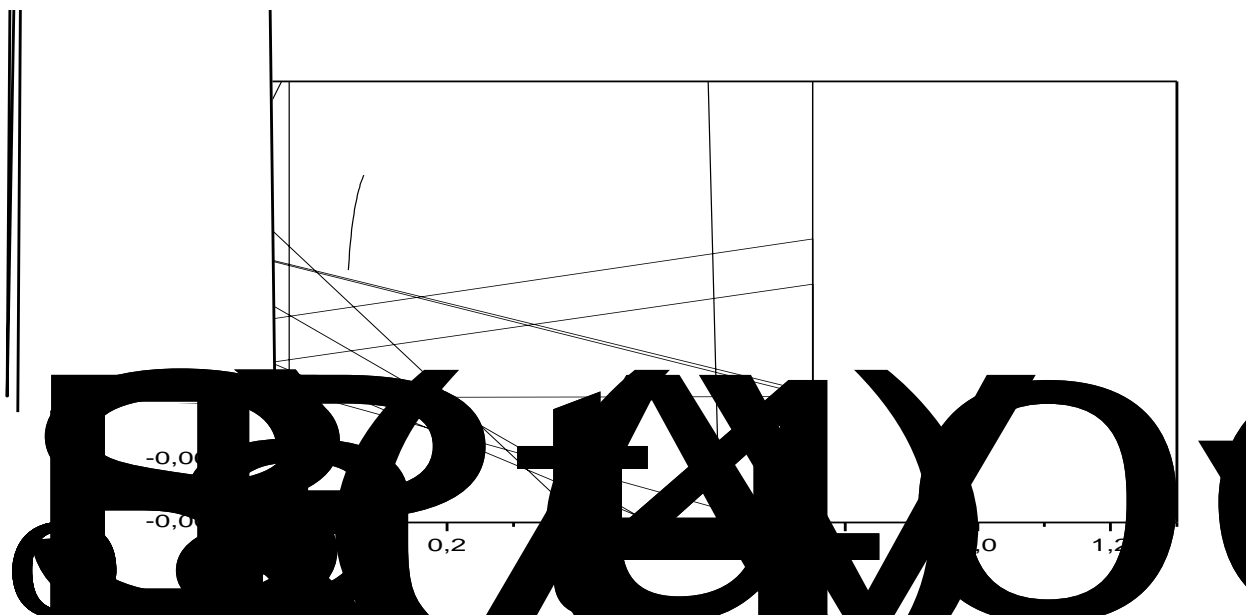


Figura 21: Voltamograma cíclico em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de nanocatalisadores preparados em dias diferentes.

4.2.3 Caracterização eletroquímica dos nanocatalisadores na ausência de etanol

A tabela 7 mostra a variação das massas, a perda relativa é devido a oxidação do suporte de carbono uma vez que os metais não devem ser volatilizados nessa temperatura. Estudos realizados recentemente [59] mostraram que a perda de massa é devida à queima de C em função do processo fortemente exotérmico durante a calcinação da resina (etilenoglicol e ácido cítrico). Dados de TGA mostram que quanto maior a temperatura de calcinação, maior a porcentagem de carbono perdida na mistura de nanocatalisador. Desta forma, os nanocatalisadores elaborados em $400 \text{ }^\circ\text{C}$ possuem a maior perda de carbono (17%), e à medida que se vai diminuindo a temperatura, as proporções de Metal/Carbono se aproximam mais dos valores nominais perda de (2-3%). Verifica-se também que a atmosfera da queima exerce influência significativa. Em atmosfera redutora a perda de massa é menor mesmo utilizando altas temperaturas ($750 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 7: Massa de catalisador em função da temperatura de calcinação

Composição Nominal (Metal/Carbono 40/60%)	Temperatura/atmosfera	Massa Nominal (g)	Massa Experimental (g)	%Perda Massa	Composição Real (%Metal/Carbono)
Pt/C	400/N ₂	0,300	0,2774	7,7	48/52
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	400/N ₂	0,300	0,2782	7,3	47/53
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	400/N ₂	0,300	0,2763	8,0	48/52
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	400/N ₂	0,300	0,2802	6,7	47/53
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	400/N ₂	0,300	0,2775	7,7	48/52
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C à 325 °C	325/N ₂	0,300	0,2941	2,0	42/58
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C à 350 °C	350/N ₂	0,300	0,2892	3,7	44/56
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C em H ₂	750/Ar:H ₂	0,300	0,2784	7,3	47/53

As figuras 22-24 mostram os voltamogramas cíclicos representativos para os nanocatalisadores na presença do eletrólito de suporte. As correntes das VCs foram normalizadas pela quantidade experimental de Pt ativa presente na amostra.

De acordo com a figura 22 para o nanocatalisador de Pt pura, observa-se entre 0 a 0,4 V vs ERH a região de adsorção/dessorção de Hidrogênio. Pelo fato das cargas anódicas e catódicas na região do Hidrogênio possuir valores em módulos quase idênticos, podemos afirmar que os processos de adsorção e dessorção são reversíveis [58].

Na região de 0,4 a 0,8 V vs ERH, corresponde a região da dupla camada elétrica onde o eletrodo é idealmente polarizável. E na região de 0,8 a 1,2 V vs ERH, é a região denominada Pt/O₂, onde o eletrodo oxida-se superficialmente relacionado à adsorção de H₂O [58].

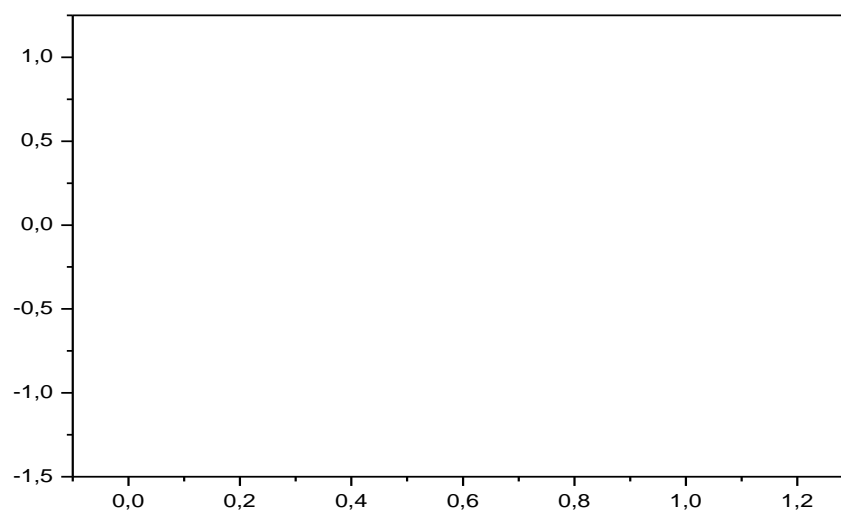


Figura 22: Voltamograma Cíclico do nanocatalisador Pt/C em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60% T cal. = $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Adicionando-se Ru ao nanocatalisador de Pt pura, o comportamento é modificado, como mostra a figura 23. Os picos da região de adsorção/dessorção de H_2 perdem a definição em relação à Pt pura e a carga capacitiva tem um considerável aumento.

Ao adicionar o Sn como substituinte ao Ru, o comportamento observado é semelhante porém, a carga capacitiva torna-se maior, como mostra a figura 23.

Quando se elaborou o nanocatalisador trimetálico, com a presença de Ru e Sn, a carga capacitiva torna-se ainda maior, como mostra a figura 23.

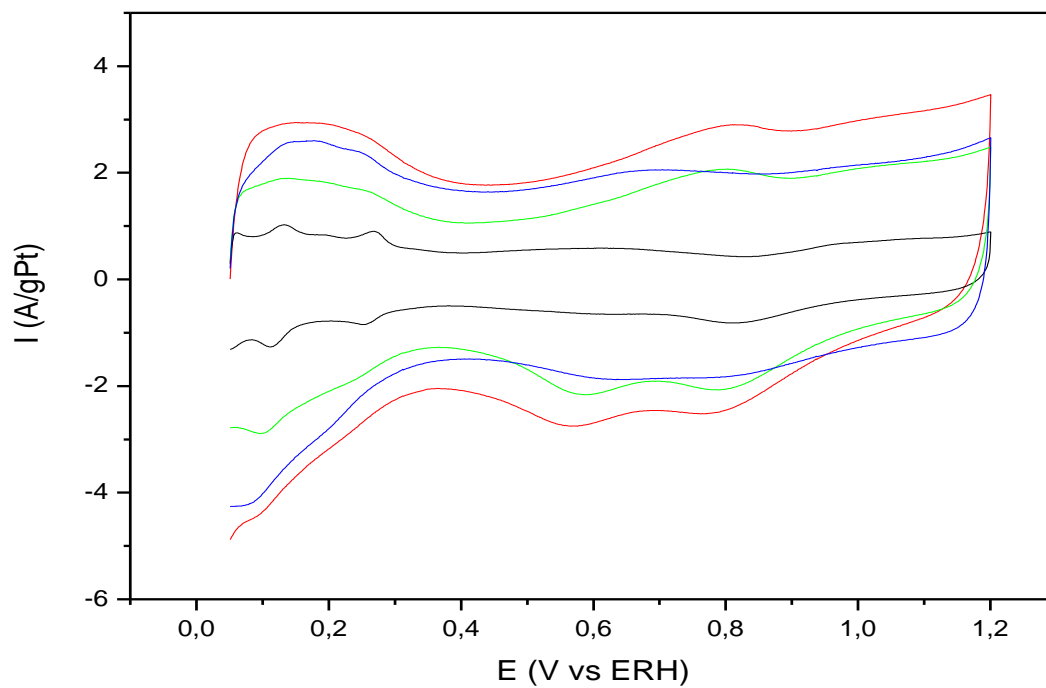


Figura 23: Voltamograma cíclico de nanocatalisadores (—) Pt/C, (—) Pt_{0,8}Ru_{0,2}/C, (—) Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C, (—) Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C em eletrólito suporte H₂SO₄

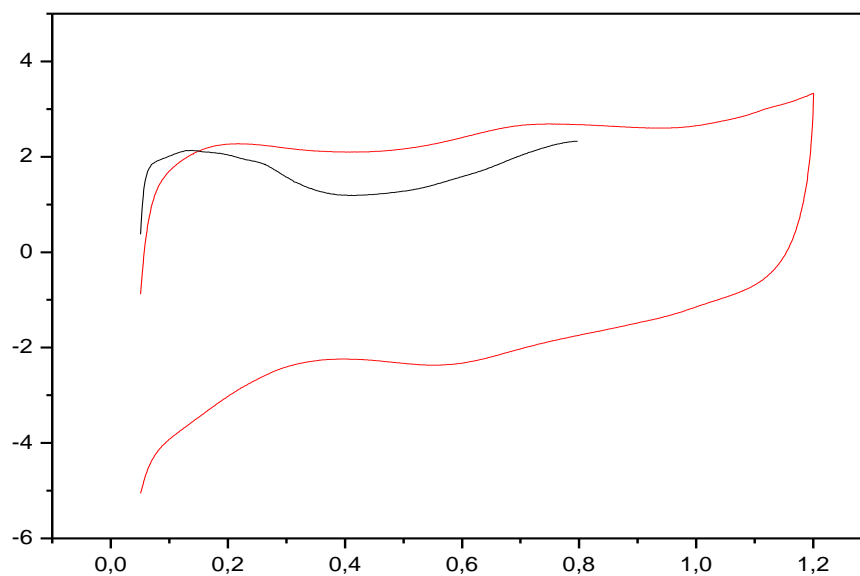


Figura 24: Voltamograma Cíclico de nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em função da temperatura de calcinação. (—) 325 °C, (—) 350 °C, (—) 400 °C. Eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Metal/C 40/60%, $A=0,2 \text{ cm}^2$, $v=10 \text{ mVs}^{-1}$.

A atmosfera de preparação dos nanocatalisadores também foi modificada, alterando-se de N_2 para uma mistura de $\text{Ar}:\text{H}_2$ em proporção 5:1. Para garantir total decomposição dos precursores orgânicos, a temperatura final para essa preparação tamb-34(m)T1f1 BT/(ão)-,[(-34paDis)-2alme

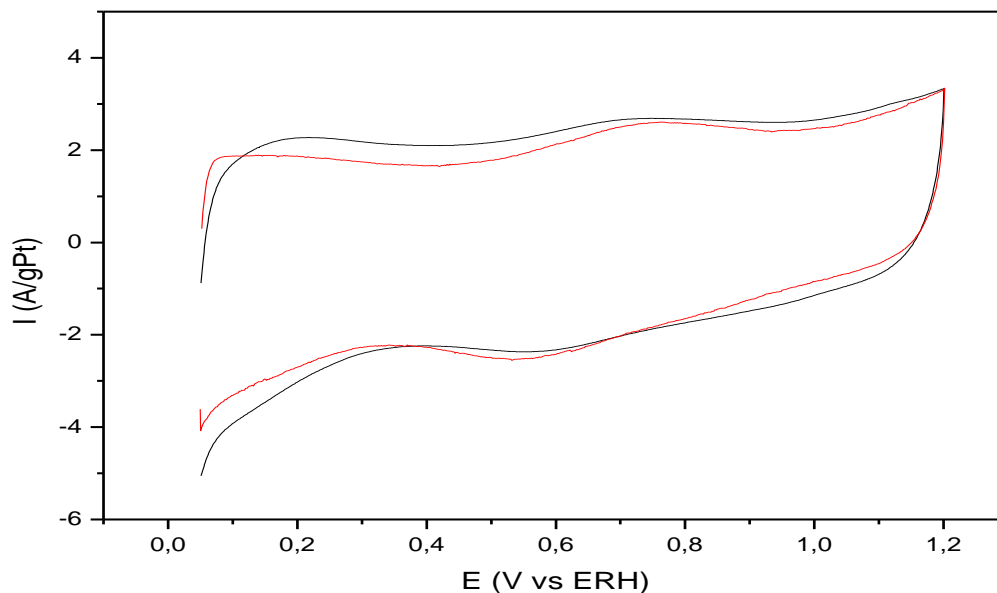


Figura 25: Voltamograma Cíclico de nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em função da atmosfera de calcinação. (—) $\text{H}_2:\text{Ar}$ 1:5 e (—) N_2 . Eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60%, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

4.2.4 Atividade electrocatalítica dos electrocatalisadores PtRuSn/C dispersos

O objetivo desta etapa de trabalho é avaliar a atividade electrocatalítica dos nanocatalisadores para a electrooxidação do etanol. Para comparar a atividade de diferentes materiais é necessário estimar a carga electroquimicamente ativa. Podem-se adotar várias aproximações para realizar esta comparação.

A carga anódica total (q^*) dos nanocatalisadores em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi avaliada compreendendo o intervalo de $0,05 \text{ -- } 1,0 \text{ V vs ERH}$. A carga q^* é uma medida relativa do número de sítios ativos dos nanocatalisadores. De acordo em Trasatti *et al.* [61],

quanto maior é a carga q^* , maior a área de sítios ativos disponíveis. Os resultados são mostrados na figura 26. De acordo com esses resultados, o nanocatalisador que possui a maior carga q^* é o $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ preparado à $400\text{ }^\circ\text{C}$ / N_2 .

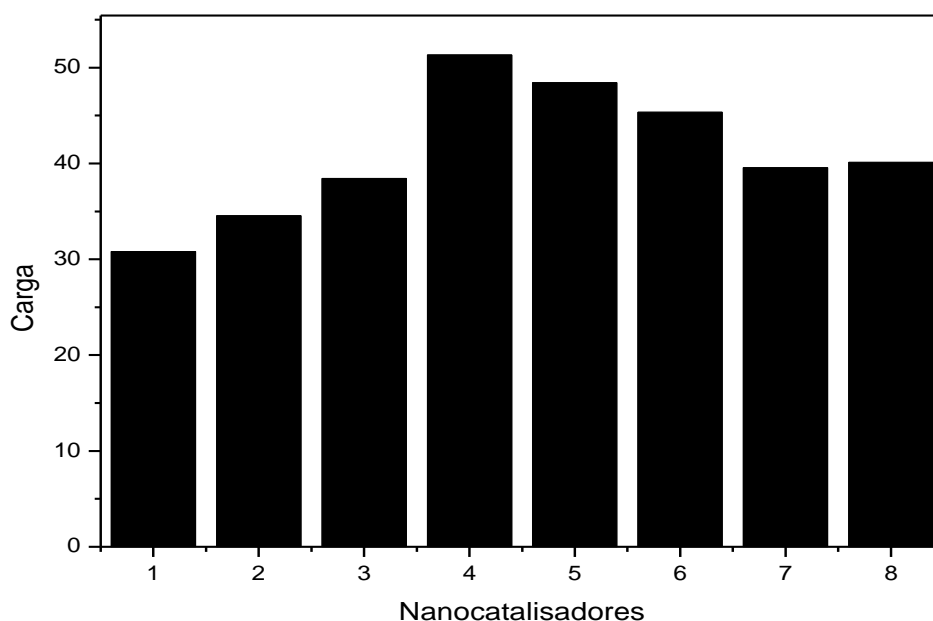


Figura 26: Carga anódica total (q^*) em função da composição dos nanocatalisadores. (1) Pt/C ; (2) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$; (3) $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$; (4) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em N_2 ; (5) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$; (6) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em H_2 ; (7) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à $325\text{ }^\circ\text{C}$; (8) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Uma outra maneira de estimar a área eletroquimicamente ativa de materiais a base de platina é determinar da carga de adsorção/dessorção de hidrogênio [62]. Os valores de carga de hidrogênio foram estimados entre $0,05 - 0,35\text{ V}$ vs ERH.

Assim, temos que o valor da carga de referência de adsorção de uma monocamada de H em uma superfície de Pt lisa é de $210\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$. Para calcular a área eletroquimicamente ativa de H foram usados os valores de cargas em μC corrigidas por g Pt^{-1} e dividida pela carga de uma

monocamada de H adsorvido sobre a Pt lisa pura ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$). Os resultados estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Área eletroquimicamente ativa estimada pela adsorção/dessorção de H_2 (0,05 – 0,35 V vs ERH)

ELETRODO (%Composição)	Carga de H_2 (m^2/gPt)
Pt/C	16
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	28
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	25
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	22
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	37

Outra aproximação é estimar a carga para oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido sobre a superfície do eletrodo [62,63].

Para exemplificar tal experimento, foram registrados VCs após a introdução de CO ao sistema e consequente adsorção do mesmo por Cronoamperometria em 0,2V vs ERH, como mostram as figuras 33-37. A oxidação da monocamada de CO é função do material utilizado, em Pt puro se inicia em altos sobrepotenciais ($E > 0,6 \text{ V vs ERH}$). A carga de CO foi determinada integrando a região de 0,3 a 0,8 V vs ERH.

A análise das figuras 27-31 mostra que a Pt pura, adsorve CO em potenciais mais positivos comparado aos nanocatalisadores plurimetálicos. À medida que são adicionados outros metais à mistura de nanocatalisadores, o pico de adsorção do CO desloca-se para valores menos

positivos. A tabela 9 mostra um resumo do início da oxidação do CO. A presença de um segundo e/ou terceiro metal facilita a oxidação de CO adsorvido. Experimento semelhante foi realizado por Beden *et al.* [64] e Leger *et al.* [65] que mostraram a presença de um pico intenso e definido, para a face (111) da Pt monocristalina. A Figura 27 mostra que o nanocatalisador de Pt suportado em carbono não apresenta pico fino e intenso. O fato de se observar pico largo e mal definido é função deste material ser policristalino, com a oxidação do CO ocorrendo nas diferentes faces da platina, além disso, deve-se levar em consideração a alta rugosidade do material e as diferentes acessibilidades [61].

Com a adição de metais (Ru e Sn), o pico de oxidação de CO apresenta-se mais largo. Na Pt pura a faixa de oxidação de CO encontra-se entre 0,7 e 0,98 V vs ERH, quando se tem outros metais na mistura, esse potencial começa em aproximadamente 0,4 V vs ERH e estende-se por uma grande faixa de potencial até valores próximos à 1,1 V vs ERH.

Tabela 9: Potenciais de início da oxidação de CO

Nanocatalisadores	Potenciais de início de oxidação de CO (V vs ERH)
Pt/C	0,68
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	0,36
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	0,39
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	0,32
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	0,39

Os valores de picos de corrente e picos de potencial estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Valores de corrente e potencial de pico

ELETRODO(%Comp.)	E_p (V) (1)	E_p (V) (2)	I_p (AgPt ⁻¹)	
			(1)	(2)
Pt/C	0,71	0,79	1,51	1,26
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	0,41	0,59	2,91	4,54
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	0,55	0,69	2,25	3,00
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	0,57	0,82	3,21	3,91
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	0,41	0,67	1,81	2,91

Esses resultados mostram que à medida que acrescentamos materiais novos ao nanocatalisador Pt/C, os valores de início de oxidação do CO tendem a valores menos positivos.

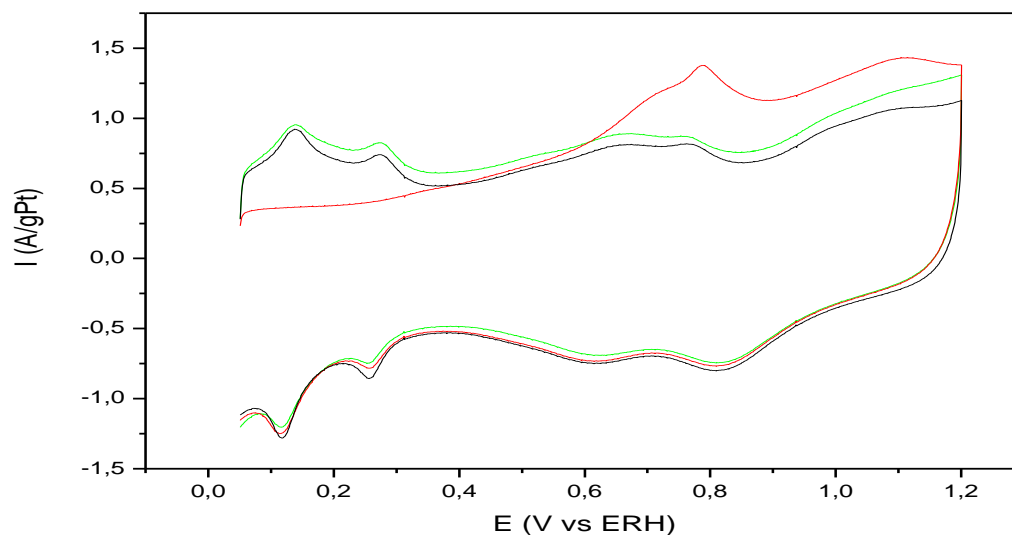


Figura 27: Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt/C. (—) primeiro ciclo, (—) segundo ciclo, (—) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹.

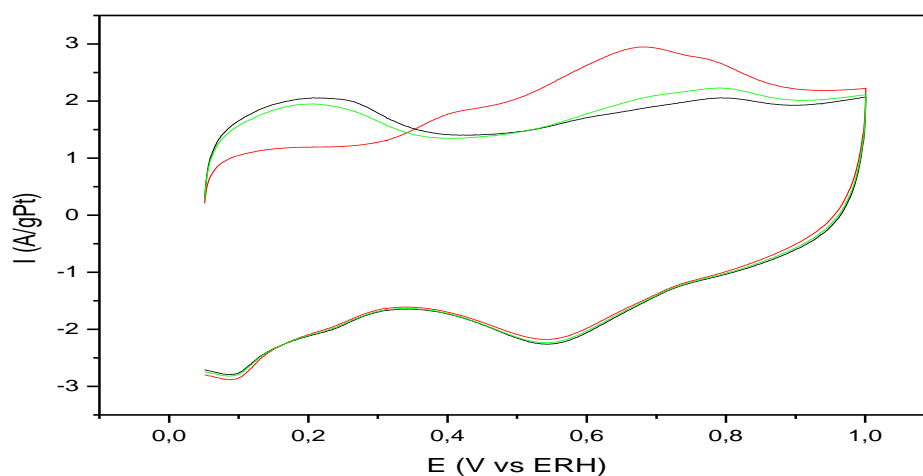


Figura 28: Voltamograma cíclico na presença de CO: $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$. (—) primeiro ciclo, (—) segundo ciclo, (—) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹.

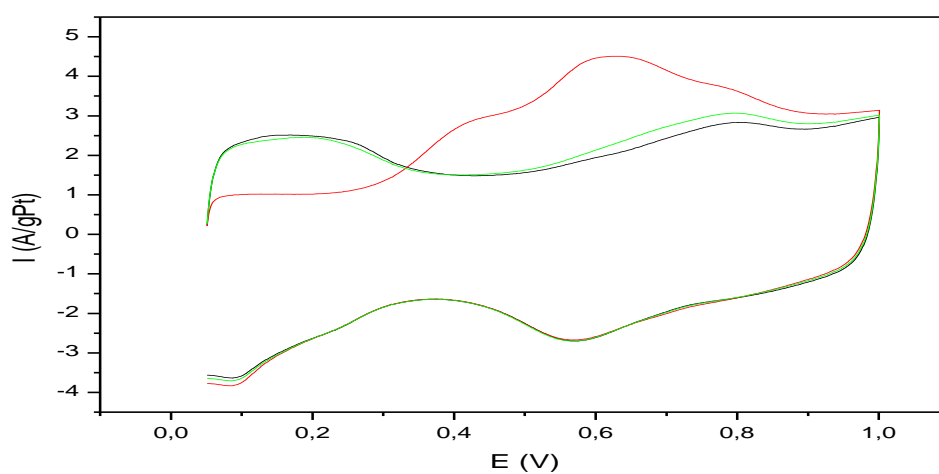


Figura 29: Voltamograma cíclico na presença de CO: $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$. (—) primeiro ciclo, (—) segundo ciclo, (—) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹.

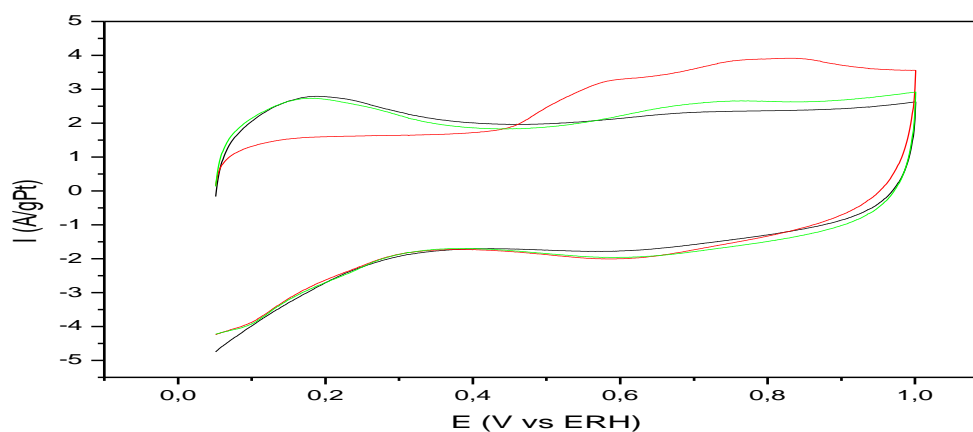


Figura 30: Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt_{0,9}Ru_{0,05}Sn_{0,05}/C. (—) primeiro ciclo, (—) segundo ciclo, (—) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹.

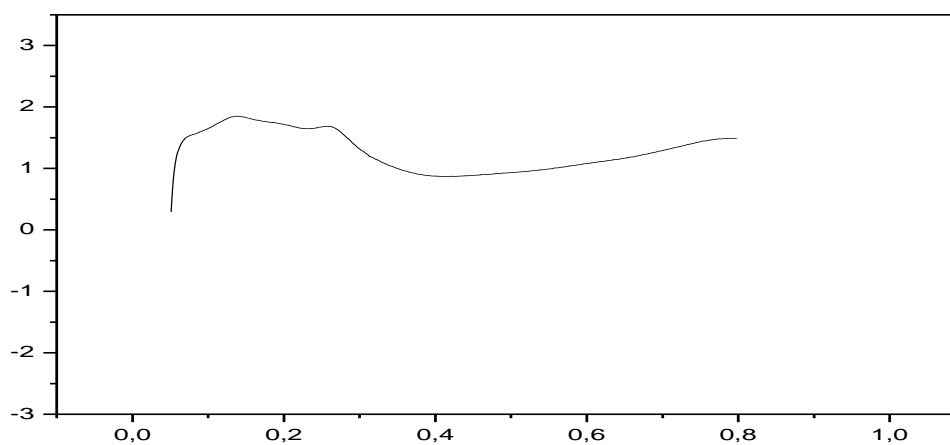


Figura 31: Voltamograma cíclico na presença de CO: Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C. (—) primeiro ciclo, (—) segundo ciclo, (—) eletrólito de suporte. Metal/C 40/60%, T cal. = 400 °C, A=0,2cm², v=10mVs⁻¹.

De acordo com esses resultados, utilizamos os valores de carga de oxidação do CO para calcular a área eletroquimicamente ativa para oxidação de CO (AEA_{CO}) desses nanocatalisadores.

Para isso foram usados os valores de cargas em μC corrigidas por g Pt^{-1} e dividida pela carga de uma monocamada de CO adsorvido sobre a Pt lisa pura ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$) [62]. Esses resultados estão apresentados na tabela 11. Fazendo-se uma comparação entre os nanocatalisadores, o de composição $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$ apresenta o maior número de sítios ativos para a oxidação de CO.

Tabela 11: Área eletroquimicamente ativa estimada pela oxidação de CO (0,35 – 0,80 V vs ERH)

ELETRODO (%Composição)	AEA_{CO}
Pt/C	25
$\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$	29
$\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$	26
$\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$	28
$\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$	40

*Resultado médio entre duas medidas de eletrodos.

Os valores de AEA_{H} e AEA_{CO} são similares indicando a validade do tratamento.

De acordo com os resultados apresentados, podemos fazer uma estimativa do fator de rugosidade para os diferentes nanocatalisadores, onde para o nanocatalisador Pt/C preparado termicamente observa-se um fator de rugosidade de 16 vezes maior em relação à Pt lisa para adsorção de H e chegando a 39 vezes para o nanocatalisador $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$ que foi o material com maior área eletroquimicamente ativa para a oxidação de CO e H_{ad} . Já os valores de carga anódica total (q^*) mostram que os nanocatalisadores trimetálicos apresentam maior área eletroquimicamente ativa. Os valores de q^* apresentam tanto os componentes faradáico (i_{H} , Pt_{OH} , etc) e capacitivo que estão contribuindo para essa diferença.

Fazendo-se um comparativo dos valores apresentados para o catalisador bimetálico Pt_{0,8}Sn_{0,2}/C preparado neste trabalho ($AEA_H = 37 \text{ m}^2\text{gPt}^{-1}$; $AEA_{CO} = 41 \text{ m}^2\text{gPt}^{-1}$) com os valores apresentados por Rousseau *et al.* [62] ($AEA_H = 39 \text{ m}^2\text{gPt}^{-1}$; $AEA_{CO} = 41 \text{ m}^2\text{gPt}^{-1}$) verifica-se que os resultados estão muito próximos. Este resultado é bastante animador visto que os nanocatalisadores preparados pela metodologia Pechini apresentam características similares aos preparados pelo método Bonnemann, porém apresentam vantagens frente à simplicidade e menor custo de preparação.

4.2.5 Caracterização eletroquímica dos nanocatalisadores na presença de etanol

Os voltamogramas cíclicos na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, como mostrado nas figuras 31-33, foram obtidos em um intervalo de potencial 0,05 a 1,2 V vs ERH. De acordo com esses voltamogramas o potencial de início da oxidação do etanol é função da composição dos nanocatalisadores.

A figura 32 representa o voltamograma cíclico para o nanocatalisador de Pt pura em presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Podemos observar o início da eletrooxidação do etanol em 0,55 V vs ERH. O primeiro pico está relacionado com a eletrooxidação de etanol até CO₂, o segundo pico relaciona-se com a oxidação de etanol a substâncias menos oxidadas, tais como o acetaldeído, ácido acético. Já o terceiro e quarto picos relacionam-se à oxidação da molécula de etanol na superfície da Pt re-ativada, que ocorre durante a varredura no sentido negativo de potencial. Visto que o óxido de Pt é reduzido e este processo reativa a superfície do metal resultando em um pico anódico que indica a reação de re-oxidação de etanol. O processo é chamado de reativação da superfície ou corrente de re-adsorção e ocorre com a maioria das

espécies orgânicas em eletrodos do grupo da Pt, onde há uma forte interação entre a molécula orgânica e o sítio ativo [66].

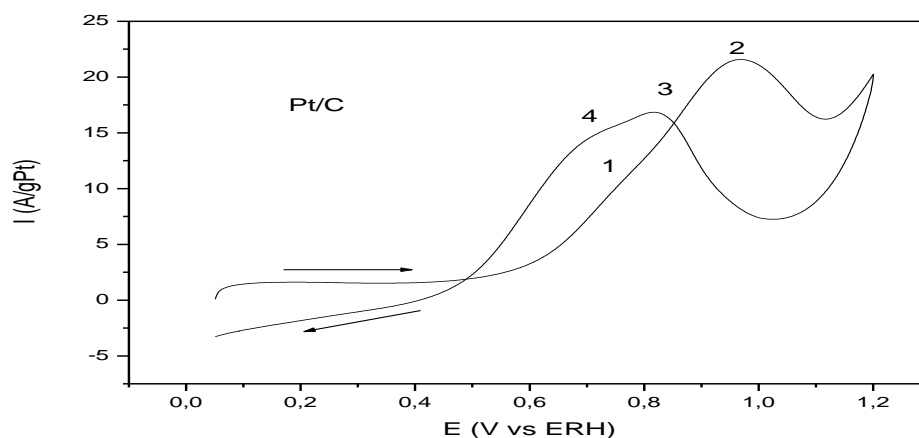


Figura 32: Voltamograma cíclico do nanocatalisador Pt/C na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60%, T cal. = $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Na figura 33 são apresentados os comparativos entre o nanocatalisador de Pt/C e os nanocatalisadores bimetálicos. Quando é adicionado o Ru como substituinte, o potencial de início da eletrooxidação de etanol é deslocado muito pouco para valores menos positivos em relação ao valor da Pt/C ($0,55 \text{ V vs ERH}$). Os picos anódicos (oxidação e reativação) apresentam-se deslocando também para valores menores. Com a inserção do Sn no lugar do Ru, o valor do potencial de início de eletrooxidação do etanol desloca-se sensivelmente para valores bem menores em relação àqueles observados para a Pt ou PtRu/C. Nesse caso aproximadamente $0,25 \text{ V vs ERH}$ de ativação é observado, e os picos anódicos da oxidação do etanol também se deslocam para valores menores.

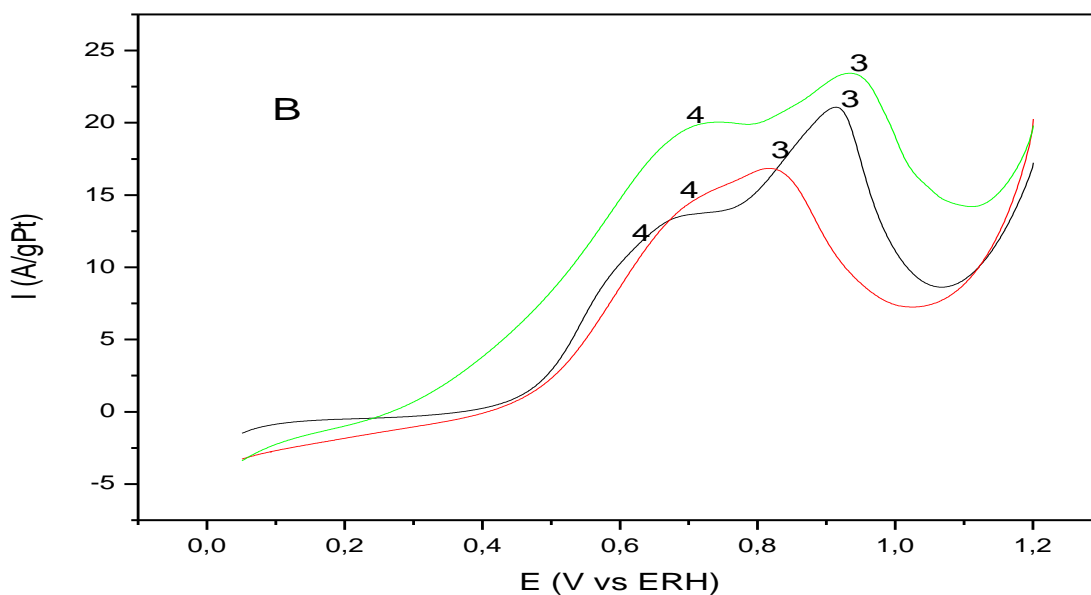
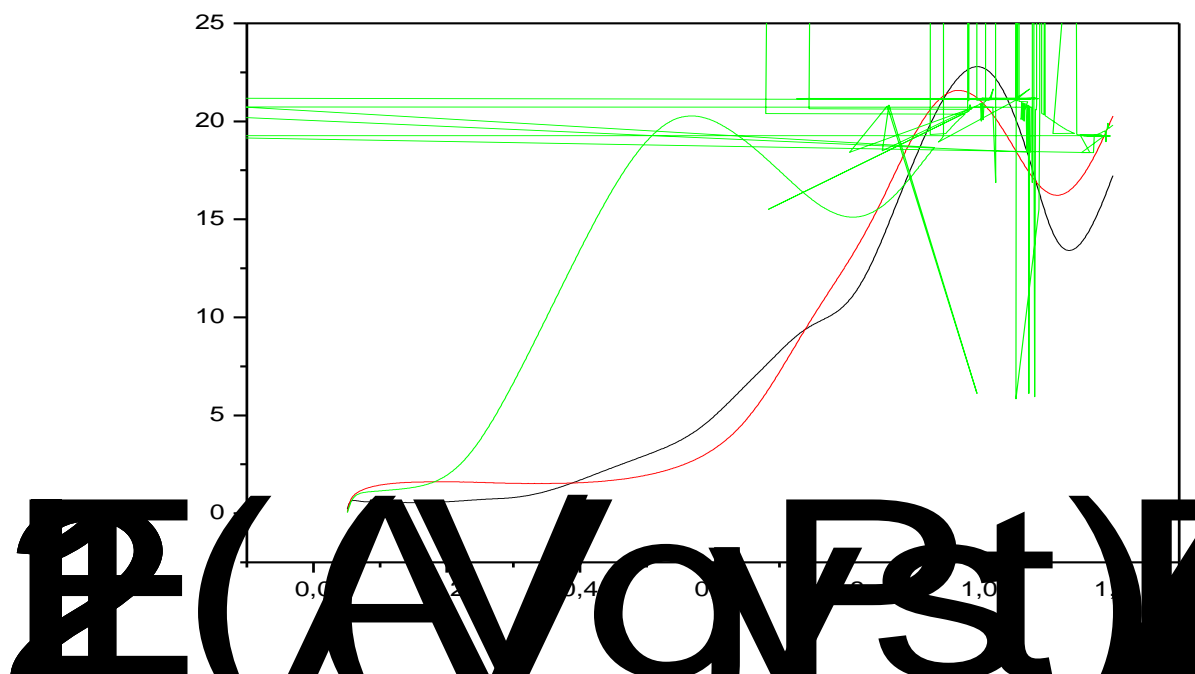


Figura 33: Voltamograma cíclico dos nanocatalisadores (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$, (—) Pt/C . Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60%, $T_{\text{cal.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

A figura 34 mostra um comparativo entre o nanocatalisador Pt/C com os nanocatalisadores trimetálicos. Com a inserção dos dois metais (Ru e Sn) ao nanocatalisador de Pt pura, observou-se também uma sensível diminuição no potencial de início da eletrooxidação de etanol, diminuindo aproximadamente 0,2 V. Os picos anódicos também sofreram deslocamento para valores menores. De acordo com esses resultados, mesmo acrescentando-se mais Pt ao nanocatalisador, passando de 80 % para 90 %, a atividade continua praticamente a mesma em ambos os nanocatalisadores.

O deslocamento do potencial de oxidação de moléculas orgânicas é relatado por diversos autores. Dentre eles Vigier *et al.* [67] mostraram resultados semelhante(os)-926a5(ao)-120(nano4(osat)-3(

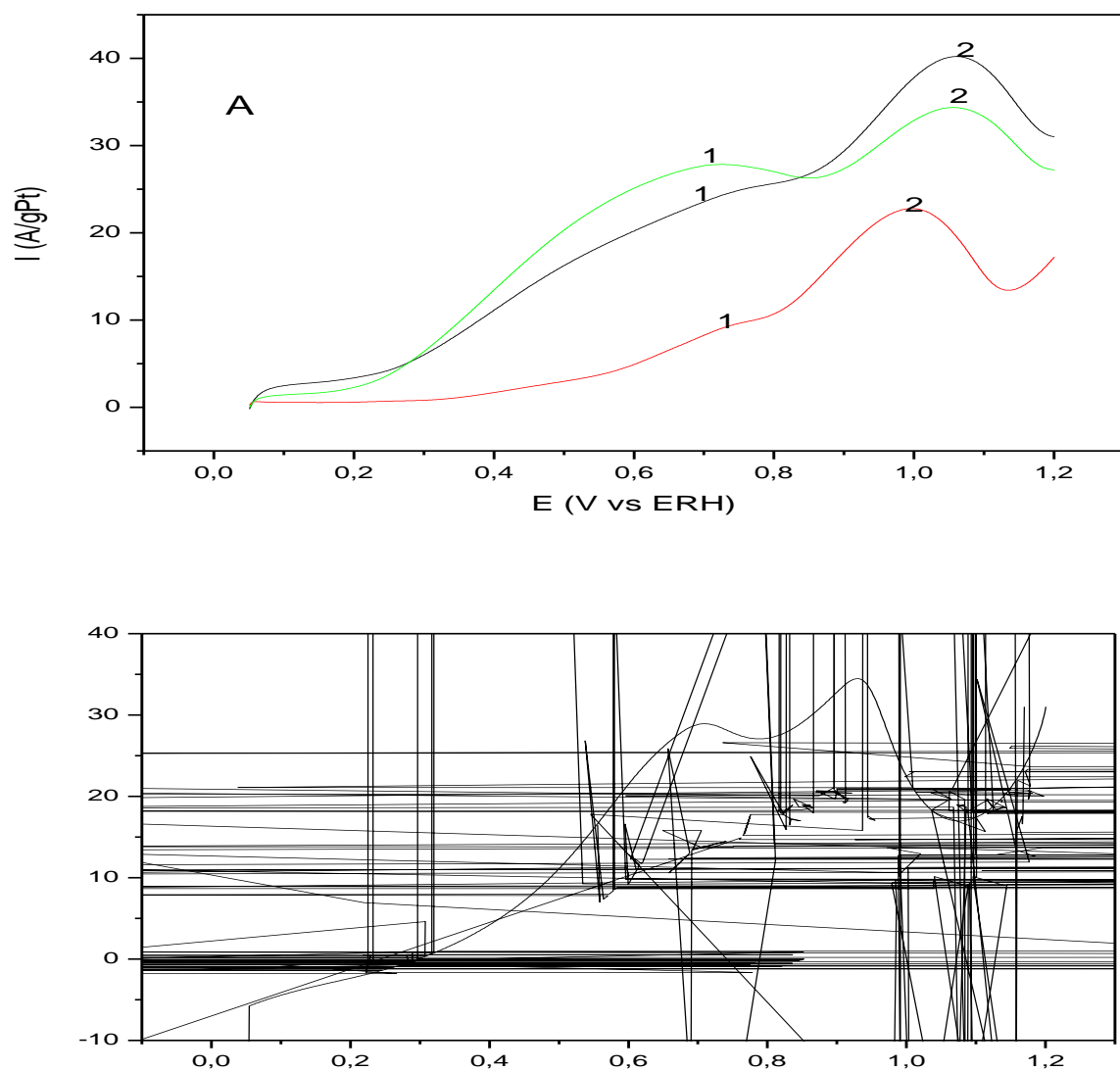


Figura 34: Voltamograma cíclico de catalisadores (—) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$, (—) Pt/C . Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Metal/C 40/60%, $T_{\text{cal.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Tomando-se a proporção $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ como fixa, a figura 35 mostra os resultados da alteração temperatura de calcinação dos nanocatalisadores ($\Delta T = 325 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$) em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Foi estudada essa variação de temperatura para verificar uma possível melhora nos

nanocatalisadores preparados em temperatura fixa. Os resultados mostram que a diminuição da temperatura não melhora o valor do potencial de início de eletrooxidação do etanol ficando em aproximadamente 0,4V vs ERH. Podemos observar também uma carga menor dos nanocatalisadores preparados em temperatura mais baixa em relação àquele feito em 400 °C. Embora as cargas capacitivas na ausência de etanol sejam da mesma ordem de grandeza em função da temperatura de preparação no nanocatalisador, verifica-se na presença de etanol que esta diferença é bem acentuada.

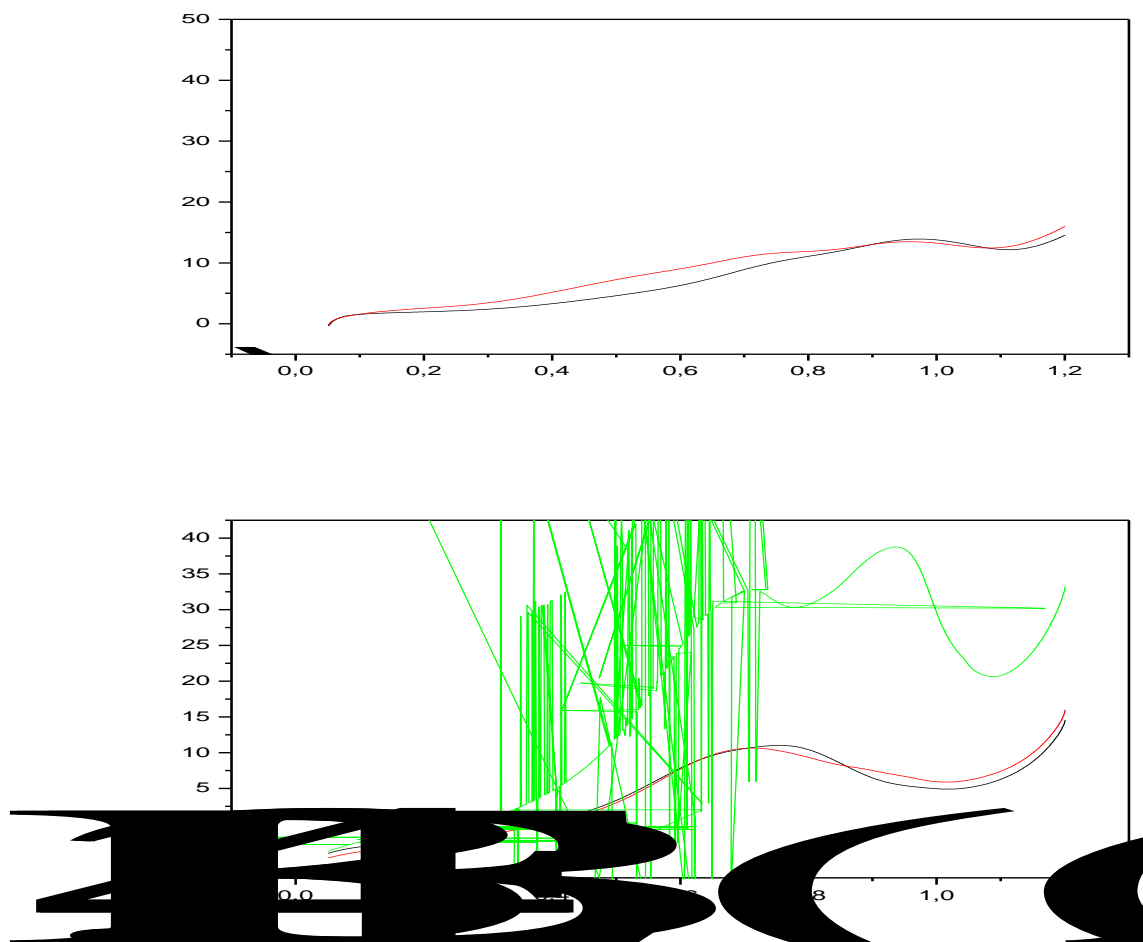


Figura 35: Voltamograma cíclico dos nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (—) 400° C, (—) 350 °C e (—) 325 °C. Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica. Metal/C 40/60%, $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

A figura 36 mostra o comparativo dos voltamogramas cíclicos na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ entre os nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ preparados em atmosfera de N_2 e H_2 . Mesmo as correntes capacitivas sendo similares, a carga para a eletrooxidação de etanol apresenta grande disparidade.

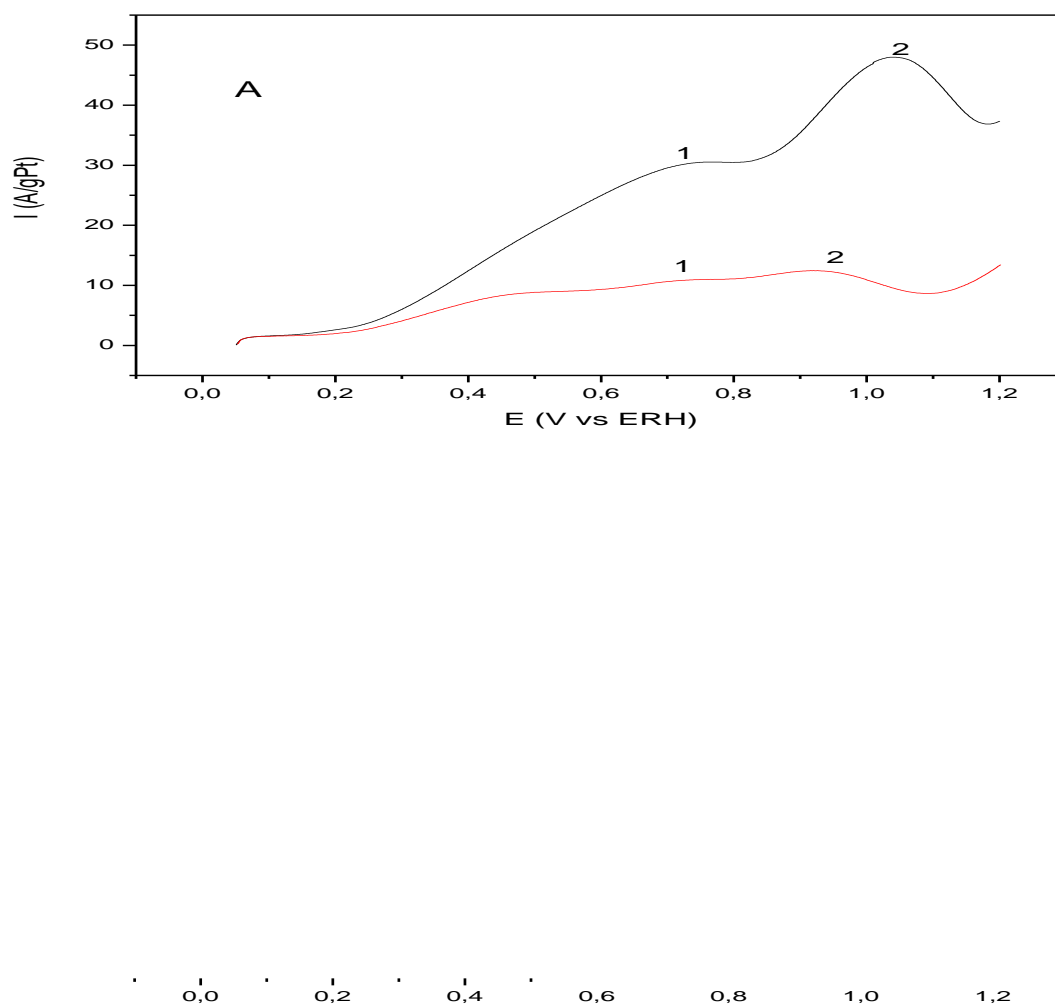


Figura 36: Voltamograma cíclico dos nanocatalisadores $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (—) N_2 à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e (—) H_2 à $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Parte (A) Varredura Anódica; Parte (B) Varredura Catódica. Metal/C 40/60%, $A=0,2\text{cm}^2$; $v=10\text{mVs}^{-1}$.

4.2.6 Cronoamperometria

Foram realizados experimentos de oxidação de etanol utilizando a técnica de cronoamperometria com o objetivo de se verificar a estabilidade e atividade dos nanocatalisadores para a eletrooxidação de etanol.

Para esses experimentos foi utilizado etanol em concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e um potencial fixo em $0,4 \text{ V vs ERH}$, durante 30 min. A figura 37 mostra os resultados representativos obtidos.

Durante os primeiros minutos há um decréscimo abrupto da densidade de corrente seguida de uma queda lenta da corrente por um longo período de tempo. Primeiramente os sítios ativos estão livres para a adsorção das moléculas de etanol (taxa de velocidade cinética rápida) e depois, a adsorção de uma nova molécula de etanol é função da liberação do sítio ativo pela oxidação do etanol ou espécies intermediárias, tais como CO , CH_x , CH_3CHO e CH_3COOH , formados durante os primeiros minutos (passo determinante da velocidade), os quais são responsáveis pelo envenenamento dos sítios catalíticos. Como pode ser observado, um estado constante de queda de corrente não pode ser alcançado porque tem a instabilidade da superfície das nanopartículas, como recristalização das partículas, aglomeração durante a operação. Conseqüentemente esses processos diminuem o número de sítios ativos na superfície [68].

O nanocatalisador de Pt/C envenena-se abruptamente e perde toda a sua atividade, tendendo a zero a sua densidade de corrente, possuindo assim apenas corrente capacitiva. Já o nanocatalisador trimetálico $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ que teve a maior corrente no início e manteve uma taxa de decaimento menor durante o experimento, apresenta uma corrente faradaica a qual foi atribuída à eletrooxidação do etanol e/ou espécies intermediárias.

Fazendo-se a comparação desses resultados com a literatura, Simões *et al.* [47] apresentaram resultados similares com nanocatalisadores bimetálicos (Pt/Sn). Ribeiro *et al.* [68], também

apresentaram resultados semelhantes para nanocatalisadores bi e trimetálicos, tendo como metais substituintes o Sn e o W.

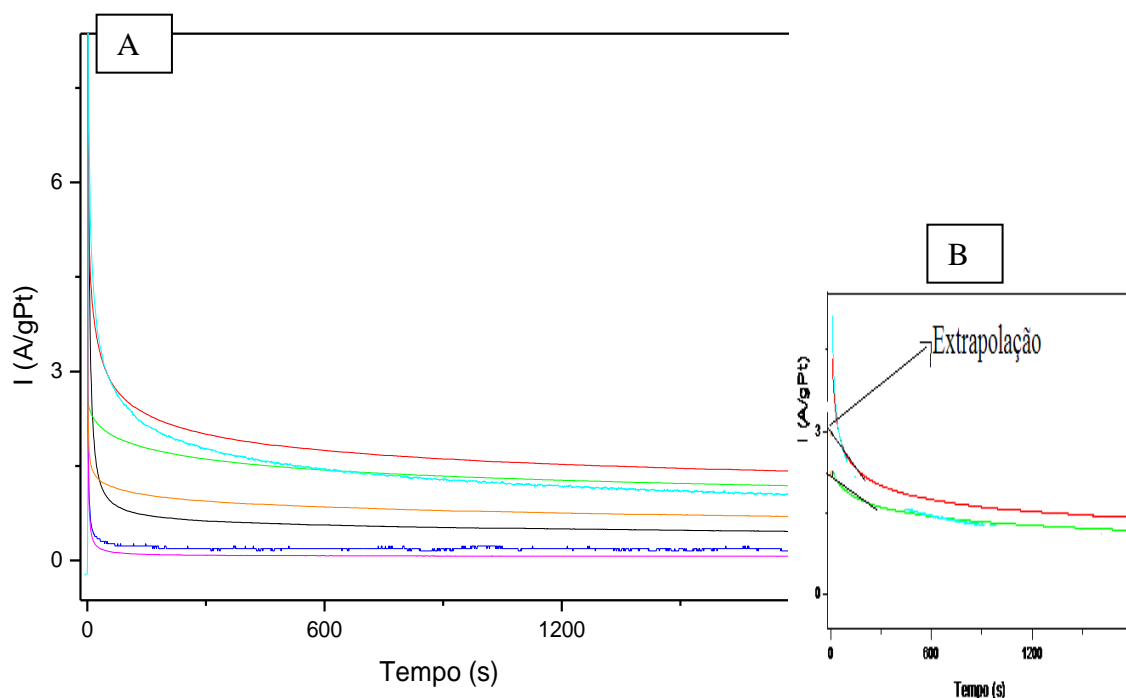


Figura 37: Parte)A): Cronoamperograma em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, onde (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à 400°C , (—) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em H_2 , (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à 350°C , (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$, (—) Pt/C . Parte (B): Extrapolação para cálculos de Atividades. $A=0,2\text{cm}^2$ $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Os resultados de cronoameperometria foram utilizados para calcular a atividade em massa e atividade específica dos nanocatalisadores para longos tempos de ativação (30 minutos). Para tal, extrapola-se a parte linear da curva $i \times t$ para o valor de corrente no tempo zero ($I_0 = (di/dt)_{t>500s}$, ver figura 37 B) [69].

A atividade em massa foi definida como o valor de I_0 normalizado pela massa de Pt empregada em cada catalisador (variável entre 0,00064 e 0,0008 g). A atividade específica é a

corrente normalizada pela área geométrica do eletrodo do eletrodo ($0,2 \text{ cm}^2$). Os resultados encontram-se na tabela 12.

Tabela 12: Valores de I_0 , atividade em massa e atividade específica para nanocatalisadores PtRuSn/C. Quando não especificados os nanocatalisadores foram preparados termicamente ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) em atmosfera de N_2

Composição Nominal (Metal/Carbono 40/60%)	I_0 (mA)	Atividade em massa (A/gPt)	Atividade específica (mA/cm^2)
Pt/C	0,16	0,20	0,80
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	0,42	0,65	2,08
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	0,93	1,45	4,64
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	1,86	2,90	9,28
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	1,80	2,50	9,00
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C em H_2	1,41	2,20	7,04
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C à $350 \text{ }^\circ\text{C}$	0,80	1,25	4,00

A análise da tabela 12 mostra que o nanocatalisador trimetálico Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C preparado em atmosfera de N_2 e uma temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ possui as maiores atividades tanto específica quanto em massa.

4.2.7 Eletrólises

Para investigar a atividade eletrocatalítica dos nanocatalisadores para a eletrooxidação do etanol, foram realizados experimentos de eletrólise por um período de três horas a um potencial constante de $0,4 \text{ V}$ vs ERH. Foram retiradas alíquotas para análise do consumo de etanol e dos produtos de oxidação, realizado por meio de CLAE antes do seu início e após as três horas de eletrólise. Antes das eletrólises foram realizados experimentos de voltametria cíclica em meio de

0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e com etanol na concentração utilizada nas eletrólises, a fim de verificar a reprodutibilidade dos nanocatalisadores em relação aos utilizados na cronoamperometria e VCs.

Na figura 38 é mostrada a curva $i \times t$ durante a eletrólise.

Foram realizados um conjunto de eletrólises na presença de etanol 1,0 mol L⁻¹. Observou-se um balanço de massa de aproximadamente 80 %. A tabela 13 apresenta esses resultados com os devidos produtos obtidos, tais como CO₂, acetaldeído e ácido acético. Resultados recentes da literatura como Ribeiro *et al.* [48] e Simões *et al.* [47] apresentaram como produtos finais das eletrólises, empregando nanocatalisadores bi e trimetálicos, os mesmos produtos aqui encontrados.

Tabela 13: Rendimento produtos da eletrólise de etanol. [Etanol]_{inicial} = 1,0 mol L⁻¹

Composição do electrocatalisador	Ac. Acético	Acetaldeído	CO ₂	Balanço de Massa
	%	%	%	%
Pt/C	3,58	60,10	1,01	66,60
Pt _{0,3} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	5,58	75,70	2,22	81,82
à 400° C				
Pt _{0,9} Ru _{0,05} Sn _{0,05} /C	4,67	74,91	2,02	81,73
Pt _{0,8} Ru _{0,2} /C	3,78	71,00	1,10	76,58
Pt _{0,8} Sn _{0,2} /C	3,65	70,14	1,21	76,01
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1} /C	3,66	70,27	1,23	76,05
em H ₂				

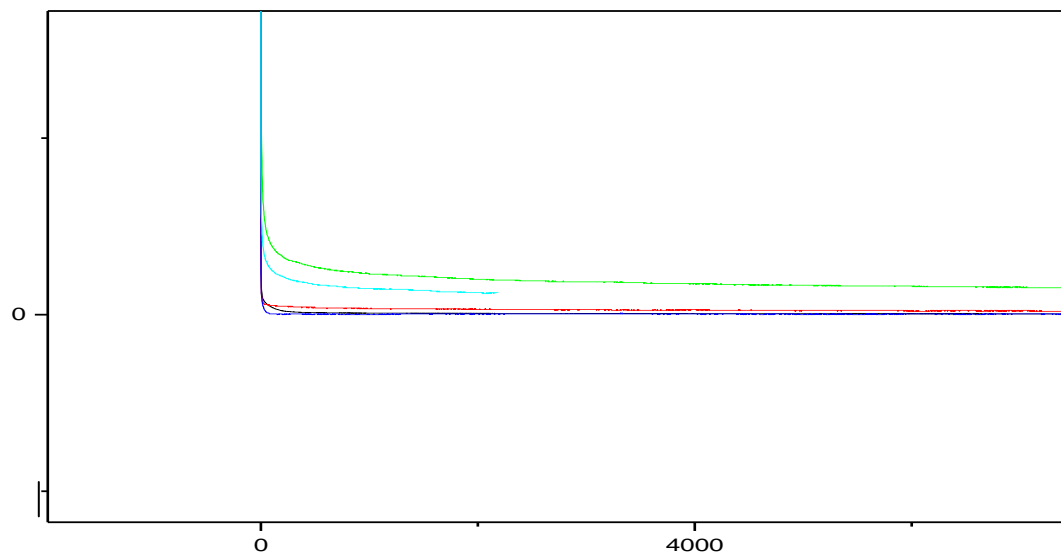


Figura 38: Eletrólise em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, onde (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}/\text{C}$ em H_2 , (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}/\text{C}$, (—) Pt_{100}/C . $A=0,2\text{cm}^2$, $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Simões *et al.* [47] sugeriram um mecanismo bifuncional para a eletrooxidação em nanocatalisador bimetálico PtSn/C , que pode ser empregado aqui nesse trabalho. O mecanismo é descrito a seguir:

d -se assumir que o etanol se adsorve na superfície da Pt pela dissociação do $\alpha\text{-C-H}$, levando a formação de acetaldeído, de acordo com os passos 1 e 2, o qual deve desorver-se e ir para a solução. Desta maneira, esta seria a etapa reacional mais simples e que levaria ao consumo de 2 e^- .

O acetaldeído pode ser readsorvido de acordo com o passo 3 e o intermediário adsorvido formado pode interagir com o OH adsorvido e gerar ácido acético como indicado no passo 4 (transferência 4 e^- / molécula de etanol). Essas observações estão de acordo com o resultado de

eletrólise, na qual o ácido acético é encontrado em concentrações moderadas. No passo 4 ocorre a oxidação do acetaldeído que pode ser considerado como um mecanismo bifuncional e é prejudicial para o processo total pois à formação do ácido acético evita a oxidação total do etanol a CO₂.

O ácido acético pode ser formado também através das etapas 5 e 6 mas é aparentemente menos provável. Os resultados de FTIR mostram que o CO é produzido em baixos potenciais e pode-se considerar que sua formação ocorre com a dissociação da ligação do C-C de espécies adsorvidas [70]. A presença de CO adsorvido pode ser explicada por duas seqüências distintas, no passo 7 e 8 ou nos passos 9 e 10. A primeira hipótese implica que o etanol precisa ser adsorvido com a ruptura da ligação C-H em ambos os átomos de carbono e com o subsequente passo da quebra da ligação C-C. A segunda hipótese implica na ruptura da ligação C-H do intermediário formado depois da adsorção do acetaldeído formado. Independente das etapas envolvidas na formação do CO, as espécies CO_{ads} podem reagir com OH adsorvido para formar CO₂ através de um mecanismo bifuncional [47].

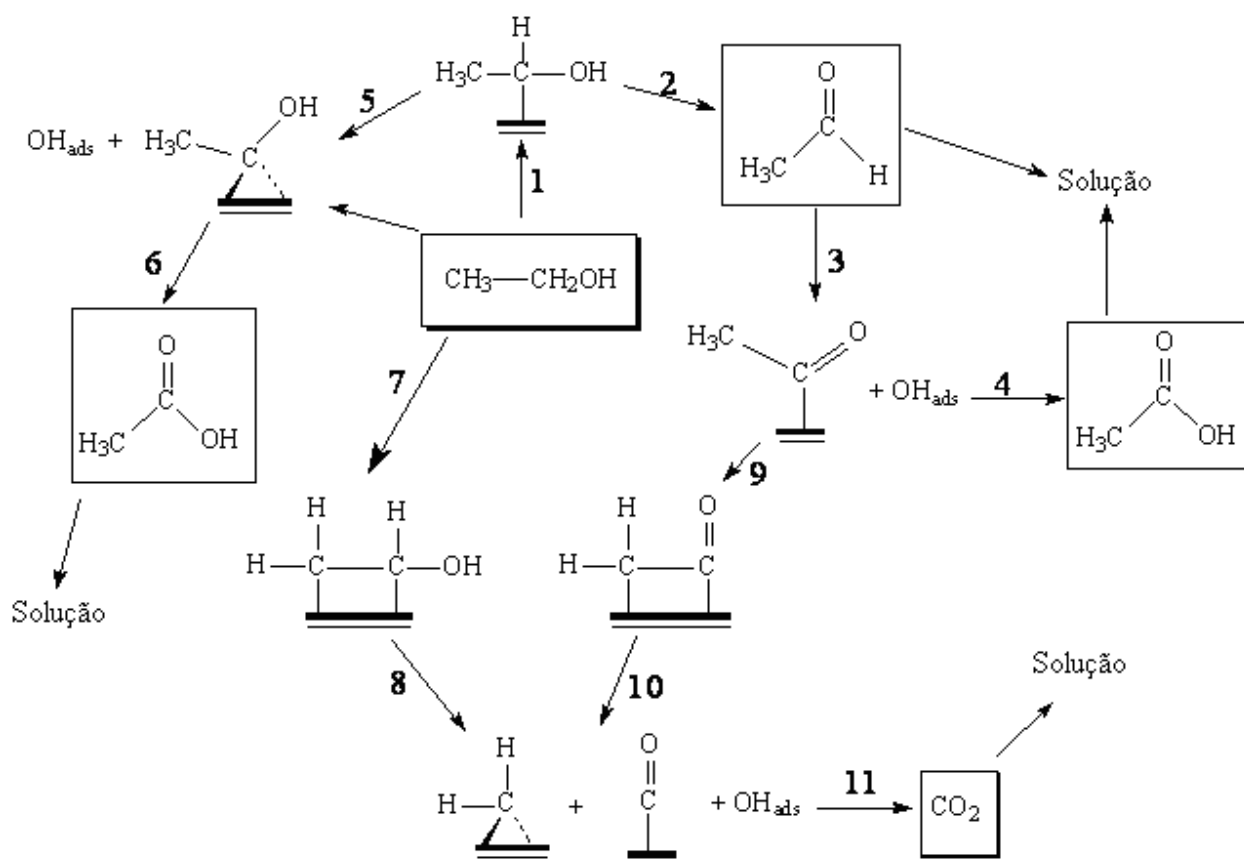


Figura 39: Esquema do mecanismo geral para a reação de eletrooxidação de etanol sobre eletrodos de PtRuSn/C [47].

Capítulo V

Conclusões

O método de preparação Pechini utilizado na preparação dos nanocatalisadores de PtRuSn/C se mostrou bastante eficiente, permitindo a obtenção de nanocatalisadores na forma de pós com tamanhos de partículas da ordem de nanômetros, com boa estabilidade eletroquímica. Pela análise de MET, os nanocatalisadores apresentaram tamanho médio de partícula da ordem de 5 nm e as análises de EDX indicaram que a composição experimental está de acordo com a composição nominal do catalisador, o que prova o controle estequiométrico do método. Nos experimentos de difração de raios X verificou-se que há a formação de Pt₃Sn nos nanocatalisadores que continham Sn e Ru metálico naqueles que continham rutênio em maior proporção, como nos bimetálicos. A Pt metálica foi o material predominante em todas as amostras.

Podemos citar que as reprodutibilidades dos resultados se mostraram extremamente satisfatória, pois nanocatalisadores construídos em dias diferentes, do mesmo material, apresentaram resultados de eletrooxidação muito parecidos, indicando um bom rendimento do material.

Quando feita a voltametria cíclica, os potenciais de início de oxidação do etanol passaram de aproximadamente 0,55 V vs ERH quando o nanocatalisador continha apenas Pt pura, para potenciais próximos a 0,2 V vs ERH quando adicionado os metais Ru e Sn, ou seja, houve uma sensível baixa nesse potencial de eletrooxidação do etanol. Sendo assim, a introdução desses metais à composição dos nanocatalisadores foi muito benéfica para o seu propósito de eletrooxidar o etanol.

As análises feitas com o método de adsorção/dessorção de CO demonstraram que a Pt pura começa a adsorver CO em potenciais altos, perto de 0,8 V vs ERH, enquanto que quando adicionamos os materiais extras (Ru e Sn), esses potenciais baixam sensivelmente até valores da ordem de 0,4 V vs ERH. Quanto às cargas eletroquimicamente ativa para adsorção de H, a Pt modificada com Sn apresentou maior carga por área disponível. E para a carga anódica total, o nanocatalisador trimetálico Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1}/C preparado em atmosfera de N₂ e temperatura de calcinação de 400 °C obteve a o melhor resultado.

Depois de efetuada a eletrólise do etanol, os produtos encontrados foram acetaldeído, ácido acético e CO₂. Sendo o acetaldeído o produto predominante, fato que dificulta a obtenção de altas densidades de corrente, pois na eletrooxidação do etanol, o produto acetaldeído libera somente 2 e⁻, conforme dito anteriormente caso a eletrooxidação do etanol fosse direto para o CO₂, liberaria 12 e⁻, gerando assim muito mais energia na célula combustível.

O método de preparação Pechini utilizado na preparação dos nanocatalisadores formou materiais que podem ser utilizados em sistemas como células a combustível. Mas para uma melhor eficiência em célula, é necessário efetuar algumas melhorias, tais como a formação de partículas de metais mais dispersas sobre a superfície do suporte de carbono, a fim de promover a quebra da ligação C-C do etanol na reação de eletrooxidação.

Capítulo VI

Referências

- [1] **Kawatsu S.**, Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles, *J. Power Sources* 71 (1998) 150.
- [2] Site da internet http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_Cell acesso em 26/06/2007.
- [3] **Minteer S.**, Alcoholic Fuels, Saint Louis University Missouri, 2006.
- **Surface Electrochemistry: A molecular level approach**, Plenum Press, New York, 1993.
- [5] **Steele C. H. B., Heinzl A.**, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414 (2001) 345.
- [6] **Wendt H., Linardi M., Aricó E. M.**, Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, *Quím. Nova* 25 (2002) 470.
- [7] **Ticianelli E., Gonzalez E. R.**, Célula combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade, *Quím. Nova* 12 (1989) 268.
- [8] **Kordesh K., Simader G.**, Fuel Cells and their applications, Ed. VCH: Weinheim, Alemanha (196) 375.
- [9] **Went H., Götz M., Linardi M.**, Tecnologia de célula a combustível, *Quím. Nova* 23 (2000) 538.
- [10] Site da internet <http://www.mercedes-benz.com> acesso em 25/08/2007.
- [11] Site da internet <http://www.sony.com> acesso em 25/08/2007.
- [12] **Lamy C.**, Waste gas treatment for resource recovery, IWA Publishing, cap. 19
- [13] **EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation**, Fuel Cell Handbook, (Fifth Edition), Outubro de 2000.
- [14] **Zhou W., Zhou Z., Song S., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q.**, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *App. Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273.
- [15] **Jiang L., Zhou Z., Li W., Zhou W., Song S., Li H., Sun G., Xin Q.**, Effects of Treatment in Different Atmosphere on Pt₃Sn/C Electrocatalysts for Ethanol Electro-oxidation, *Energy & Fuel* 18 (2004) 866.
- [16] **Ren X., Wilson M. S., Gottesfeld S.**, High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 12.

- [17] **Ianniello R., Schmidt V. M., Rodríguez J. L., Pastor E.**, Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 167.
- [18] **Willsau J., Heitbaum J.**, Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling, *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 27.
- [19] **Xia X. H., Liess H.-D., Iwasita T.**, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 233.
- [20] **Gao P., Chang S.-C., Zhou Z., Weaver M. J.**, Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time ftir spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 272 (1989) 161.
- [21] **Schmidt V. M., Ianniello R., Pastor E., Gonzalez S. R.**, Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17901.
- [22] **Xia X. H., Liess H.-D., Iwasita T.**, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 233.
- [23] **Leung L. W. H., Weaver M. J.**, Adsorption and Electrooxidation of Some Simple Organic-Molecules on Rhodium(111) as Probed by Real-Time Ftir Spectroscopy - Comparisons with Platinum(111), *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7218.
- [24] **Gao P., Chang S.-C., Zhou Z., Weaver M. J.**, Electrooxidation Pathways of Simple Alcohols at Platinum in Pure Nonaqueous and Concentrated Aqueous Environments as Studied by Real-Time Ftir Spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 272 (1989) 161.
- [25] **Leung L. W. H., Wieckowski A., Weaver M. J.**, In situ Infrared-Spectroscopy of Well-Defined Single-Crystal Electrodes - Adsorption and Electrooxidation of Co on Pt(111). *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6985.
- [26] **Schmidt V. M., Ianniello R., Pastor E., González S.**, Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: Oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17901.
- [27] **Gootzen J. F. E., Visscher W., vanVeen J. A. R.**, Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry, *Langmuir* 12 (1996) 5076.
- [28] **Camara G. A., de Lima R. B, Iwasita T.**, Catalysis of ethanol electro oxidation by PtRu: the influence of catalyst composition, *Electroch. Communic.* 6 (2004) 812.
- [29] **Camara G.A., Iwasita T.**, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 315.

- [30] Motheo A. J., Gonzalez E. R., Tremiliosi-Filho G., Olivi P., Andrade A. R., Kokoh B., Léger J.-M., Belgsir E. M., Lamy C., The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. *J. Brazilian Chem. Soc.* 11 (2000) 16.
- [31] Forti J. C., Olivi P., Andrade A. R., Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ electrode - The role of experimental parameters in the selectivity of the products. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 222.
- [32] Andrade A. R., Donate P. M., Alves P. P. D., Fidellis C. H. V., Boodts J. F. C., Ethanol electro-oxidation in ruthenium-oxide-coated titanium electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3839.
- [33] Fujiwara N., Friedrich K. A., Stimming U., Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 120.
- [34] Camara G. A., de Lima R. B., Iwasita T., Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst compo, *Electroch. Communic.* 6 (2004) 812.
- [35] de Souza J. P. I., Queiroz S. L., Bergamaski K, Gonzalez E. R., Nart F. C., Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9825.
- [36] Wang H., Jusys Z., Behm R. J., Ethanol electro- oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study, *J. Power Sources*, 154 (2006) 351.
- [37] Jiang L. H., Sun G. Q., Sun S., Liu J., Tang S., Li H., Zhou B., Xin Q., Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5384.
- [38] Jiang L., Sun G., Zhou Z., Zhou W., Xin Q., Preparation and characterization of PtSn/C anode electroCID TJE BT1 0 0 1 4(r et2)-3fferenr-2(1)-4

- [43] Zhou W. J., Song W. Z., Jiang Z. H., Sun L. H., Xin G. Q., Pouliantis Q., Kontou K., Tsiakaras P., Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 131 (2004) 217.
- [44] Zhaolin L., Ling X. Y., Su X., Lee J. Y., Gan L. M., Preparation and Characterization of Pt/C and Pt-Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 149 (2005) 1.
- [45] Vigier F., Rousseau S., Coutanceau C., Leger J. M., Lamy C., Electrocatalysis for direct alcohol fuel cell, *Topics in Catalysis* 40 (2006) 1.
- [46] Colmati F., Antolini E., Gonzalez E., Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment, *App. Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 106.
- [47] Simões F. C., dos Anjos, D., M., Gonzales E., Tremiliosi-Filho G., Andrade A., R., Olivi P., Kokoh B., B., Electroactivity of thin modified Pt electrodes for Ethanol electrooxidation, *J. Power Sources* 167 (2007) 1.
- [48] Ribeiro J., Anjos D. M., Léger J.-M., Olivi P., Andrade A. R., Tremiliosi-Filho G., Kokoh K. B., Carbon-supported ternary PtIrSn catalysts for direct ethanol fuel cell, Elsevier Editorial System(tm) for *Electrochim. Acta*.
- [49] Rousseau S., Coutanceau C., Lamy C., Leger J. M., Direct Ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reactions products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *J. Power Sources* 158 (2006) 18.
- [50] Rodes A., Climent V., Perez J., Ortiz J. M., Aldaz A., Nitric oxide adsorption at Pt(100) electrode surfaces, *Electrochim. Acta* 44 6 (1998) 1077.
- [51] Tamizhmani G., Dodelet J. P., Guay D., Crystallite Size Effects of Carbon-Supported Platinum on Oxygen Reduction in Liquid Acids, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 18.
- [52] Gloaguen F., Andolfatto F., Durand R., Ozil P., Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 861.
- [53] Biegler T.; Rand D. A. J.; Woods R. Limiting oxygen coverage on platinumized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269.
- [54] Yang L. X.; Bock C.; Macdougall B.; Park, J.; The role of the WO_x ad-component to Pt and PtRu catalysts in the electrochemical CH₃OH oxidation reaction, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 427.
- [55] Alves A., V.; Silva L., A.; Boodts J., F., C.; Análise por Difração de Raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por Ir₂O₃/TiO₂/CeO₂; *Quím. Nova* 5 (2000) 23.

- [56] **Rousseau S., C. Lamy¹, E.M. Belgsir C. Coutanceau J.-M. Léger**, Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum tin electrocatalysts, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3901.
- [57] **Tsiakaras P. E.**, PtM/C (M=Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol PEMFCs: Structural characteristics and cell performance; *J. Power Sources* (2007) 8997.
- [58] **Ticianelli E., A., Gonzales E., R.**, *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, Edusp, 1998.
- [59] **Purgato F. L.**, Relatório de Pós-doutorado, FFCLRP-USP, 2007 (CNPQ).
- [60] **Anjos D.M. Dos, Kokoh K.B., Léger J.-M., Andrade A.R. , Olivi P., Tremiliosi G.**, Electrochemical oxidation of ethanol on Pt Mo bimetallic electrodes in acid medium, *J. App. Electrochem.* (2006) 1391.
- [61] **Trasatti S.**, Surfaces and Interfaces in Electrochemistry, *Russian J. Electrochem.* 41 (2005) 1255.
- [62] **Rousseau S., Lamy C., Belgsir E.M., Coutanceau C., Léger J.-M.**, Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum tin electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3901.
- [63] **Biegler T.; Rand D. A. J.; Woods R.** Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269.
- [64] **Beden B., Bilmes S., Lamy C., Léger J.-M.**, Electrosorption of carbon monoxide on platinum single crystals in perchloric acid medium, *J. Electroanal. Chem.* 149 (1983) 295.
- [65] **Léger J.-M., Beden B., Lamy C., Bilmes S.**, Carbon monoxide electrosorption on low index platinum single crystal electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 170 (1984) 305.
- [66] **Giner J.**, The anodic oxidation of methanol and formic acid and the reductive adsorption of CO₂, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 63.
- [67] **Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy C.**, On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 81.
- [68] **Ribeiro J., Anjos D. M., Léger J.-M., Hahn F., Olivi P., Andrade A. R., Tremiliosi-Filho G., Kokoh K. B.**, The effect of W on PtSn/C electrocatalysts for the ethanol electrooxidation, Université de Poitiers, 2006.
- [69] **Jiang J., Kucernak A.**, Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalyst II: CO and methanol on platinum-ruthenium alloy, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 187.

-
- [70] Léger J.-M., Preparation and activity of mono or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3123.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)