

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tatiane Pereira Scachetti

**ESTUDO DA ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
ETANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)

Bauru

2007

Tatiane Pereira Scachetti

**ESTUDO DA ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
ETANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)

Dissertação apresentada a
Universidade Estadual Paulista –
Curso de Mestrado, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia
de Materiais, sob a orientação do
Prof. Dr. Antonio Carlos Dias
Ângelo.

Bauru

2007

SCACHETTI, Tatiane Pereira.

Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn). / Tatiane Pereira Scachetti. -- Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2007.

100 f.

Dissertação – Universidade Estadual Paulista.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

1. Intermetálicos. 2. Eletrocatalise. 3. Platina. 4. Etanol. 5. Oxidação.

I – Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).

II – Universidade Estadual Paulista.

Aos meus pais, Joaquim e Talita,
que me ensinaram o valor do caráter.
Ao Artur, meu marido, e ao nosso filho Artur,
o amor infinito da mulher e da mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo (carinhosamente AC), pela amizade, crédito, orientação e apoio durante os últimos anos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP), pelas medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).

Ao Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque e ao Dr. Roberto Batista de Lima do Instituto de Química de São Carlos, pelas medidas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR).

À amiga e colega Me. Beatriz pelo exemplo de dedicação e pelo incentivo.

Aos colegas de laboratório Letícia, Marcelo, Andréia, Bruna pelas contribuições, e, em especial, ao Leandro com quem muito aprendi.

Aos sogros Paulo e Deonilda pela ajuda nos cuidados com meu filho nos momentos que eu mais precisei.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Governo do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Bauru, 28 de Agosto de 2007.

SCACHETTI, T. P. **Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação de Etanol sobre Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).** 2007. 100 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

RESUMO

Fases intermetálicas ordenadas de platina e de alguns metais de transição, Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn), são propostas como materiais eletrocatalisadores para serem utilizadas em células a combustível de oxidação direta de etanol pela possibilidade de unir, nestes materiais, a excelente capacidade de adsorção dos combustíveis orgânicos pelos sítios de platina e a menor susceptibilidade de bloqueio dos sítios dos metais de transição por intermediários e produtos de reação. O procedimento experimental usado na obtenção das fases intermetálicas ordenadas foi a fusão dos metais puros em um forno a arco voltaico, sob atmosfera de argônio, pesados em proporção estequiométrica 1:1, com posterior re-fusão dos materiais em um forno de indução térmica e tratamento térmico por 24 h na temperatura de estabilização da fase. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (MEV-EDX) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), cujos resultados indicaram que a metodologia utilizada levou a obtenção de materiais com excelentes características de compactação e homogeneidade, não apresentando segregação de fases e variação desprezível de composição. A avaliação da atividade eletrocatalítica destes

materiais para a reação de oxidação do etanol foi realizada empregando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, em solução de C_2H_5O $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Através destes ensaios foi observado um efeito catalítico na reação de oxidação do etanol sobre as fases intermetálicas PtSb e PtSn, com o deslocamento do *onset potential* e do potencial de pico de oxidação para valores menos positivos, e, uma densidade de corrente maior, em relação à Pt policristalina. Os resultados obtidos evidenciaram uma menor demanda energética para que o processo de oxidação ocorra sobre a superfície destes intermetálicos, com a formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos e uma menor susceptibilidade da desativação dos sítios ativos da superfície. Experimentos de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR), foram realizados para os intermetálicos PtSb e PtSn, e, para a Pt policristalina, nas mesmas condições experimentais, para a detecção dos produtos solúveis da reação de oxidação do etanol. No eletrodo de PtSb foi observada a formação de CO_2 , ácido acético e acetaldeído; mas para o eletrodo de PtSn não foi detectada a presença de acetaldeído, sendo a via reacional preferencial a oxidação a CO_2 . Concluiu-se que a formação dos produtos é fortemente influenciada pelo metal de transição participante da fase intermetálica com a Pt.

Palavras-chave: Intermetálicos, eletrocatalise, platina, etanol, oxidação.

Bauru, August 28, 2007.

SCACHETTI, T. P. **Study of Electrocatalysis of the Reaction of Oxidation of Ethanol on Ordered Intermetallic Phases Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).** 2007. 100 f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2007.

ABSTRACT

Ordered intermetallic platinum phases with several transition metals, Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn), have been proposed as electrocatalytic materials to be used in direct ethanol fuel cells, as they combine an excellent capacity to adsorb organic fuels at the platinum sites with the low susceptibility to being poisoned by intermediates and reaction products at the transition-metal sites. The experimental procedure used to obtain the ordered intermetallic phases was the melting of the pure metals weighed in 1:1 molar stoichiometric proportion in an electric-arc furnace, under an argon atmosphere, afterwards the materials were re-melted in a thermal induction furnace and annealed for 24 h at the temperature at which the desired phase is stable. The phases thus produced were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with surface analysis by Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDX), Scanning Tunneling Microscopy (STM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and these results showed that the methodology used was succeeded in obtaining ordered intermetallic platinum phases with a high level of homogeneity, no detectable phase segregation and no significant composition variation. The evaluation of the electrocatalytic activity of these materials for the ethanol oxidation reaction was performed by cyclic voltammetry and

chronoamperometry techniques, in $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 0.15 mol L^{-1} + H_2SO_4 0.15 mol L^{-1} solution. From the experiments it was observed a catalytic effect in the ethanol oxidation reaction taking place on the intermetallic phases PtSb and PtSn, indicated by the shift of the reaction onset potential and the oxidation peak potential to more positive values. The maximum current densities calculated for the reaction on these materials were higher than on polycrystalline platinum in the same experimental conditions. The obtained results evidenced a lower energetic demand for the oxidation process to occur on the intermetallic phases surfaces, with the production of oxygenated species in potentials less positive than on polycrystalline platinum. Furthermore it was not observed any evident susceptibility of poisoning or blockage of the active sites on the surface. *In situ* Fourier Transformed Infrared Spectroscopy experiments (FTIR) were carried out on PtSb, PtSn and polycrystalline platinum in the same experimental conditions to detect soluble products of the ethanol oxidation reaction. On PtSb electrode it was clearly detected the production of CO_2 , acetic acid and acetaldehyde. On the other hand, on PtSn electrode, it was not detected the acetaldehyde, suggesting as the preferential reaction pathway to CO_2 . It was concluded that the products formation is strongly influenced by the transition metal component of the intermetallic phases.

Keywords: Intermetallic phase, electrocatalysis, platinum, ethanol, oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 01: Desenho esquemático do princípio de funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto (LAMY et al., 2002). _____ 17
- Figura 02: Cristais da (a) Pt e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtPb, (d) PtSb e (e) PtSn, obtidos através do programa Carine Crystallography 3.1[®]. _____ 19
- Figura 03: Difratoogramas dos intermetálicos (a) PtMn; (b) PtPb; (c) PtSb e (d) PtSn, obtidos a partir do método do pó (Cu, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas. _____ 34
- Figura 04: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para o intermetálico PtMn, por: (a) detecção de elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários. _____ 37
- Figura 05: Micrografia obtida para o intermetálico PtSb ampliada em 2000x, usando o detector de elétrons retroespalhados. Nesta figura a linha mede, aproximadamente, 95,63 μm , sobre a qual foi realizada a análise apresentada no inserto. O inserto apresenta, em seqüência, os dados obtidos de topografia, quantidade de Pt e quantidade de Sb. _____ 39
- Figura 06: Espectro de XPS obtido para a superfície de Pt pura utilizada na obtenção dos intermetálicos. _____ 40
- Figura 07: Espectros de XPS, para os picos $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ da Pt, para os intermetálicos: (a) PtMn; (b) PtPb; (c) PtSb e (d) PtSn. _____ 41
- Figura 08: Representação da montagem dos eletrodos intermetálicos. _____ 43
- Figura 9: Desenho esquemático simplificado do caminho ótico do feixe na câmara de medida no método de Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Externa. 48
- Figura 10: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} , 20 ciclos, a 25 °C. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. _____ 51
- Figura 11: Curvas obtidas através dos ensaios de Espectroscopia de Absorção Atômica para (a) Mn, (b) Sb e (c) Sn. _____ 54
- Figura 12: Voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} , a 25 °C. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. No gráfico foi assinalada a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio. _____ 56
- Figura 13: Espectro de FTIR do material PtSb em solução de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} com monóxido de carbono adsorvido em diferentes potenciais (obtido de Anderson Luiz de Nicolai – dissertação de mestrado, UNESP, 2006). _____ 56

Figura 14: Voltamograma cíclico do intermetálico PtSb em solução de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com CO_{ads} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. No gráfico foi assinalada a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do CO. _____ 57

Figura 15: Imagens de STM obtidas *ex-situ* com resolução de $250 \times 250 \text{ nm}$ para: (a) PtMn; (b) PtPb; (c) PtSb e (d) PtSn. _____ 58

Figura 16: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20 ciclos, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo. _____ 61

Figura 17: Dependência do OP em relação à concentração de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para os eletrodos de (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. _____ 66

Figura 18: Dependência da concentração de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ na densidade de corrente de pico para os eletrodos de (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. _____ 69

Figura 19: Influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico para os eletrodos de (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C . _____ 72

Figura 20: Cronoamperogramas da (a) Pt e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. _____ 75

Figura 21: Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (—) e a densidade de corrente de obtida nos cronoamperogramas (■) para: (a) Pt policristalina e para os intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. _____ 78

Figura 22: Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a oxidação do etanol sobre (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtSb e (c) PtSn, para diferentes potenciais, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a $0,05 \text{ V}$. _____ 81

Figura 23: Comparação entre os espectros de FTIR *in situ* obtidos no potencial de $0,7 \text{ V}$, durante a oxidação do etanol, sobre Pt policristalina e intermetálicos PtSb e PtSn, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$. _____ 86

Figura 24: Gráficos comparativos das intensidades das bandas de CO_2 , ácido acético e acetaldeído, obtidas dos espectros de FTIR *in situ*, em diferentes potenciais, durante a oxidação do etanol sobre (a) Pt policristalina e os intermetálicos (b) PtSb e (c) PtSn, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. _____ 87

Figura 25: Esquemas do mecanismo de reação da oxidação do etanol sobre Pt policristalina (LAMY e BELGSIR, 2003). _____ 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos intermetálicos e dos dados da literatura. _____	35
Tabela 02: Distâncias interatômicas dos intermetálicos. _____	36
Tabela 03: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos intermetálicos. _____	38
Tabela 04: Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica, após 20 ciclos, sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) em solução de H ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹ . _____	52
Tabela 05: Resultados das análises de Espectroscopia Absorção Atômica. _____	54
Tabela 06: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do etanol obtidos por voltametria cíclica (varredura anódica), após a realização de 20 ciclos, sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) em solução de C ₂ H ₅ OH 0,15 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹ . _____	64
Tabela 07: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do etanol obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) em solução de C ₂ H ₅ OH 0,15 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹ . _____	79
Tabela 08: Atribuição das bandas observadas nos espectros obtidos por FTIR, para a oxidação do etanol sobre as superfícies da Pt policristalina e dos intermetálicos PtSb e PtSn em solução de C ₂ H ₅ OH 0,15 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹ . _____	84

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC - Célula a Combustível Alcalina

DEFC - Célula a Combustível de Etanol Direto

DEMS - Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial

DRX - Difração de Raios-X

EDX - Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

PAFC - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

PEMFC - Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons

MCFC - Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

OP - *Onset Potential*

SOFC - Célula a Combustível de Óxido Sólido

STM - Microscopia de Tunelamento de Elétrons

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Etanol	20
2.2	Intermetálicos	29
3	OBJETIVO	32
4	EXPERIMENTAL	33
4.1	Obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas	33
4.2	Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas	34
4.2.1	DRX	34
4.2.2	MEV- EDX	36
4.2.3	XPS	40
4.3	Confecção dos Eletrodos Intermetálicos	43
4.4	Técnicas Eletroquímicas	44
4.4.1	Voltametria Cíclica	44
4.4.2	Cronoamperometria	46
4.4.3	FTIR	47
4.5	Caracterização Eletroquímica	50
4.6	Cálculo da Área Ativa	55
5	RESULTADOS e DISCUSSÃO	60
5.2	Voltametria Cíclica	60
5.3	Cronoamperometria	74
5.4	FTIR	80
6	CONCLUSÕES	92
7	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

A falta de acesso à energia elétrica é um fator chave na perpetuação da pobreza no mundo. Atualmente, o sistema centralizado de produção adotado no Brasil afeta a distribuição de energia elétrica e propicia este impacto. O consumo de energia elétrica do setor estacionário representa 20,73% de toda a produção hidroelétrica, mantida esta proporção, a demanda em 2050 será equivalente a produção de 22 usinas Itaipu (NEGRO, 2004). A busca de formas alternativas de geração de energia elétrica, com o uso racional de energia e economia de recursos naturais, são alvos de constantes pesquisas. As novas tecnologias priorizam a eficiência energética aliada a um método de obtenção de energia limpa, tendo como resultado a consolidação de determinadas tecnologias, principalmente com o aproveitamento de recursos naturais renováveis, como os modelos eólico e solar. Neste contexto, um conceito tecnológico de geração e distribuição de energia, a célula a combustível, poderá se tornar uma opção viável de desenvolvimento auto-sustentável no Brasil. A utilização de células a combustível pode trazer efetivos benefícios sociais, estratégicos, ambientais e econômicos se empregadas como fonte de energia alternativa (ÂNGELO, 2004).

Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte continuamente energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e térmica, num processo espontâneo, através do consumo de um comburente (O_2), de maneira mais ecológica e eficiente. O conceito de células a combustível existe há mais de 150 anos e, é atribuído a William Grove, mas a primeira célula a combustível bem sucedida aconteceu nas descobertas do engenheiro Francis Bacon

em 1932; e, somente em 1959 elas foram utilizadas em programas espaciais para prover eletricidade e água potável para os astronautas (CARRETTE et al., 2001). O eletrólito empregado na célula a combustível define as propriedades fundamentais, particularmente a temperatura operacional, por este motivo a tecnologia de células a combustível é nomeada pelo eletrólito utilizado. Foram desenvolvidos cinco tipos distintos de células a combustível: Célula a Combustível Alcalina (AFC); Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC); Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (MCFC); Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) e Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons (PEMFC). Todas as células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um positivo e outro negativo, designados respectivamente, cátodo e ânodo. Igualmente, todas as células têm um eletrólito, que tem a função de transportar os íons produzidos no ânodo ou no cátodo, para o eletrodo contrário, e um catalisador, que acelera as reações eletroquímicas nos eletrodos.

A Célula a Combustível de Etanol Direto (DEFC) é uma variação da tecnologia PEMFC na qual o etanol é aplicado diretamente no eletrodo da célula sem a necessidade de reforma do combustível para se ter o hidrogênio puro, não requerendo um reformador externo e nem um tanque de compressão para o hidrogênio. Na Figura 01, está ilustrado um esquema de funcionamento de uma DEFC.

O Brasil detém uma tecnologia de destaque na produção do etanol por via fermentativa, que gera uma energia 700% maior do que a energia consumida para sua fabricação (LEITE, 2005), com perspectivas de dobrar a produção atual de etanol em dez anos (STEPHANES, 2007). Combustíveis líquidos, como os alcoóis de baixo peso molecular, têm vantagens, comparados ao hidrogênio puro, porque

podem ser facilmente manipulados, estocados e transportados, usando a infraestrutura atual (LAMY et al., 2001). O interesse na aplicação do etanol em DEFC, além dos sistemas de produção e distribuição já consolidados no Brasil, é justificado pelo alto conteúdo energético proveniente da reação de oxidação completa do etanol. Não menos importante, em relação ao metanol, o etanol apresenta a vantagem de ser menos tóxico. Entretanto, a clivagem da ligação C-C e a oxidação total para CO_2 são desafios para a utilização satisfatória do etanol em células a combustível (XIA et al., 1997; GAO et al., 1989; LEUNG et al., 1988).

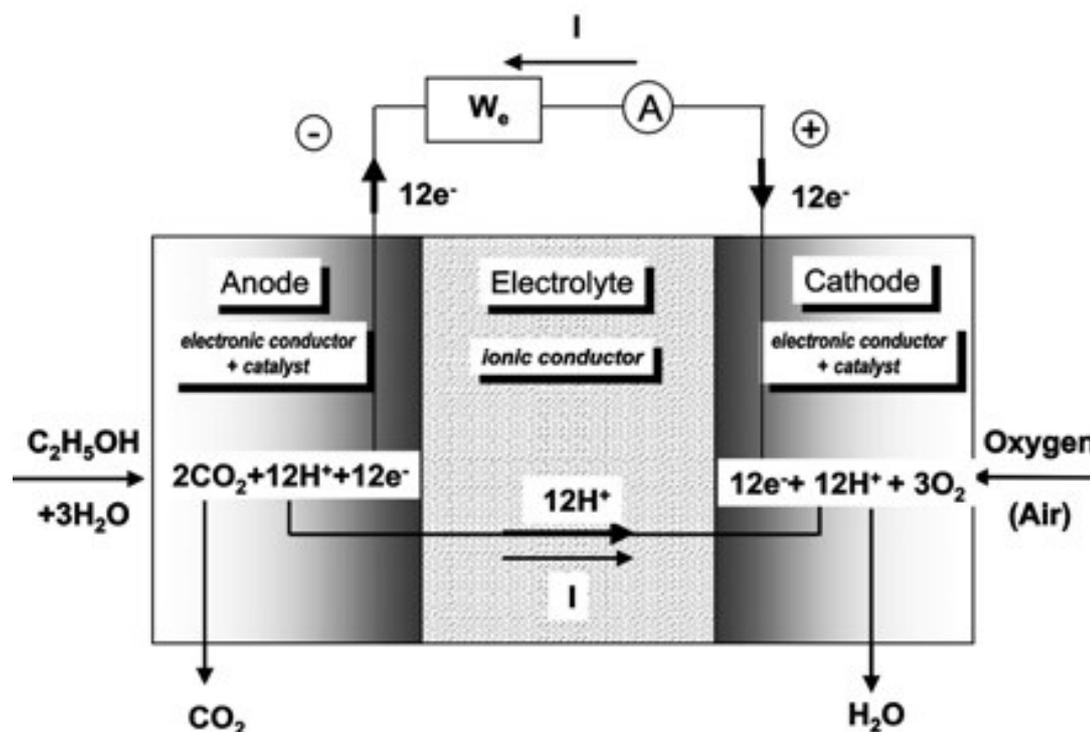


Figura 01: Desenho esquemático do princípio de funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto. (LAMY et al., 2002)

Nos últimos anos têm sido preparados no Laboratório de Eletrocatalise da UNESP eletrodos de fases intermetálicas ordenadas: PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn, com o propósito de serem utilizados como ânodos que favoreçam a oxidação direta do etanol a CO_2 e que sejam menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários e produtos da reação de oxidação do etanol. Compostos intermetálicos são materiais constituídos por dois ou mais elementos metálicos, que possuem uma ordenação estrutural constante por todo o material (WETBROSK, 1967), numa fase em que praticamente não há solubilidade sólida, ou seja, apenas ocorre o composto com a composição estequiometricamente definida (SMITH, 1998). A estrutura cristalina ordenada atribui maior estabilidade química e estrutural a estes materiais, oferecendo um controle da geometria da superfície eletrocatalítica, característica esta incapaz de ser alcançada com ligas que exibem ocupação aleatória dos sítios na posição atômica da estrutura cristalina (REDDINGTON et al., 1998; GURAU et al., 1998). O estudo de reações de interesse tecnológico sobre fases intermetálicas ordenadas ainda é pouco conhecido, os trabalhos já publicados propõem um aumento na atividade catalítica destes materiais na oxidação de orgânicos (CASADO-RIVERA et al., 2003 e 2004; ZHANG e XIA, 2005). Os intermetálicos em questão apresentam uma excelente capacidade de adsorção do orgânico pelos sítios de platina e uma diminuição da ação de bloqueadores superficiais, além de manterem suas propriedades eletrocatalíticas nas condições de operação da célula visto que não são obtidos por modificações superficiais (INNOCENTE, 2006). Devido a estas propriedades, é extremamente atrativo que tais materiais, cujos cristais são apresentados na Figura 02, possam ser investigados frente à reação de oxidação de etanol.

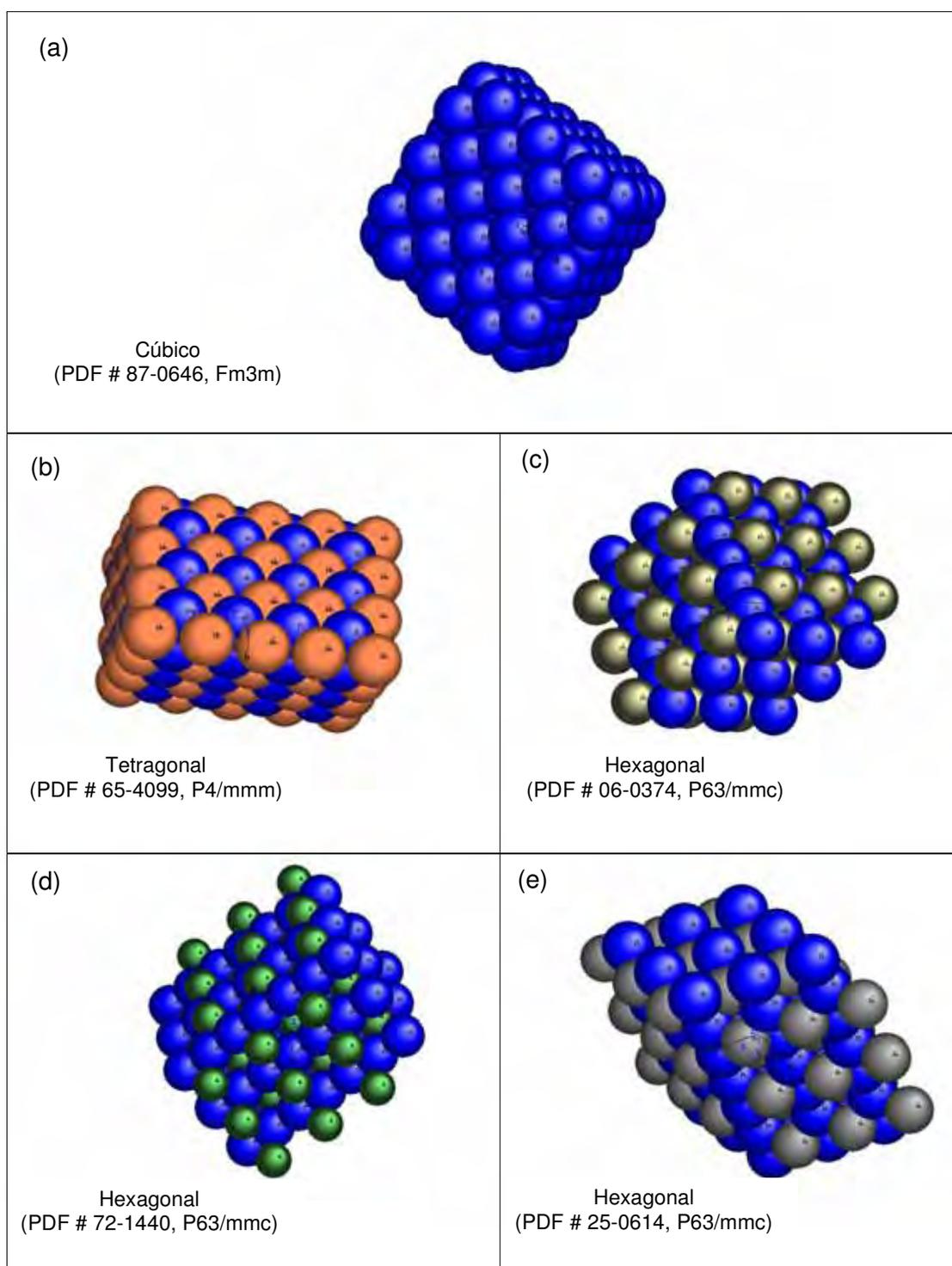


Figura 02: Cristais da (a) Pt e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtPb, (d) PtSb e (e) PtSn, obtidos através do programa Carine Crystallography 3.1[®].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A maioria significativa dos trabalhos encontrados na literatura especializada, que estudam o mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol, concentra-se nos últimos anos e, dessa forma, a revisão do conhecimento científico efetivo a partir dos resultados publicados na literatura apresentada a seguir, limita-se a abordar os trabalhos dos últimos 10 anos sobre o tema.

2.1 Etanol

SHIN et al. (SHIN et al., 1996) realizaram experimentos através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho para oxidação de etanol sobre monocristais de platina (111) e (335) utilizando, para isso, etanol com isótopo 13 do carbono nas duas posições possíveis. Os resultados obtidos apontaram que a oxidação do álcool ocorre por dois caminhos: a) pela clivagem da ligação C-C produzindo CO_2 a partir do CO_{ads} , e, b) pela oxidação para ácido acético com a transferência de 4 elétrons. O CO é predominantemente produzido a partir dos átomos de carbono do grupo carbonil, contudo, também ocorre a produção de CO a partir do grupo metil a potenciais mais anódicos.

XIA et al. (XIA et al., 1997) estudaram a oxidação do etanol sobre monocristais de Pt (111), Pt (110) e Pt (100), utilizando as técnicas de voltametria cíclica e FTIR *in situ*. Os resultados espectroscópicos mostraram que nas três

superfícies investigadas foi detectada a formação de acetaldeído, ácido acético e CO_2 como produtos solúveis e CO como espécie adsorvida tanto na forma linear como em ponte, durante a oxidação do etanol. Sobre a superfície da Pt (110) foram observadas espécies ligadas contendo CH e COH. Os resultados mostram que as mudanças verificadas na intensidade das bandas das espécies solúveis e adsorvidas ocorrem porque a água adsorvida inibe a adsorção do etanol, determinando assim a velocidade da reação.

CHEN e SCHELL (CHEN e SCHELL, 1999a) apresentaram os resultados obtidos a partir dos estudos de biestabilidade e excitabilidade da oxidação eletroquímica de etanol com eletrodo de Pt em solução ácida. Este trabalho é mencionado nessa revisão, pois nele foi salientado o papel preponderante da espécie HO_{ads} na oxidação do álcool e citados os produtos formados na reação de oxidação do etanol. Segundo os autores, o CO_2 é produzido através do CO_{ads} e o grupo HO_{ads} em sítios vizinhos. Os resultados mostraram a ocorrência de uma reação do tipo oscilante para a oxidação do etanol com a produção de CO_{ads} , ácido acético e acetaldeído. Ainda no mesmo ano os autores (CHEN e SCHELL, 1999b), relatam um estudo de multiestabilidade da reação de oxidação de etanol e metanol, em condições de corrente constante, nas soluções de HClO_4 e NaOH. São constatados dois tipos de multiestabilidade para a oxidação do etanol: a coexistência de estados estacionários e a coexistência de estado oscilatório com estado estacionário. Apesar dos autores não apresentarem nenhuma informação mecanística a respeito do processo, esse trabalho é mencionado nesta revisão bibliográfica, pois os resultados obtidos mostraram que o etanol pode ser utilizado nas temperaturas de operação de uma célula combustível e manter uma resposta a baixos potenciais para valores de corrente quase tão altos quanto para o metanol.

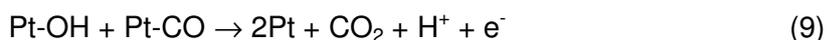
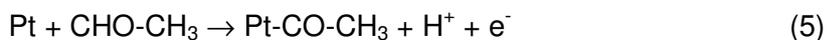
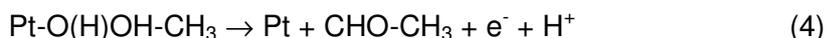
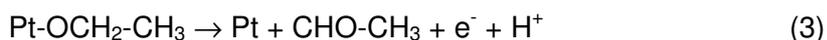
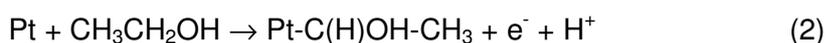
IANNIELLO et al. (IANNIELLO et al., 1999) apresentam o registro dos estudos de DEMS (Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial), para a reação de oxidação de etanol sobre Pt, Ru e ligas destes materiais obtidos por deposição sobre eletrodo de Au. As áreas dos materiais são estimadas a partir da carga envolvida na oxidação de CO adsorvido, supondo-se uma configuração linear de adsorção sobre todos os materiais. Os resultados dos ensaios de eletrólise apontaram para o envolvimento de diferentes espécies no processo de oxidação, entre essas, foram identificados os adsorbatos: $\text{CH}_3\text{-COH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_3\text{-CO}$ e CO. Neste trabalho foi suposto que os únicos sítios de adsorção são sítios de Pt visto que os sítios de Ru (puro) não apresentaram atividade.

FUJIWARA et al. (FUJIWARA et al., 1999) realizaram os estudos de oxidação de etanol com deutérios no grupo metila ($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sobre Pt e Ru com diversas composições, codepositados sobre Au. Os estudos de DEMS detectaram como produtos as espécies CO_2 e CD_3CHO . Os materiais com composições dos depósitos entre $\text{Pt}_{0,67}\text{Ru}_{0,33}$ e $\text{Pt}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}$ apresentaram melhor desempenho frente à reação de oxidação. Os autores não apresentam nenhuma informação ou proposição a respeito do mecanismo da reação.

LAMY et al. (LAMY et al., 2001) relataram os estudos realizados sobre o mecanismo de reação e a atividade catalítica de materiais anódicos para a oxidação do etanol, etileno-glicol e *n*-propanol sobre Pt e outros materiais obtidos por deposição, através das técnicas de FTIR e de Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC). Adicionalmente, no mesmo trabalho, os autores realizaram estudos com etanol em uma célula unitária e obtiveram uma reatividade comparável à do metanol, sendo o Pt/Sn apontado como o melhor eletrocatalisador para a reação de oxidação do etanol que produz principalmente ácido acético, acetaldeído

e CO₂. Propuseram a necessidade de se investigar novos eletrocatalisadores binários e ternários com a Pt para promover a quebra da ligação C-C e assim aumentar a formação de CO₂.

Em um interessante trabalho de revisão que reúne várias informações a respeito da oxidação de alcoóis candidatos a serem usados em Célula a Combustível de Álcool Direto (DAFC), LAMY et al. (LAMY et al., 2002) apresentaram um detalhado mecanismo para a reação de oxidação do etanol, em meio ácido, que envolve a formação de espécies etóxi e Pt-OH ainda não elucidadas:



Os autores apontam como trabalhos futuros a resolução de dois problemas maiores:

a) ativação do rompimento da ligação C-C e b) desenvolvimento de eletrocatalisadores, para a redução de oxigênio, que sejam menos susceptíveis ao álcool que alcança o cátodo a partir do fenômeno *cross-over*.

DE SOUZA et al. (DE SOUZA et al., 2002) aliam as técnicas de DEMS e FTIR para a elucidação do processo de oxidação do etanol. Foram realizados estudos de DEMS e FTIR da reação de oxidação de etanol sobre codeposição dos

metais Pt e Rh sobre Au (experimentos de FTIR) e sobre membrana (experimentos de DEMS). Foram detectados pela técnica de DEMS os produtos voláteis e gasosos. Os dados obtidos de corrente de oxidação foram normalizados a partir de área estimada por oxidação do CO adsorvido, supondo-se adsorção linear, numa monocamada e semelhante para todos os materiais. Foram detectados por DEMS os produtos CO₂ e acetaldeído, não detectaram ácido acético. Os autores afirmam que as ligas PtRh são os materiais anódicos mais promissores e sugerem que um terceiro elemento deva ser adicionado ao material para aumentar a eficiência do processo de oxidação. Não se observa nenhuma menção sobre a ocorrência de CO como adsorbato ou espécie estável.

SANTOS e TREMILOSI-FILHO et al. (SANTOS e TREMILOSI-FILHO et al., 2003) apresentaram os resultados obtidos a partir do estudo da reação de oxidação do etanol sobre o ânodo obtido a partir da deposição espontânea ou eletrodeposição de Os sobre Pt (100) e Pt (111) monocristalinas. Foi realizada análise de desempenho dos materiais eletródicos através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria para os diferentes tempos de deposição. Ressaltou-se a importância do processo de deposição, espontânea ou não, na atividade do material eletródico e concluiu-se que a atividade catalítica dos eletrodos modificados para a oxidação do etanol depende diretamente do método de preparação da superfície. Os resultados demonstraram que o mecanismo bifuncional da oxidação do etanol é favorecido nos eletrodos de Pt/Os, sendo assim o aumento da atividade catalítica destes eletrodos é devido à adsorção de espécies oxigenadas sobre esta superfície a potenciais menos positivos que os observados para a Pt.

BERGAMASKI et al. (BERGAMASKI et al., 2003) estudaram o efeito da concentração de etanol sobre eletrodos bimetálicos de Pt₇₅Rh₂₅ na eletrooxidação do

etanol, através da técnica de DEMS. Os resultados obtidos para as concentrações estudadas (0,01; 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹) foram comparados aos do eletrodo de Pt pura. O eletrodo bimetálico é mais catalítico que a Pt pura na completa oxidação do etanol à CO₂, para todas as concentrações de etanol estudadas. Há uma correlação entre a extensão da reação de desidrogenação no começo da reação e a produção de CO₂, revelando que uma desidrogenação mais extensa desestabiliza a molécula de etanol na superfície facilitando a quebra da ligação C-C. O aumento da concentração de etanol inibe o processo de desidrogenação e conseqüentemente aumenta o rendimento de acetaldeído.

VIGIER et al. (VIGIER et al., 2004) estudaram os aspectos mecanísticos da oxidação do etanol sobre os Pt, PtSn e PtRe dispersos sobre carbono. Dentre os materiais avaliados, o PtSn apresentou maior atividade para a oxidação do álcool. Foram detectados, através da técnica de HPLC, como produtos de eletrólise: CO₂, ácido acético, e metano. Ainda no mesmo ano, os autores publicaram os resultados obtidos a partir da reação de oxidação do etanol sobre Pt e PtSn dispersos sobre carbono, através de HPLC e métodos espectroscópicos de refletância *in situ* como a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Interfacial Subtrativa e Normalizada (SNIFTIRS), e a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Alteração Única de Potencial (SPAIRS). Foram observadas as espécies: CO_{ads}, CH₃CO_{ads}, CH₃CO, CH₃COOH e CO₂. Os autores sugerem que o Sn presente no material promova a quebra da ligação C-C. O mesmo mecanismo apresentado no trabalho anterior é proposto, onde a espécie OH adsorvida sobre Sn é utilizada para oxidar CO a CO₂ e CO-CH₃ a CH₃COOH. Foi salientado o papel fundamental tanto da densidade eletrônica superficial quanto da disposição estrutural dos sítios de adsorção no processo de oxidação.

ZHOU et al. (ZHOU et al., 2004) apresentaram resultados obtidos a partir dos estudos de oxidação de álcool sobre materiais bi e tri-metálicos de Pt dispersos sobre carbono. Os autores confirmam a presença predominante dos produtos CO_2 , acetaldeído, ácido acético, CO_{ads} , C_1 e C_2 etóxi e acetil. Apontam como maiores problemas a remoção de espécies do tipo CO e clivagem da ligação C-C. Foi observado que, de maneira geral, a adição do segundo metal causou uma diminuição do *onset potential*. Nenhuma informação mecanística ou cinética foi apresentada, apenas análise de desempenhos dos materiais frente à reação de oxidação.

LAMY et al. (LAMY et al., 2004) relatam o estudo da reação de oxidação de etanol sobre Pt e outros materiais baseados em Pt, dispersos sobre carbono a partir de precursores coloidais. Foi observado que a Pt modificada por Sn melhora sua atividade frente à reação de oxidação do etanol. Verificou-se que o processo de bloqueio da superfície por CO_{ads} é completamente diferente para PtSn e para a Pt. Concluiu-se que sobre a superfície do eletrodo de Pt/Sn suportados em carbono ocorre um escasso bloqueio por CO_{ads} em potenciais anódicos.

CAMARA et al. (CAMARA et al., 2004), publicaram artigo relatando o estudo da oxidação de etanol sobre eletrodepósitos de PtRu através da técnica de cronoamperometria. Os resultados obtidos foram comparados a partir da área estimada pela carga de oxidação de CO adsorvido, supondo-se a adsorção de uma monocamada de forma linear, com suporte em estudos de FTIR. Os melhores resultados foram alcançados com uma composição do material com 40% de Ru. A adsorção dissociativa do etanol parece ser inibida pelo Ru. Provavelmente, este efeito é devido à diminuição de sítios livres de Pt necessários para a quebra da ligação C-C.

No ano seguinte, CAMARA et al. (CAMARA et al., 2005) estudaram a influência da composição atômica dos eletrodepósitos de PtRu no rendimento dos produtos da reação de oxidação do etanol (CO_2 , acetaldeído e ácido acético), através da técnica de FTIR. Concluiu-se que a reação de oxidação do etanol é fortemente dependente do conteúdo de Ru, e, que o caminho reacional para a formação de ácido acético tem o acetaldeído como intermediário da reação. A reação que forma CO_2 é pouco favorecida pela presença de Ru, sendo que o CO_2 representa somente 5% dos produtos totais.

CAMARA e IWASITA (CAMARA e IWASITA, 2005) estudaram o efeito da concentração de etanol no rendimento dos produtos formados nas reações paralelas de oxidação do etanol sobre a Pt policristalina em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando as técnicas de cronoamperometria e FTIR, para as concentrações de $0,01$; $0,1$; $0,5$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. A quantificação dos produtos solúveis foi realizada pela integração das bandas obtidas pelos ensaios de FTIR, que se mostrou um método eficiente no estudo de mecanismos complexos envolvendo reações paralelas. Concluiu-se que a produção de CO_2 , acetaldeído e ácido acético depende fortemente da concentração de etanol, sendo que para $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi obtida a maior densidade de corrente.

SHAO e ADZIC (SHAO e ADZIC, 2005) estudaram a eletrooxidação de etanol sobre filmes finos de Pt em solução de HClO_4 , através da técnica de Espectroscopia de Intensificação da Adsorção e Reflexão do Infravermelho em Superfície com Reflexão Total Atenuada (ATR-SEIRAS). Os resultados espectroscópicos indicam que durante a reação de oxidação do etanol são formados acetato adsorvido e CO_{ads} . A intensidade da banda de acetato adsorvido (estiramento simétrico OCO) foi comparada com a corrente anódica obtida por

voltametria cíclica e observou-se que mesmo a altos potenciais não ocorre a dessorção do acetato. Esta forte adsorção é prejudicial para oxidação do etanol, pois o acetato adsorvido bloqueia os sítios de Pt disponíveis para a reação. A maioria de acetato adsorvido provém da oxidação direta do etanol, e uma parte deste intermediário de reação vem do acetaldeído adsorvido formado a baixos potenciais.

ROUSSEAU et al. (ROUSSEAU et al., 2006) relatam os resultados do estudo da eletrooxidação do etanol para os eletrodos de Pt, Pt-Sn, Pt-Sn-Ru suportados em carbono em uma célula a combustível unitária de etanol direto (DEFC). São detectados, através da técnica de HPLC, como produtos da reação: o CO₂, o acetaldeído e o ácido acético. A adição de Sn à Pt aumenta a atividade catalítica e o desempenho eletroquímico da DEFC. Porém, a formação de CO₂ e acetaldeído diminuiu enquanto a formação de ácido acético aumentou em comparação ao eletrodo de Pt/C. A adição de Ru na superfície de Pt-Sn melhora o desempenho eletroquímico mas não modifica a distribuição dos produtos da reação.

CHETTY e SCOTT (CHETTY e SCOTT, 2007) estudaram a atividade eletroquímica de diversos catalisadores binários: Ru, Sn, Sb e Rh com Pt e ternários: W, Sn, Ni, Pd, Cr, Ir e Rh com PtRu, preparados por decomposição térmica em malha de titânio, frente à oxidação do etanol. Foi observado um aumento na atividade catalítica para os eletrodos binários que continham nas suas composições Sn e Ru. Os materiais foram testados como ânodos em uma célula a combustível unitária de etanol direto e os resultados obtidos mostraram que os eletrodos de PtRu e PtSn obtiveram um desempenho competitivo em comparação aos ânodos convencionais suportados em carbono.

SANTOS et al. (SANTOS et al., 2007) estudaram a oxidação catalítica do etanol sobre Pt (111) modificada por diferentes graus de recobrimento de uma sub-

monocamada de nano-ilhas de Os, através da técnica de FTIR *in situ*. Os resultados mostraram que a Pt (111) com depósitos de ósmio apresenta maior atividade catalítica que a Pt (111) não modificada. Os caminhos paralelos da reação de oxidação de etanol dependem do grau de cobertura de Os, sendo que o melhor desempenho foi obtido para um baixo grau de cobertura de Os ($\theta_{Os} \leq 0.28$), que aumenta a formação de CO como intermediário e favorece a oxidação total do etanol adsorvido à CO_2 .

2.2 Intermetálicos

Há poucos trabalhos publicados na literatura dedicados ao estudo de reações de interesse tecnológico com a utilização de intermetálicos ordenados em sistemas eletroquímicos tais como as células a combustível de oxidação direta de alcoóis.

CASADO-RIVERA et al. (CASADO-RIVERA et al., 2003) estudaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtBi como ânodo na oxidação do ácido fórmico em meio de ácido, utilizando as técnicas de DEMS e FTIR na elucidação mecanística do processo eletródico. Os resultados mostraram que o PtBi exibe um aumento no desempenho em relação a densidade de corrente e ao potencial de início da oxidação quando comparado à Pt, e, possui menor susceptibilidade de bloqueio da superfície por adsorção irreversível de CO. Este melhor desempenho foi atribuído a efeitos eletrônicos e geométricos da superfície intermetálica.

CASADO-RIVERA et al. (CASADO-RIVERA et al., 2004) estudaram as atividades eletrocatalíticas de fases intermetálicas ordenadas com composições e estequiometrias variadas: PtBi, PtBi₂, PtPb, PtIn, PtIn₂, Pt₃In₇, PtSn₂, PtSn₄, PtSb, PdBi e PdSb; em soluções de ácido fórmico, metanol, etanol, ácido acético e etilenoglicol, em meio ácido (ácido sulfúrico e/ou perclórico), sendo os resultados comparados ao eletrodo de Pt policristalina. As fases intermetálicas ordenadas PtBi, PtIn, e PtPb mostraram ser os eletrocatalisadores mais promissores para aplicações em células a combustível. O intermetálico PtPb apresentou um *onset potential* 0,25 V menos positivo e uma corrente de pico cerca de 23 vezes maior que as observadas para Pt no caso da oxidação de etanol. A habilidade para controlar as estruturas geométricas e eletrônicas do material eletrocatalítico usando fases intermetálicas atesta a possível utilização em células a combustível de álcoois.

ZHANG e XIA (ZHANG e XIA, 2006) estudaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtSb para a eletroxidação do metanol. O comportamento do material eletródico foi investigado com a utilização das técnicas de XRD, XPS, voltametria cíclica e cronoamperometria e os resultados comparados com os obtidos para a Pt policristalina. O eletrodo intermetálico de PtSb apresentou maior atividade catalítica que a Pt pura a partir da análise dos parâmetros de *onset potential* e da densidade de corrente. O desempenho do intermetálico é atribuído a efeitos eletrônicos e geométricos, uma vez que ambos têm papéis fundamentais no aumento da atividade do PtSb na oxidação eletrocatalítica de metanol.

INNOCENTE e ÂNGELO (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006) realizaram um estudo cinético da reação de oxidação de hidrogênio (ROH) sobre Pt policristalina e as fases intermetálicas ordenadas PtPb, PtMn, PtSb e PtSn em solução de ácido perclórico, através da técnica de Eletrodo de Disco Rotatório (RDE) e

cronoamperometria. O desempenho dos materiais foi avaliado através da densidade de corrente de troca e os coeficientes de Tafel. Os intermetálicos PtSb e PtSn apresentaram valores de corrente cinética e corrente de troca acentuadamente superiores aos da Pt. É proposto que os intermetálicos tenham modificado a densidade eletrônica dos sítios superficiais favorecendo a etapa de adsorção (Tafel ou Heyrovsky) no mecanismo da ROH.

A partir da revisão exposta pode-se concluir que os principais produtos da oxidação do etanol em meio ácido, apontados pela grande maioria dos autores em trabalhos de elevada relevância, são CO_2 , ácido acético e acetaldeído. O metano foi proposto também como produto da oxidação do etanol pelo Grupo do Professor Lamy. A formação e adsorção de CO é proposta ocorrer tanto através da clivagem da ligação C-C quanto a partir da desidrogenação do grupo metila. Os trabalhos já publicados evidenciam a necessidade de investigar mais o mecanismo de reação do etanol para que se possa adquirir conhecimento científico significativo a respeito do efeito eletrocatalítico exercido pelo material eletródico sobre a importante reação de oxidação do etanol em meio ácido. Não se deve deixar de salientar que a técnica de FTIR tem-se mostrado inegavelmente eficiente na elucidação do mecanismo da referida reação eletródica, mas que poucas são as informações disponíveis a partir de estudos mais detalhados em materiais diferentes da Pt pura.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar a reação de oxidação do etanol em meio ácido, sobre as fases intermetálicas ordenadas e estáveis já obtidas e caracterizadas de Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn), para avaliar o desempenho destes materiais como ânodos frente à reação de oxidação de etanol e sugerir um mecanismo de reação.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas

Os metais participantes da fase intermetálica com a platina foram escolhidos por constituírem fases intermetálicas estáveis com a platina (MOFFATT, 1976; MASSALSKI, 1990), por apresentarem característica oxofílica (a utilização destes metais pode prover a geração de espécies oxigenadas na superfície eletródica a potenciais menos positivos que a platina pura), e, por apresentarem um bom desempenho para a oxidação de alcoóis em meio ácido quando depositados sobre superfície de Pt. As fases intermetálicas estáveis Pt-M foram obtidas através dos metais de alta pureza, misturados em proporção estequiométrica. A Pt (Alfa Aesar®, 99,9%) em placa, o Sb (Aldrich®, 99,9999%) granulado, o Sn (Berzog®, 99,9%) granulado, o Pb (Baker®, 99,8%) granulado, o Mn (Alfa Aesar®, 99,95%) pó e o Mo (Aldrich®, 99,95%) pó, foram pesados em uma balança Gehaka® BG 440 (0,001) semianalítica, de modo a atingirem a estequiometria necessária em proporção em átomos (1:1). Posteriormente os intermetálicos foram fundidos num Forno a Arco Voltaico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza, e, cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Foram refundidos em Forno de Indução (InductoHeat®) em cadinho de Alumina de alta pureza para adquirem a forma desejada (cilindro \approx 7 mm diâmetro por \approx 10 mm de comprimento). Os intermetálicos sofreram tratamento térmico por 24h em forno resistivo, para obter-se a fase desejada no material, sofrendo um rápido resfriamento no final do processo. Todas as etapas foram realizadas sob atmosfera inerte de Argônio.

4.2 Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas

4.2.1 DRX

A técnica de DRX foi realizada através do método do pó, utilizando o equipamento Rigaku®, RINT Ultima, X-Ray Diffractometer com uma fonte de radiação um catodo de Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas apresentados na Figura 03 foram o resultado da média de três varreduras entre os ângulos de 20 a 80°.

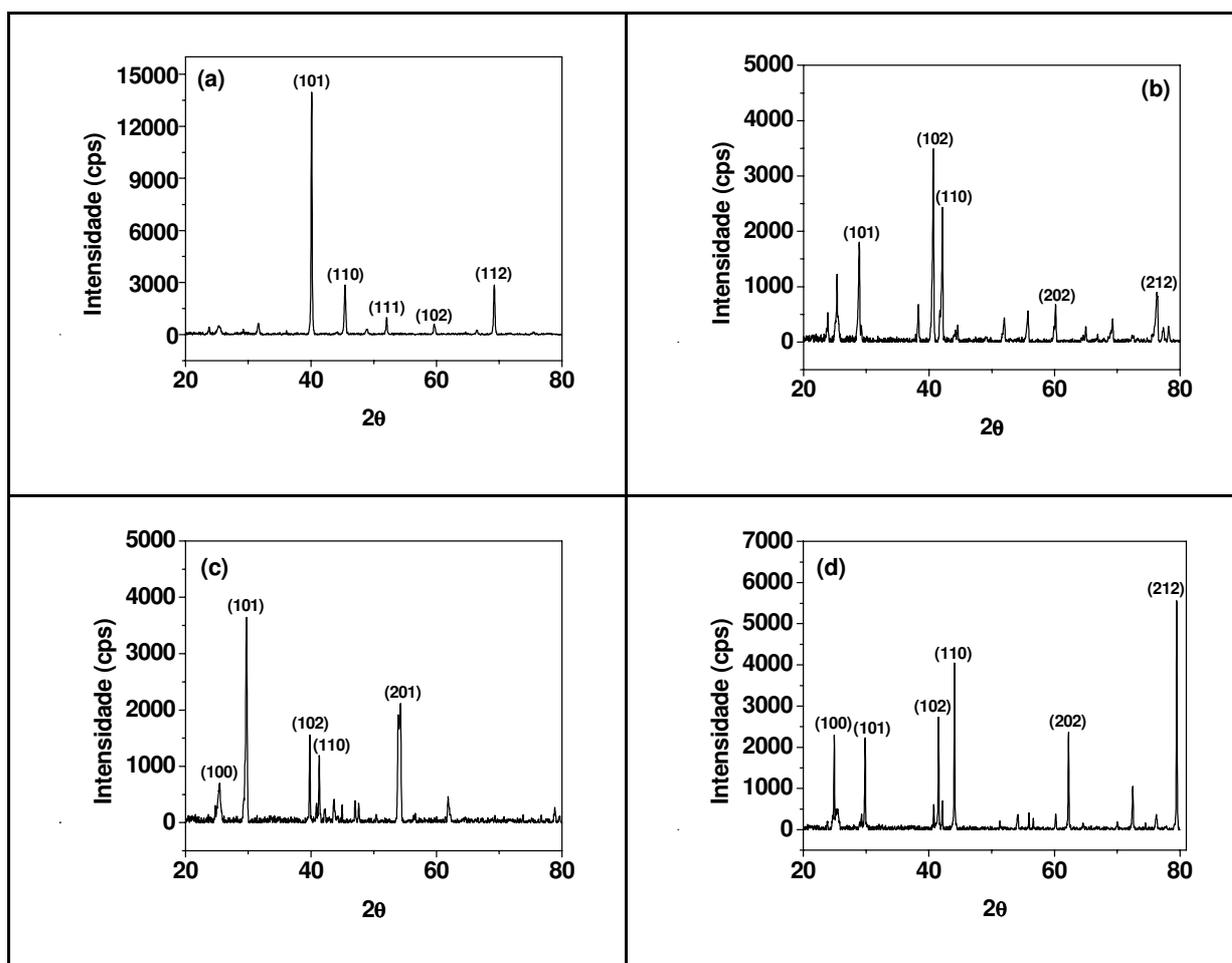


Figura 03: Difratogramas dos intermetálicos (a) PtMn; (b) PtPb; (c) PtSb e (d) PtSn, obtidos a partir do método do pó (Cu, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas.

Os materiais analisados apresentaram excelente perfil de difração atestando a característica cristalina dos mesmos. Os dados obtidos nos difratogramas foram comparados a uma base de dados através do software PCPDFWin® 2.4 - JCPDS-ICDD, comprovando a natureza dos materiais analisados como sendo os intermetálicos desejados, sem presença de impurezas que pudessem ser detectadas através da técnica de DRX. A Tabela 01 reúne os parâmetros cristalográficos referentes a cada material analisado, a partir do qual pode ser verificado que a almejada variação estrutural do material em relação à Pt policristalina foi alcançada.

Tabela 01: Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos intermetálicos com os dados da literatura.

Intermetálicos	Sistema	Grupo	Distâncias (Å)	
			a	c
PtMn	Tetragonal	P4/mmm (123)	2,827	3,669
PtPb	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4,24	5,48
PtSb	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4,13	5,47
PtSn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4,10	5,44

Através da comparação dos dados obtidos por DRX com a base de dados Crystmet (WHITE et al., 2002), foi possível obter as estruturas cristalinas (Figura 02) e as distâncias interatômicas desta estrutura, relacionadas na Tabela 02, utilizando o software Carine Crystallography® 3.1.

Tabela 02: Distâncias interatômicas dos intermetálicos.

Materiais	Distância (Å)		
	Pt-Pt	Pt-M	M-M
Pt	2,81	-	-
PtMn	2,00	2,32	2,00
	2,83		2,83
	3,67		3,67
PtPb	2,74	2,81	3,67
	4,24		
PtSb	2,74	2,75	3,63
	4,13		
PtSn	2,72	2,73	3,60
	4,10		

4.2.2 MEV- EDX

A técnica de MEV foi realizada com análise de superfície por EDX, utilizando o equipamento LEO 440, que tem como acessório um detector EDS da marca OXFORD, modelo 7060, com resolução de 113 eV. Foram realizadas análises por EDX em diversos pontos (10 a 15), escolhidos aleatoriamente na superfície do material, a partir das quais se pode calcular a composição média atômica de cada elemento presente no intermetálico analisado. Na Figura 04 é apresentada a imagem obtida a partir da análise da amostra PtMn por MEV-EDX.

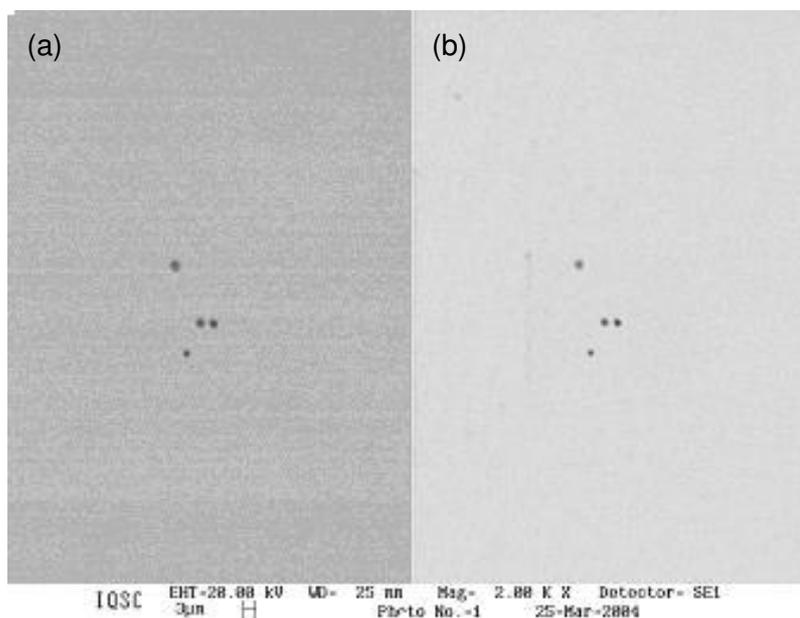


Figura 04: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para o intermetálico PtMn, por: (a) detecção de elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários.

A análise de MEV-EDX foi aplicada a todos os materiais, visto que possibilita uma melhor visualização das prováveis presenças de fases distintas na superfície do material. Os dados obtidos por MEV-EDX, reunidos na Tabela 03, sugerem que dentro dos limites considerados aceitáveis, obteve-se êxito na metodologia empregada para a obtenção dos intermetálicos ordenados, na proporção estequiométrica almejada, incluindo-se os intermetálicos PtPb e PtSb, cujos metais constituintes possuem pontos de fusão acentuadamente distintos.

Tabela 03: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos intermetálicos.

Intermetálicos	Porcentagens atômicas médias \pm desvio padrão				
	Pt	Mn	Pb	Sb	Sn
PtMn	49,55 \pm 1,03	50,45 \pm 1,03	-	-	-
PtPb	49,87 \pm 2,61	-	50,13 \pm 2,61	-	-
PtSb	45,12 \pm 5,11	-	-	54,88 \pm 5,11	-
PtSn	45,72 \pm 1,05	-	-	-	54,26 \pm 1,05

Ao analisar os desvios padrões apresentados na Tabela 03, verifica-se uma elevada dispersão nos dados obtidos pela análise do intermetálico PtSb, que apresentou um valor de desvio padrão igual a 5,11. Esta dispersão de dados pode ser devido à presença de fases distintas na superfície do material. Para elucidar esta questão, foram realizados ensaios complementares para o intermetálico PtSb utilizando-se a imagem de elétrons retroespalhados e análise em linha a partir da imagem apresentada na Figura 05, que mostra como inserto, os perfis topográficos e de composição em relação aos elementos Pt e Sb.

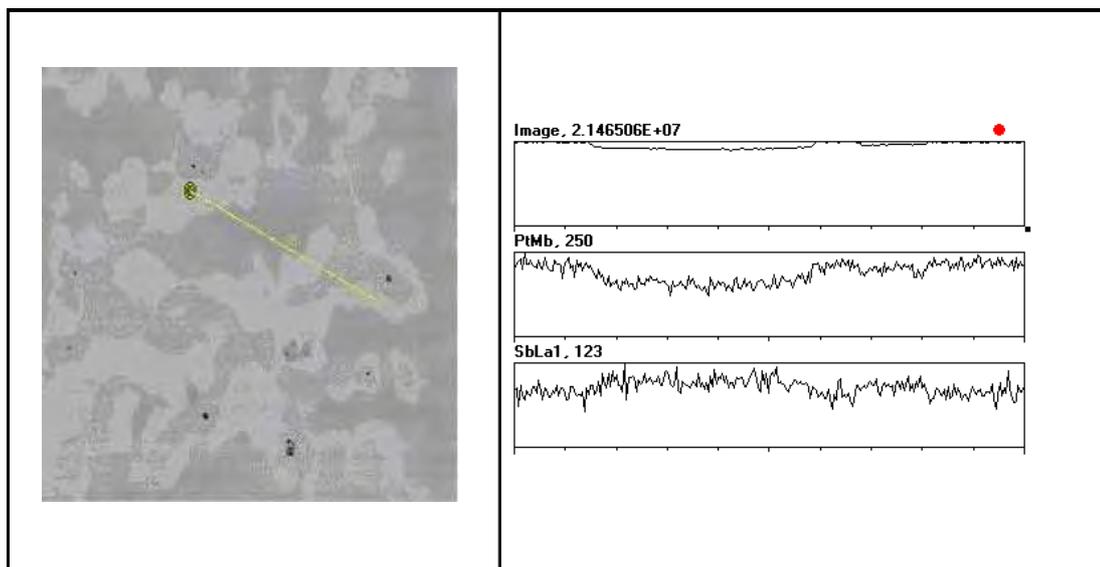


Figura 05: Micrografia obtida para o intermetálico PtSb ampliada em 2000x, usando o detector de elétrons retroespalhados. Nesta figura a linha amarela mede, aproximadamente, 95,63 μm, sobre a qual foi realizada a análise apresentada no inserto. O inserto apresenta, em seqüência, os dados obtidos de topografia, quantidade de Pt e quantidade de Sb.

Verifica-se claramente na imagem da Figura 05, pela diferença de tonalidades cinza, a existência de duas fases distintas de PtSb, sendo topograficamente semelhantes mas, em uma das fases há predominância do elemento Pt enquanto que na outra fase predomina o elemento Sb. Com os dados coletados até o momento não foi possível tecer considerações a respeito da natureza das fases envolvidas no material, no entanto novas tentativas serão realizadas para o aprimoramento, tanto do processo de obtenção do intermetálico quanto da análise superficial.

4.2.3 XPS

A técnica de XPS foi utilizada para caracterizar os materiais quanto à sua estrutura eletrônica superficial, a fim de estabelecer uma correlação entre a atividade eletrocatalítica e as características físico-químicas da superfície eletródica. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas. Na Figura 06 pode ser observado o espectro completo, com os respectivos níveis energéticos envolvidos, registrado para a superfície de Pt pura. De uma forma geral, todos os espectros obtidos, tanto para os metais puros envolvidos quanto para os intermetálicos, apresentaram boa definição dentro do intervalo de energias explorado, permitindo, devido à energia da fonte Síncrotron, a análise desde níveis mais externos quanto àqueles mais próximos do núcleo atômico. Como forma de comparação, todos os sinais foram normalizados em relação à corrente da radiação incidente na câmara de amostra.

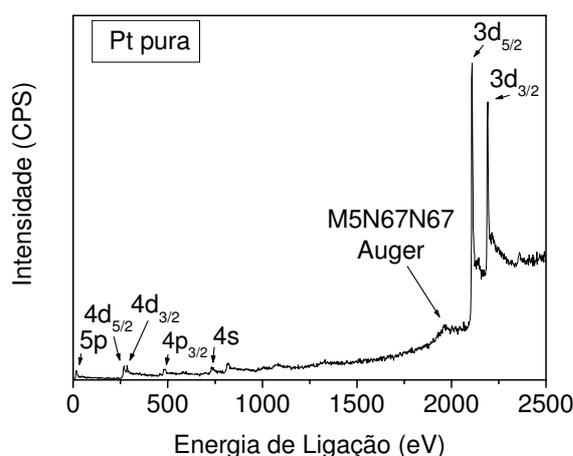


Figura 06: Espectro de XPS obtido para a superfície de Pt pura utilizada na obtenção dos intermetálicos.

A Figura 07 apresenta os picos de XPS referentes aos subníveis energéticos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ para todos os intermetálicos, comparados à Pt pura. Estes picos foram selecionados para análise dos materiais, visto serem aqueles de melhor resolução e por estarem presentes, sem nenhum tipo de sobreposição, em todos os espectros obtidos.

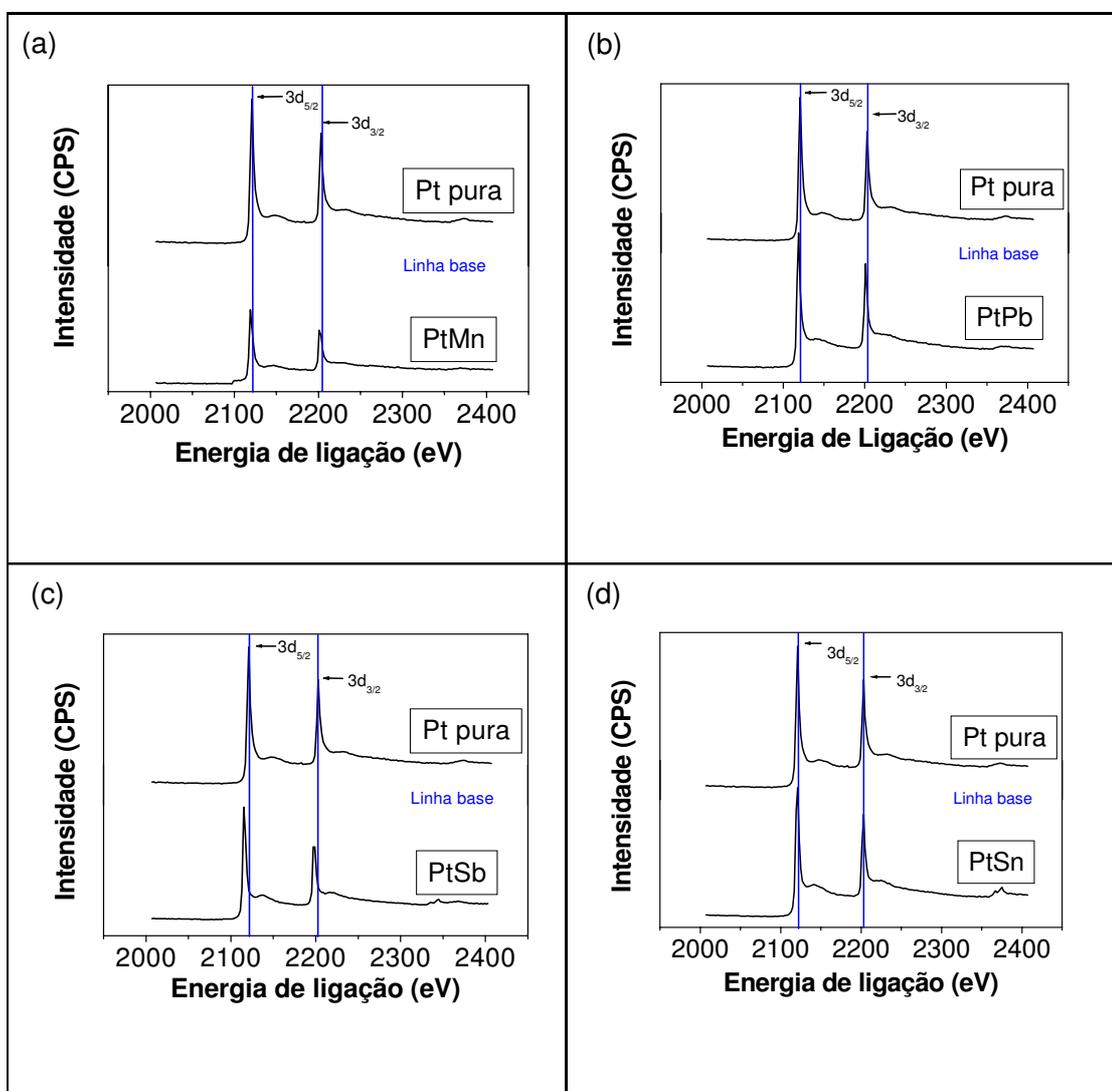


Figura 07: Espectros de XPS, para os picos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ da Pt, para os intermetálicos: (a) PtMn; (b) PtPb; (c) PtSb e (d) PtSn.

A partir dos dados obtidos pode-se notar que as energias de ligação para esses picos apresentaram deslocamento para valores menores, quando comparados à Pt pura, sendo para os intermetálicos PtMn (2eV); PtPb (2eV) e PtSb (6eV). O intermetálico PtSn não apresentou deslocamento em relação aos picos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ da Pt pura, no entanto, houve uma variação de 10 eV, para valores de energia de ligação maiores, para o pico referente ao subnível $3d_{3/2}$ do Sn. A partir destes resultados verifica-se, de uma forma geral, a efetiva obtenção de um material distinto dos metais puros, que provoca um rearranjo da densidade eletrônica dos elementos envolvidos e conseqüente variação da energia de ligação referente aos elétrons correspondentes. Uma análise preliminar considerando-se a diferença de eletronegatividade dos metais envolvidos ou ainda a presença de níveis energéticos vazios dos metais em relação à Pt (RODRIGUEZ et al., 1991a,b), não permite explicar os resultados obtidos. No entanto, pode-se assegurar que a formação dos intermetálicos leva a uma configuração eletrônica superficial distinta da Pt e que, certamente, influenciará nas propriedades eletrocatalíticas do material quando utilizado na oxidação do etanol.

4.3 Confeção dos Eletrodos Intermetálicos

As pastilhas intermetálicas foram cortadas, na forma de cilindros, de aproximadamente 2,0 mm de espessura por 7,0 mm de diâmetro em uma máquina de corte (Isomet® 2000, Buehler, USA) com disco diamantado, embutidas em Teflon®, lixadas e polidas em politriz motorizada. A superfície metálica do eletrodo foi polida com lixa 600 mesh e pasta de diamante (Aratec® 1/4 μ), sendo que após o polimento, as amostras foram limpas em ultra-som por 15 minutos até obtenção de um acabamento especular. Esta configuração de eletrodo, mostrada na Figura 08, é adequada à obtenção dos estudos eletroquímicos através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.



Figura 08: Representação da montagem dos eletrodos intermetálicos.

Para as análises de FTIR foram utilizadas as pastilhas intermetálicas, sem embuti-las no tarugo de Teflon®, com dimensões de 3 mm de espessura e 6 mm de diâmetro. Estas pastilhas foram soldadas (solda ponto) com fios de platina, nas laterais, para estabelecer o contato elétrico do eletrodo com o potenciostato.

4.4 Técnicas Eletroquímicas

4.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações quantitativas e qualitativas sobre os processos que acontecem na interface (GONZALEZ e TICIANELLI, 2005). Esta versatilidade combinada com a facilidade de medida tem resultado num extensivo uso da voltametria cíclica no campo da eletroquímica.

A técnica consiste em submeter um eletrodo, denominado eletrodo de trabalho, a um potencial de forma de onda triangular (sinal de excitação). O voltamograma cíclico é uma curva gráfica obtida através da medida de corrente no eletrodo de trabalho durante a varredura de potencial. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta à aplicação desse potencial (BARD e FAULKNER, 1980; KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

Em um experimento de voltametria cíclica são utilizados três eletrodos: um eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse será investigada; um eletrodo de referência cuja função é a de fornecer um potencial elétrico fixo e definido; e por um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que tem como função principal minimizar os erros causados pela resistência da célula no controle do potencial do eletrodo de trabalho.

Em um voltamograma típico, os principais parâmetros de interesse medidos são os valores do *onset potential* (OP), dos potenciais de pico anódico (Epa) e catódico (Epc), e as correntes de pico anódico (ipa) e catódico (ipc). O OP é definido como o potencial de início de oxidação. Este parâmetro eletroquímico é importante na análise dos materiais anódicos, pois identifica a quantidade de energia necessária para que a reação de oxidação de etanol ocorra sobre a superfície dos intermetálicos, fornecendo informações sobre a etapa de adsorção da espécie. Quando um potencial se torna positivo o suficiente para que ocorra a oxidação da espécie na superfície do eletrodo, há um aumento da corrente anódica até atingir um máximo (ipa). Como a concentração da espécie oxidada na interface eletrodo/solução, nesta etapa, torna-se muito pequena, observa-se um decréscimo da corrente após ter sido atingido o máximo, pois o passo determinante vem a ser agora a difusão da espécie eletroativa ao eletrodo. Quando invertida a varredura de potencial, no sentido catódico (para potenciais mais negativos), a espécie é então reduzida observando-se um aumento da corrente catódica (ipc) a um determinado potencial (Epc).

Na avaliação eletroquímica da reação de oxidação do etanol, para todas as voltametrias cíclicas, foi realizada uma série de 20 ciclos a uma velocidade de 10 mV s^{-1} , temperatura ambiente ($25 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$), num intervalo de potenciais de 0,3 a 1,2 V para o PtPb e de 0,3 a 1,1 V para os demais materiais.

Tanto para os experimentos de voltametria cíclica quanto para os de cronoamperometria, as soluções de etanol (Merck®, p.a.) e ácido sulfúrico (Merck®, 96%, Suprapur) foram preparadas com água destilada e deionizada (Barnstead®, $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) e deareadas por borbulhamento durante 15 minutos, por gás nitrogênio (White Martins®, 5.0), sendo que a passagem do gás N_2 foi mantida constante

durante todo o experimento. Ambos os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos: como eletrodo de trabalho a Pt policristalina e os materiais intermetálicos, o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) e um fio de platina como contra-eletrodo; conectados a um Potenciostato/Galvanostato (EGG & PAR®), modelo 283, interfaceado a um PC com o software M270 (EGG & PAR®).

4.4.2 Cronoamperometria

O estudo da variação da resposta da corrente em função do tempo, sob controle potencioestático, chama-se de cronoamperometria (BRETT e BRETT, 1996). Na cronoamperometria, usualmente é aplicado um potencial de onda quadrada, repetitivamente, e a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é monitorada em função do tempo. Na cela eletroquímica, observa-se uma variação de corrente devido o processo catalítico (PLAMBECK, 1982). Esta técnica é usada para estudar as reações eletroquímicas controladas por difusão e mecanismos eletroquímicos complexos. A técnica de cronoamperometria, ao proporcionar informações de desempenho no estado estacionário, permite analisar o comportamento dos eletrocatalisadores num sistema semelhante ao funcionamento de uma célula a combustível.

As curvas cronoamperométricas foram realizadas a temperatura ambiente ($25 \pm 1,0$ °C), utilizando um tempo de 600 s, tempo suficiente para que haja uma estabilização no valor da corrente obtida. Os transientes de corrente foram obtidos em diferentes intervalos de potenciais selecionados com base na análise dos

dados de potencial de início de oxidação e do potencial de pico anódico da oxidação do etanol, obtidos a partir da voltametria cíclica para cada material.

4.4.3 FTIR

Espectroscopia de Infravermelho é uma técnica analítica que permite a determinação da estrutura molecular, identificando grupos funcionais presentes e tipos de ligações químicas. Também pode ser usada para determinações quantitativas de substâncias conhecidas. A radiação infravermelha faz com que átomos ou grupo de átomos dos compostos orgânicos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia infravermelha em certas regiões do espectro (SOLOMONS, 2000). O espectro de absorção é um gráfico de comprimento de onda, ou número de onda, *versus* a quantidade de radiação transmitida, obtido quando um composto orgânico é atingido por um feixe de radiação eletromagnética e absorve energia em determinados comprimentos de onda e transmite energia em outros, o registro destes resultados é então chamado de espectro (MCMURRY, 1997).

A técnica de FTIR que se desenvolveu muito nos últimos anos, tem várias vantagens sobre os instrumentos de dispersão. A radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes. Um deles percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável (espelho móvel). Ao variar as distâncias, obtêm-se uma seqüência de interferências construtivas e destrutivas e,

conseqüentemente, variações da intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio das freqüências (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Na Figura 09, é apresentado um esquema de funcionamento dos ensaios de FTIR.

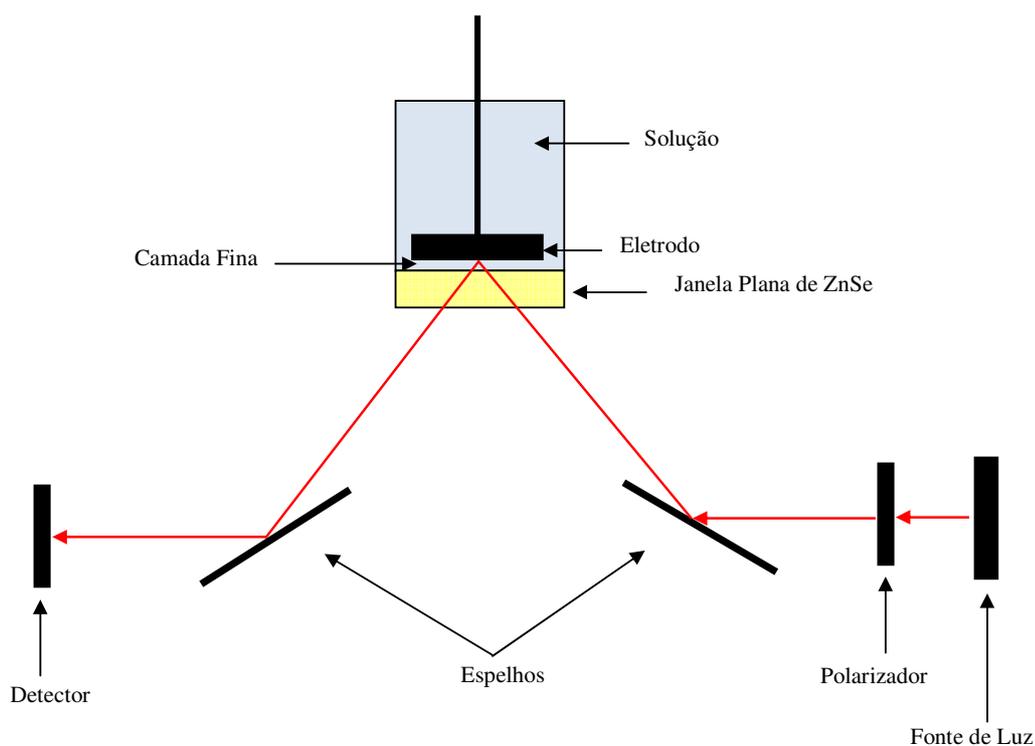


Figura 09: Desenho esquemático simplificado do caminho óptico do feixe na câmara de medida no método de espectroscopia de infravermelho por reflectância externa.

Métodos espectroscópicos são úteis na elucidação de mecanismos eletroquímicos complexos, como o que ocorre durante a oxidação do etanol. Experimentos de FTIR permitem estabelecer os intermediários e produtos da

reação, bem como a dependência da quantidade das espécies no potencial aplicado (IWASITA, 2002).

Os estudos de FTIR foram realizados para os eletrodos de Pt policristalina e intermetálicos PtSb e PtSn nos potenciais de 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9 V; em todos os ensaios, os eletrodos foram polarizados em 0,05 V durante 10 minutos a 25 °C ($\pm 1,0$), a uma velocidade de 50 varreduras interferométricas. Este curto intervalo de tempo foi necessário para evitar que as espécies resultantes da oxidação do etanol difundissem para fora da camada fina e não fossem detectadas. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica para infravermelho, de três eletrodos: eletrodo de trabalho, ERH e um fio de platina como contra-eletrodo. A célula eletroquímica IR foi equipada com uma janela de seleneto de zinco (ZnSe), que permite a análise de bandas até 750 cm^{-1} .

Inicialmente um espectro referência (R_0) foi medido a 0,05 V e então uma seqüência de 15 espectros foi coletada, com a aplicação dos potenciais estudados, durante a absorção eletroquímica e oxidação do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções de etanol (Merck®, p.a.) e ácido sulfúrico (Merck®, 96%, Suprapur) foram preparadas com água destilada e deionizada (Barnstead®, 18,2 M Ω cm) e deareadas por borbulhamento durante 15 minutos, por gás nitrogênio (Aga®, 5.0), sendo que a cada seqüência de espectros era borbulhado novamente gás N_2 na solução por 10 minutos. As análises de FTIR foram conduzidas por um espectrômetro Nicolet®, modelo 670, com um detector MCT, interligado a um potenciostato Wenking® POS 73 e um gerador de funções Prodis 1/161; interligados a um PC com o software OMNIC E.S.P.® 5.2. É importante salientar que os estudos de FTIR foram realizados em colaboração com o Instituto de Química da USP de São Carlos.

4.5 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica desses materiais foi realizada através de experimentos de voltametria cíclica em solução de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , apresentadas na Figura 10, com a execução de séries de vinte ciclos a uma velocidade de 50 mV s^{-1} , temperatura ambiente ($25 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$), num intervalo de potenciais de 0,0 a 1,2 V. As soluções de ácido sulfúrico (Merck®, 96%, Suprapur) foram preparadas com água destilada e deionizada (Barnstead®, $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) e deareadas por borbulhamento durante 15 minutos, por gás nitrogênio (White Martins®, 5.0), sendo que a passagem do gás N_2 foi mantida constante durante todo o experimento. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos: como eletrodo de trabalho a Pt policristalina e os materiais intermetálicos, o ERH e um fio de platina como contra-eletrodo; conectados a um Potenciostato/Galvanostato (EGG & PAR®), modelo 283, interfaceado a um PC com o software M270 (EGG & PAR®).

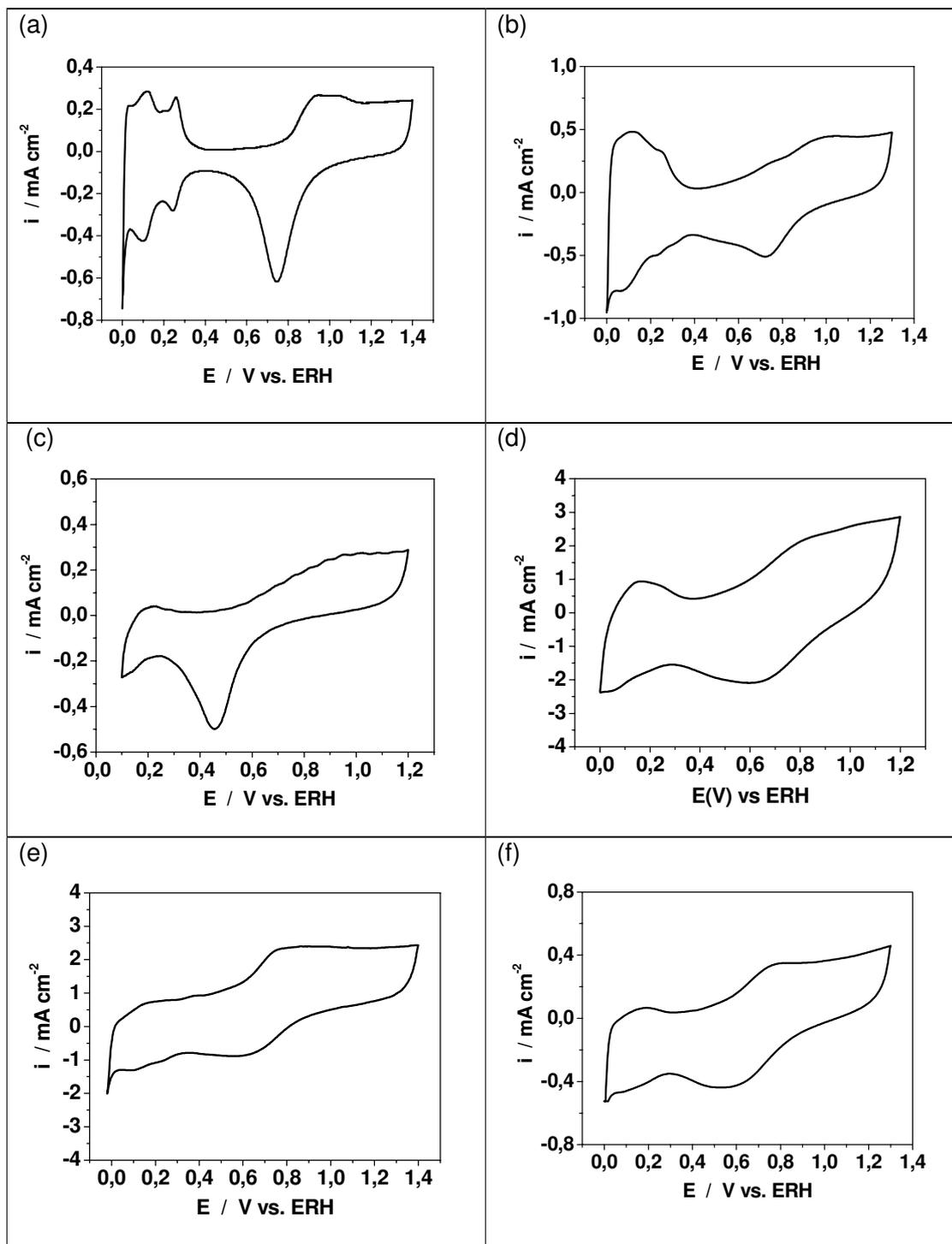


Figura 10: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20 ciclos, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo.

Através da Figura 10b pode-se observar que o intermetálico PtMn apresentou processos que podem ser atribuídos à adsorção/dessorção de hidrogênio, no intervalo de potenciais de 0,0 a 0,3 V, semelhantes àqueles observados para a superfície de Pt pura, mas sem a mesma definição de picos. Na Figura 10d, nota-se para o PtPb, que os picos de oxidação de hidrogênio estão menos definidos, tanto na varredura anódica como na catódica; já para o PtMo, PtSb e PtSn, Figuras 10c, 10e e 10f os picos se tornam imperceptíveis, ou seja, estes materiais não apresentaram a mesma característica em relação à região do hidrogênio, exibindo somente os picos de oxidação e redução da superfície eletródica. Os eletrodos intermetálicos apresentaram durante a caracterização eletroquímica uma ótima estabilidade nas condições onde foi realizada a ciclagem de potenciais e nenhuma deterioração da superfície ou aumento das correntes envolvidas foram observados mesmo após serem realizados 20 ciclos nos intervalos de potenciais indicados. A Tabela 04 reúne os parâmetros eletroquímicos obtidos na varredura anódica dos voltamogramas da Pt policristalina e dos intermetálicos.

Tabela 04: Parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica, após 20 ciclos, sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹.

Materiais	E _p (V) vs. ERH	i _p (mA cm ⁻²)
Pt	0,96	0,26
PtMn	1,03	0,43
PtMo	1,02	0,27
PtPb	0,93	2,40
PtSb	0,85	2,37
PtSn	0,82	0,34

A partir dos dados reunidos na Tabela 04¹ podem ser considerados como promissores os materiais eletródicos PtPb, PtSb e PtSn que apresentam patamares de oxidação em potenciais menos positivos em relação a Pt policristalina, desta forma, a formação de óxidos poderá ocorrer em potenciais menos positivos, favorecendo o processo de oxidação de intermediários e produtos, resultantes da oxidação do etanol, que possam bloquear a superfície eletródica.

Ensaio de espectroscopia de absorção atômica foram realizados para determinar quantitativamente a presença dos metais Mn, Sb e Sn em uma solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹. Através da técnica de voltametria cíclica os eletrodos intermetálicos de PtMn, PtSb e PtSn foram submetidos a varreduras de potenciais, no intervalo de 0,0 a 1,2 V, a uma velocidade 100 mV s⁻¹, durante 100 ciclos. As soluções eletrolíticas de H₂SO₄ de cada intermetálico foram armazenadas em recipientes limpos para posterior análise. Na Figura 11, são mostradas as curvas obtidas a partir deste ensaio de absorção atômica e na Tabela 05 verificam-se os resultados quantitativos destas análises.

¹ Para a elaboração desta tabela foi admitido como E_p o potencial no qual o gráfico apresenta uma forma de "ombro", tendo em vista que os voltamogramas (Figura 10) não apresentaram picos. Neste experimento os picos não são observados porque se trata de um processo superficial e não um processo que envolva difusão de espécies.

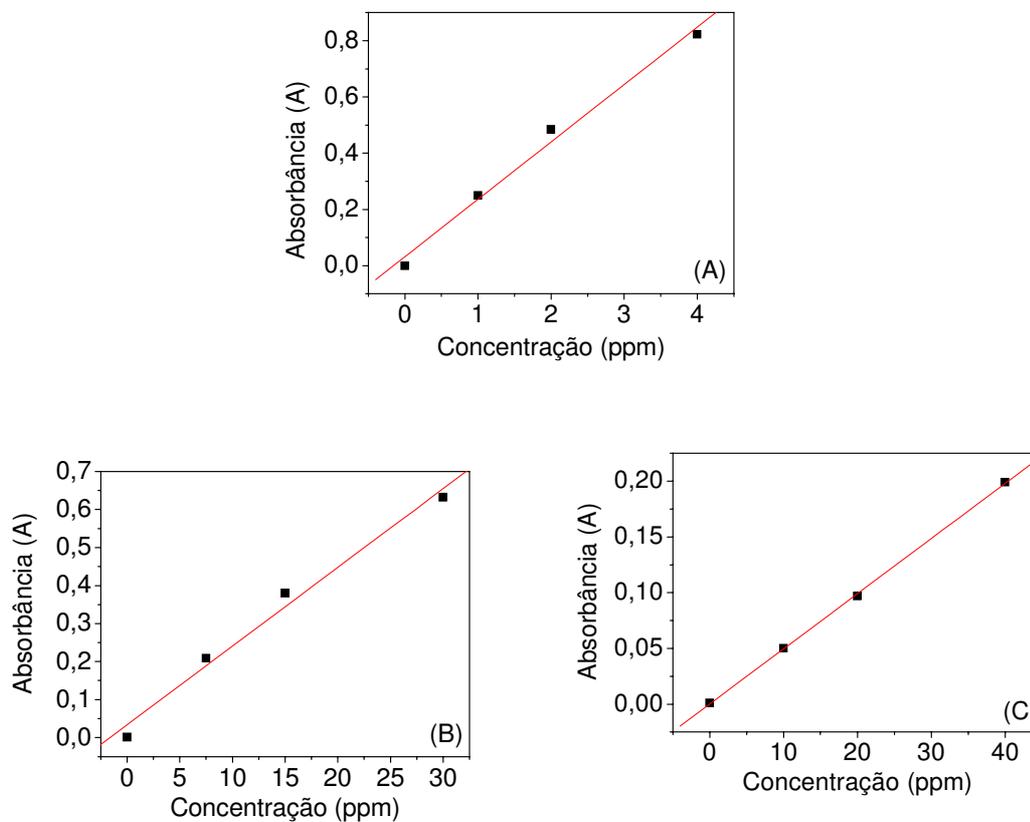


Figura 11: Curvas obtidas através dos ensaios de Espectroscopia de Absorção Atômica para (a) Mn, (b) Sb e (c) Sn.

Tabela 05: Resultados das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Metais	Quantidade dos metais em 600 mL da solução eletrolítica (ppm)
Mn	$0,048 \pm 0,002^2$
Sb	$0,240 \pm 0,012$
Sn	Não detectado

² Desvio padrão de $\pm 5\%$ obtido pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

De acordo com os resultados mostrados acima, percebe-se a mínima ou nula presença de metais de transição, participantes da fase intermetálica, na solução eletrolítica, depois de realizados 100 ciclos. Constatando-se assim, que os intermetálicos estudados possuem uma ótima estabilidade físico-química frente ao número de ciclos realizados, mostrando, além disso, uma grande possibilidade na utilização dos mesmos em sistemas reais.

4.6 Cálculo da Área dos Eletrodos

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de Pt policristalina foi determinada pela integração da carga de oxidação de hidrogênio, região que abrange o intervalo de potenciais de 0,0 a 0,4 V *versus* ERH, através do voltamograma cíclico em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ (Figura 12), assumindo-se uma carga de 210 μC/cm² para formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície de Pt. O grau de recobrimento de hidrogênio tende a 1 na medida em que o potencial reversível da reação de desprendimento de hidrogênio é próximo de 0 V *versus* ERH, correspondendo a uma carga total circulada de 210 μC/cm² (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Este método, apesar de aproximado, reflete de modo real a área disponível para as reações eletroquímicas (SALGADO E GONZALEZ, 2003).

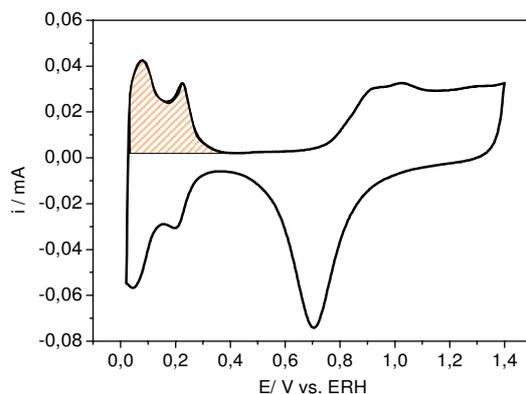


Figura 12: Voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. No gráfico foi assinalada a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.

Para estimar a área eletroquimicamente ativa da fase intermetálica ordenada PtSb *a priori*, foram realizados experimentos de FTIR para determinar de que forma a molécula de monóxido de carbono adsorve sobre a superfície do eletrodo. Os resultados, apresentados na Figura 13, mostraram que a molécula de monóxido de carbono adsorve linearmente sobre a superfície do eletrodo de PtSb.

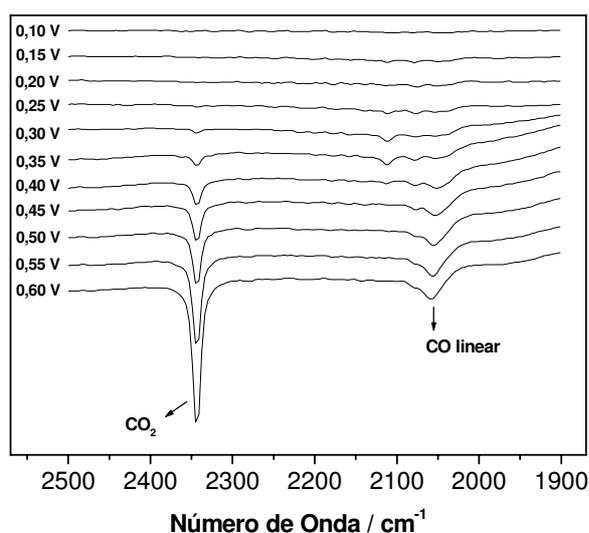


Figura 13: Espectro de FTIR do material PtSb em solução de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com monóxido de carbono adsorvido em diferentes potenciais (obtido de Anderson Luiz de Nicolai – dissertação de mestrado, UNESP, 2006).

Admitindo que todas as moléculas de monóxido de carbono adsorvidas na superfície do intermetálico PtSb estão ligadas linearmente, foi possível estimar a área real do eletrodo de PtSb, por voltametria cíclica, através da oxidação do monóxido de carbono adsorvido. A superfície foi saturada com monóxido de carbono através do borbulhamento do gás durante 10 minutos a 0,05 V. O excesso de CO foi então eliminado através do borbulhamento de N₂ durante 10 minutos e então foi realizada a voltametria cíclica, a 50 mV s⁻¹, no intervalo de potenciais de 0,1 a 1,2 V (Figura 14). O primeiro ciclo forneceu a carga total de oxidação do CO, um segundo ciclo foi realizado para checar a recuperação do perfil voltamétrico original. Foi assumido que a oxidação de uma monocamada de CO gera uma carga de 420 μC/cm² da área real (CAMARA, et al, 2004). A partir das cargas envolvidas, os valores calculados da área eletroquimicamente ativa foram 0,33 cm² e 0,43 cm² para Pt e PtSb, respectivamente.

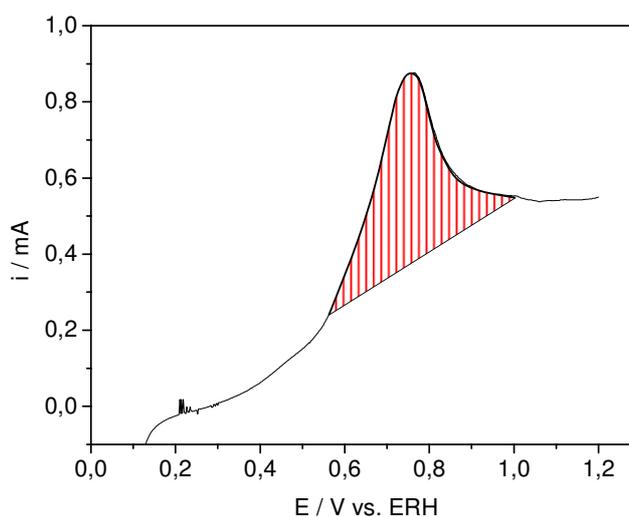


Figura 14: Voltamograma cíclico do intermetálico PtSb em solução de H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ com CO_{ads}, a 25 °C. v = 50 mV s⁻¹. No gráfico foi assinalada a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do CO.

O método utilizado para a determinação da área eletroquimicamente ativa dos intermetálicos PtMn, PtSn e PtPb compreende ensaios de Microscopia de Tunelamento de Elétons (STM), usando um microscópio comercial Pico® SPM – Molecular Imaging Co , apresentados na Figura 15.

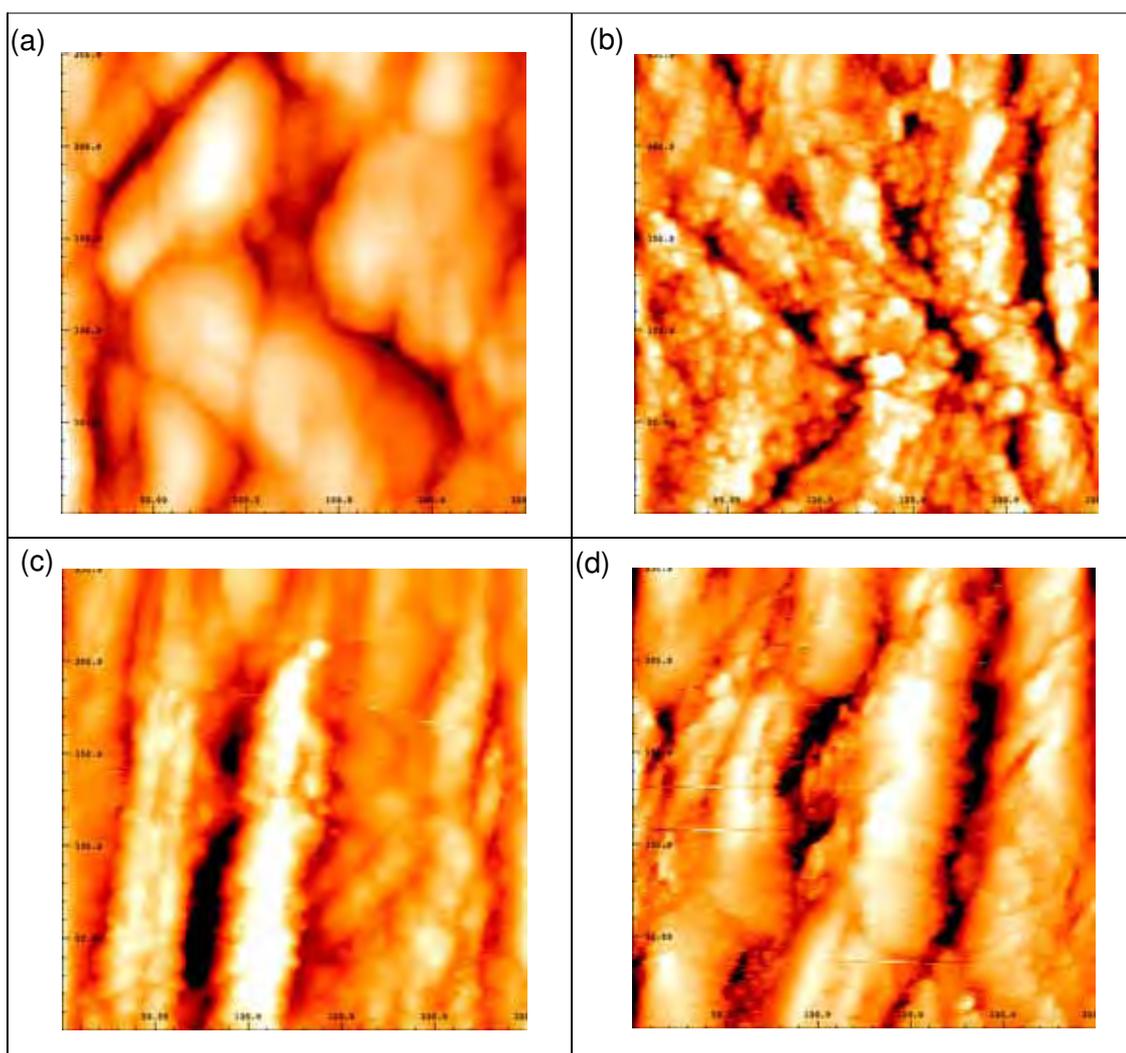


Figura 15: Imagens de STM obtidas *ex-situ* com resolução de 250 x 250 nm para: (a) PtMn; (b) PtPb; (c) PtSb e (d) PtSn.

A morfologia da superfície obtida através da técnica de STM permite estimar a rugosidade de cada material. A área ativa das fases intermetálicas ordenadas PtMn, PtSn e PtPb foi determinada pela comparação da rugosidade destes materiais em relação ao PtSb. Os valores obtidos foram $0,30 \text{ cm}^2$ para PtMn, $0,41 \text{ cm}^2$ para o PtSn e $1,56 \text{ cm}^2$ para PtPb.

É importante salientar que os procedimentos de obtenção das fases intermetálicas ordenadas (descritos na seção 4.1) e as técnicas de caracterização das fases intermetálicas ordenadas (seção 4.2), bem como a confecção dos eletrodos intermetálicos (seção 4.3), a caracterização eletroquímica (seção 4.5) e o cálculo da área ativa dos eletrodos (seção 4.6) foram partes de projetos realizados por membros do Grupo de Eletrocatalise da UNESP de Bauru ao longo de quatro anos de pesquisa.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Voltametria Cíclica

A Figura 16 apresenta os voltamogramas cíclicos representativos para o eletrodo de Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn em solução de C_2H_5OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

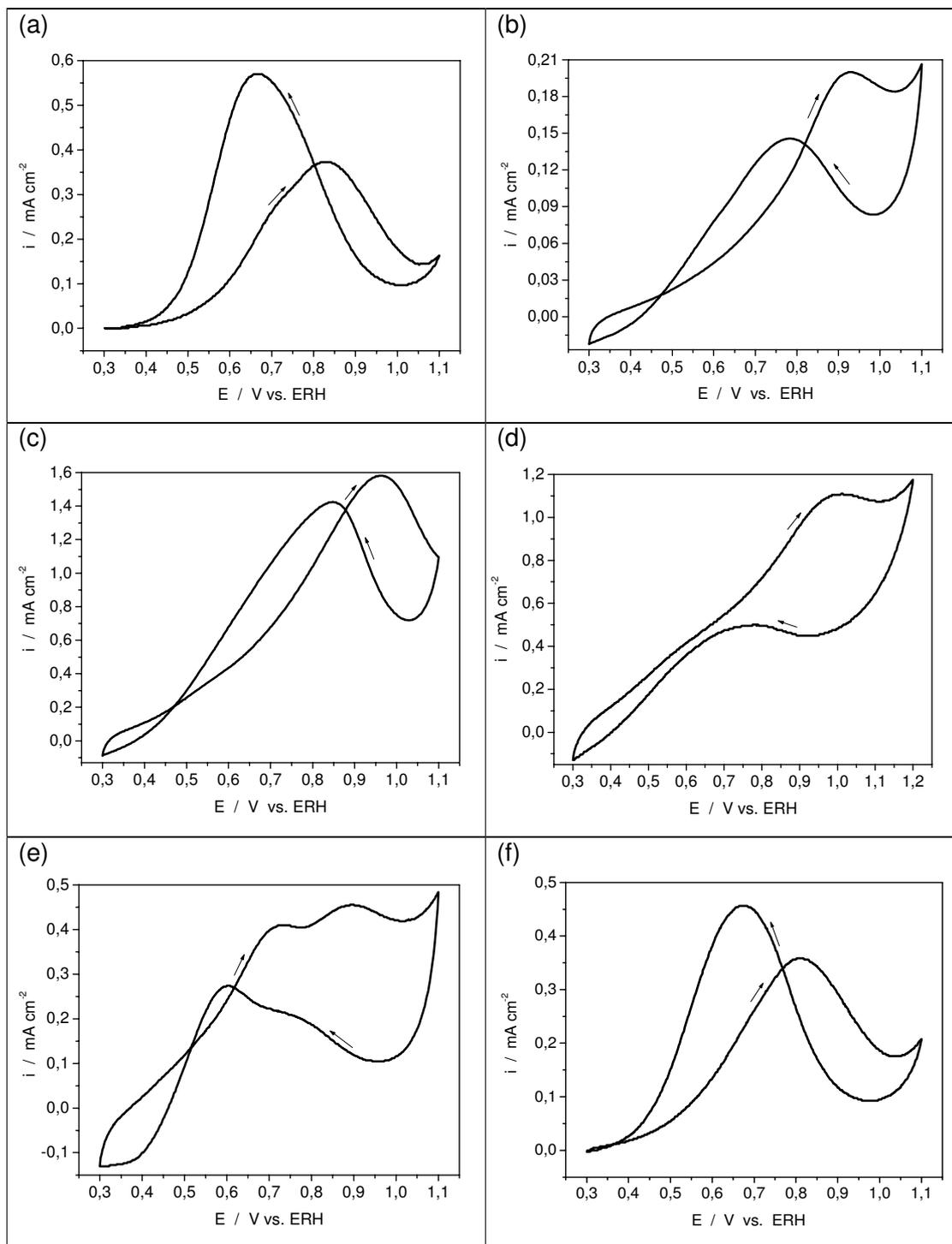
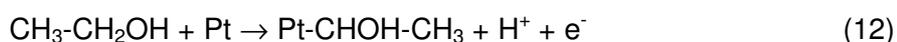
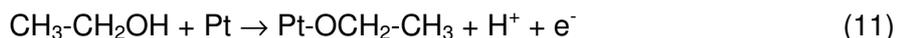


Figura 16: Voltamogramas cíclicos da (a) Pt policristalina e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 20 ciclos, a 25°C . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo.

Na Figura 16a é apresentado o perfil voltamétrico da oxidação do etanol sobre o eletrodo de Pt policristalina, cuja atividade eletrocatalítica já é bastante conhecida na oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido (LEUNG et al., 1988 e 1989; GAO et al., 1989; SCHMIDT et al., 1996; GOOTZEN et al., 1996; XIA et al., 1997; LAMY et al., 2001; CAMARA et al. 2004 e 2005; OLIVEIRA et al., 2005). A oxidação do etanol sobre a superfície da Pt policristalina (Figura 16a), apresentou um pico de corrente bem definido a 0,81 V, observado durante a varredura anódica do potencial; na varredura catódica observa-se um pico de corrente anódica em 0,68 V. De acordo com LAMY et al. (LAMY et al., 2001), a oxidação do etanol sobre a superfície da Pt é caracterizada pela presença de dois picos de corrente, localizados em cerca de 0,8 V e de 1,3 V vs. ERH, durante a varredura anódica. Segundo CHEN e SCHELL (CHEN e SCHELL, 2000) os picos de corrente anódica, observados através da voltametria cíclica na oxidação do etanol sobre a superfície de Pt policristalina, ocorrem em valores de potencial nos quais os radicais hidroxilas ligados à superfície se formam a uma velocidade apreciável. Na região do potencial onde a adsorção do OH torna-se expressiva é registrado o pico anódico da corrente. Durante a varredura catódica, óxidos de Pt são reduzidos e ocorre uma reação de re-oxidação dos adsorbatos remanescentes que ficam na superfície formados grande parte pelo grupo metila (IWASITA e PASTOR, 1993), como indica a presença de um intenso pico de corrente anódico, a cerca de 0,7 V (OLIVEIRA et al., 2005). Segundo IWASITA e PASTOR (IWASITA e PASTOR, 1993), a adsorção das moléculas de alcoóis sobre a superfície de Pt policristalina ocorre de forma muito rápida e ocasiona a auto-inibição da reação através da formação de espécies adsorvidas, as quais são muito difíceis de oxidar. Moléculas de etanol apresentam dois locais reativos que podem interagir com um catalisador metálico durante o

processo de adsorção, o grupo OH e o átomo de carbono- α . A molécula pode então começar a adsorver através de um destes grupos depois da respectiva ruptura da ligação O-H ou C-H.



Isto pode ser considerado o passo inicial da adsorção do etanol. Quaisquer outros adsorbatos que bloqueiem a superfície ou intermediários da reação adsorvidos devem ser produzidos de reações adicionais às reações (11) e (12). De acordo com IANNIELLO et al. (IANNIELLO et al., 1999), a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, como o etanol, nos eletrodos de Pt, é acompanhada pela formação de intermediários da reação fortemente adsorvidos que bloqueiam os sítios ativos da superfície.

O estudo da reação de oxidação de etanol sobre a superfície da Pt policristalina foi realizado com a finalidade de se obter parâmetros eletroquímicos que permitam analisar, por comparação, o desempenho dos eletrodos intermetálicos ordenados.

A análise dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos intermetálicos mostrou que durante os vinte ciclos realizados não houve deslocamento do potencial de pico anódico, o que permite sugerir que os materiais investigados apresentaram estabilidade eletroquímica nas condições experimentais utilizadas, não ocorrendo mudança na composição do eletrodo ou até mesmo perda de material do eletrodo para a solução. Para os intermetálicos PtMo, PtPb e PtSb (Figuras 16c, 16d e 16e,

respectivamente) foi observado um aumento na densidade de corrente³ de oxidação do etanol em relação à Pt, indicando que a superfície destes materiais é menos susceptível a desativação dos sítios ativos; já os eletrodos de PtMn e PtSn (Figuras 16b e 16f, respectivamente) parecem sofrer algum tipo de bloqueio superficial que pode ser resultado da adsorção de intermediários e produtos da reação de oxidação do etanol.

Na Tabela 06 estão reunidos os parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica.

Tabela 06: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do etanol obtidos por voltametria cíclica (varredura anódica), após a realização de 20 ciclos, sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) em solução de C_2H_5OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Intermetálico	OP (V) vs. ERH	i_p (mA cm^{-2})	E_p (V) vs. ERH
Pt	0,464	0,373	0,816
PtMn	0,496	0,200	0,924
PtMo	0,422	1,581	0,958
PtPb	0,626	1,105	0,986
PtSb	0,402	0,409	0,720
PtSn	0,444	0,358	0,802

³ Para o intermetálico PtMo não foram realizados ensaios de STM, sendo assim não obteve-se o valor de rugosidade da superfície para o cálculo da área ativa.

A natureza do material e as estruturas geométricas e eletrônicas do eletrodo têm um papel chave na adsorção e eletrooxidação dos alcoóis alifáticos, pois afetam grandemente na atividade eletrocatalítica. Isto pode ser verificado na literatura através de voltamogramas cíclicos da oxidação do etanol sobre monocristais de Pt que apresentam comportamentos diferentes quando comparados à Pt policristalina. (MORIN, 1990). Para os intermetálicos PtMo, PtSb e PtSn observa-se um deslocamento do OP para valores menos positivos quando comparados à Pt policristalina, indicando que a oxidação do etanol está sendo favorecida sobre estas superfícies. Estudos anteriormente realizados com ligas de PtSn, dispersas sobre uma matriz polimérica de polianilina (LABORDE et al., 1994) ou diretamente depositadas na membrana trocadora de prótons (DELIME et al., 1999), mostraram um significativo deslocamento do OP, cerca de 0,2 V, para valores menos positivos comparados à eletrodos de Pt-Nafion[®] para a oxidação do etanol. Os eletrocatalisadores PtSb e PtSn apresentaram picos de oxidação do etanol em potenciais menos positivos que a Pt; tal constatação permite sugerir que sobre a superfície destes materiais a formação de espécies OH adsorvidas deva ocorrer em potenciais menos positivos.

A Figura 17, a seguir, apresenta o estudo da dependência do OP na reação de oxidação do etanol para diferentes concentrações do etanol (0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 mol L⁻¹) sobre os eletrodos de Pt policristalina e os intermetálicos.

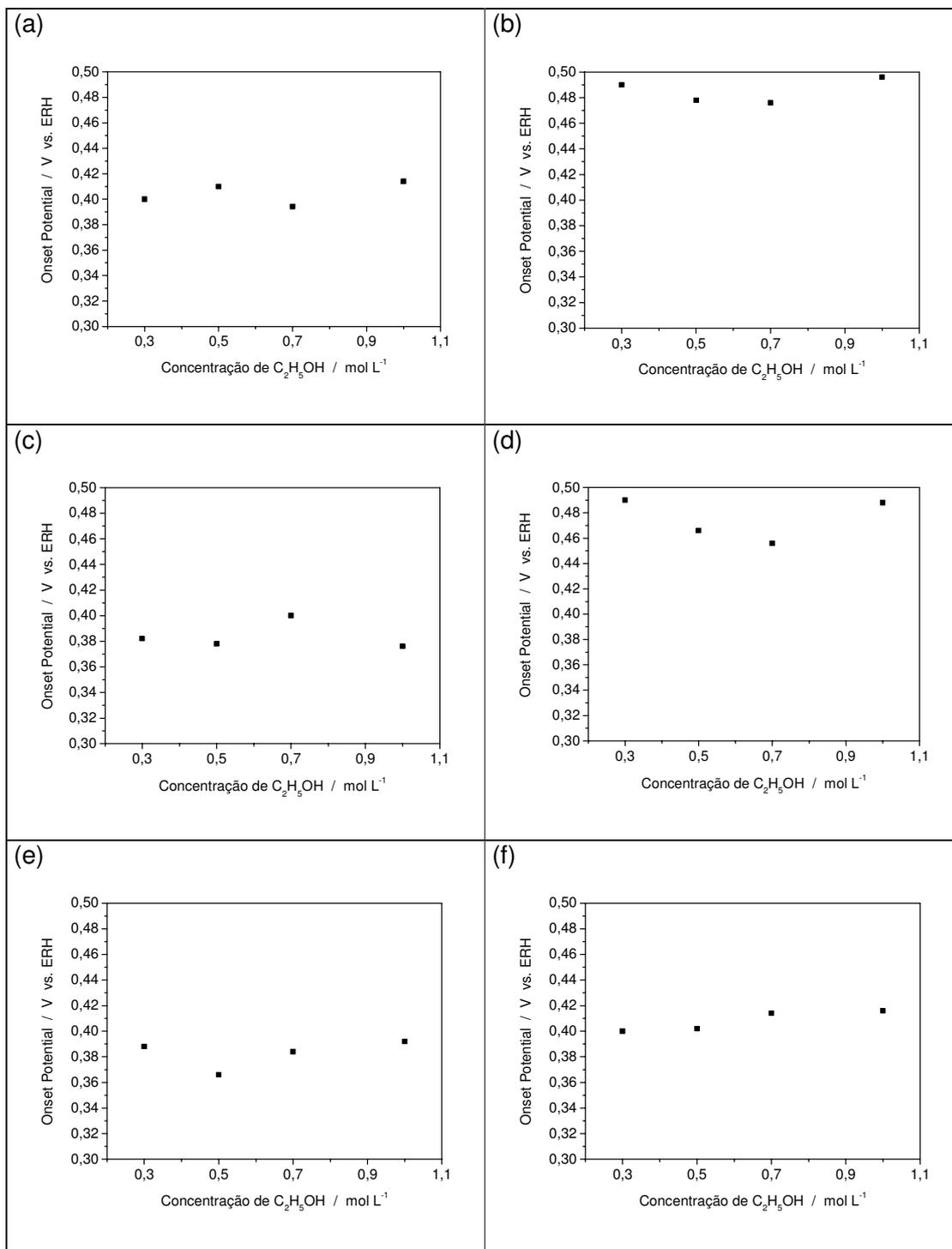


Figura 17: Dependência do OP em relação à concentração de C_2H_5OH para os eletrodos de (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn. 25 °C. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

É possível notar que os valores de OP não apresentaram um deslocamento expressivo quando a concentração de etanol aumenta, indicando que o aumento de espécies na solução e o conseqüente aumento de intermediários/produtos da reação não interferem na quantidade de energia necessária para que a oxidação do etanol ocorra. Para os eletrodos de PtMo e PtSb foi observado que o aumento da concentração não está influenciando na capacidade de oxidar o combustível em potenciais menores, pois tanto na concentração de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 06) quanto na de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figuras 17c e 17e), foi constatado um deslocamento do OP para valores menos positivos, indicando que estes materiais poderiam ter um requisito energético menor do que a Pt para iniciar a oxidação do combustível, mesmo em concentrações elevadas que são usualmente empregadas em sistemas reais. Este resultado sugere que tanto a adsorção da molécula de etanol quanto a sua oxidação sobre a superfície eletródica tenham sido facilitadas sobre as superfícies dos intermetálicos, sugerindo a formação de espécies OH adsorvidas em potenciais menos positivos, quando comparados à platina, que facilitam a oxidação de intermediários e produtos adsorvidos resultantes da oxidação do etanol. No entanto, para os intermetálicos PtMn e PtPb é observado um deslocamento do OP para valores mais positivos em relação a Pt, cerca de $0,08 \text{ V}$ para a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, demonstrando que o aumento de espécies em solução interfere no início da oxidação do combustível sobre a superfície destes intermetálicos, sugerindo uma inibição da formação de espécies oxigenadas que promovem a oxidação do etanol a potenciais menos positivos. Segundo IWASITA et al., os caminhos reacionais de oxidação do etanol que formam CO_2 e ácido acético requerem um átomo de oxigênio extra, o qual poderá ser provido pelo PtOH. Porém, em altas concentrações de etanol a cobertura da

superfície do eletrodo por resíduos orgânicos pode ser grande, limitando os sítios de Pt livres onde PtOH poderia ser formado. A formação de uma camada de PtOH é provavelmente mais difícil a altas concentrações de etanol, onde um maior efeito de envenenamento da superfície é esperado (IWASITA et al., 1989).

Na Figura 18 são apresentados gráficos construídos através dos valores de densidade de corrente de pico anódico, obtidos dos voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações de etanol (0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 mol L⁻¹), durante a oxidação do etanol sobre a superfície dos eletrodos de Pt policristalina, PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn.

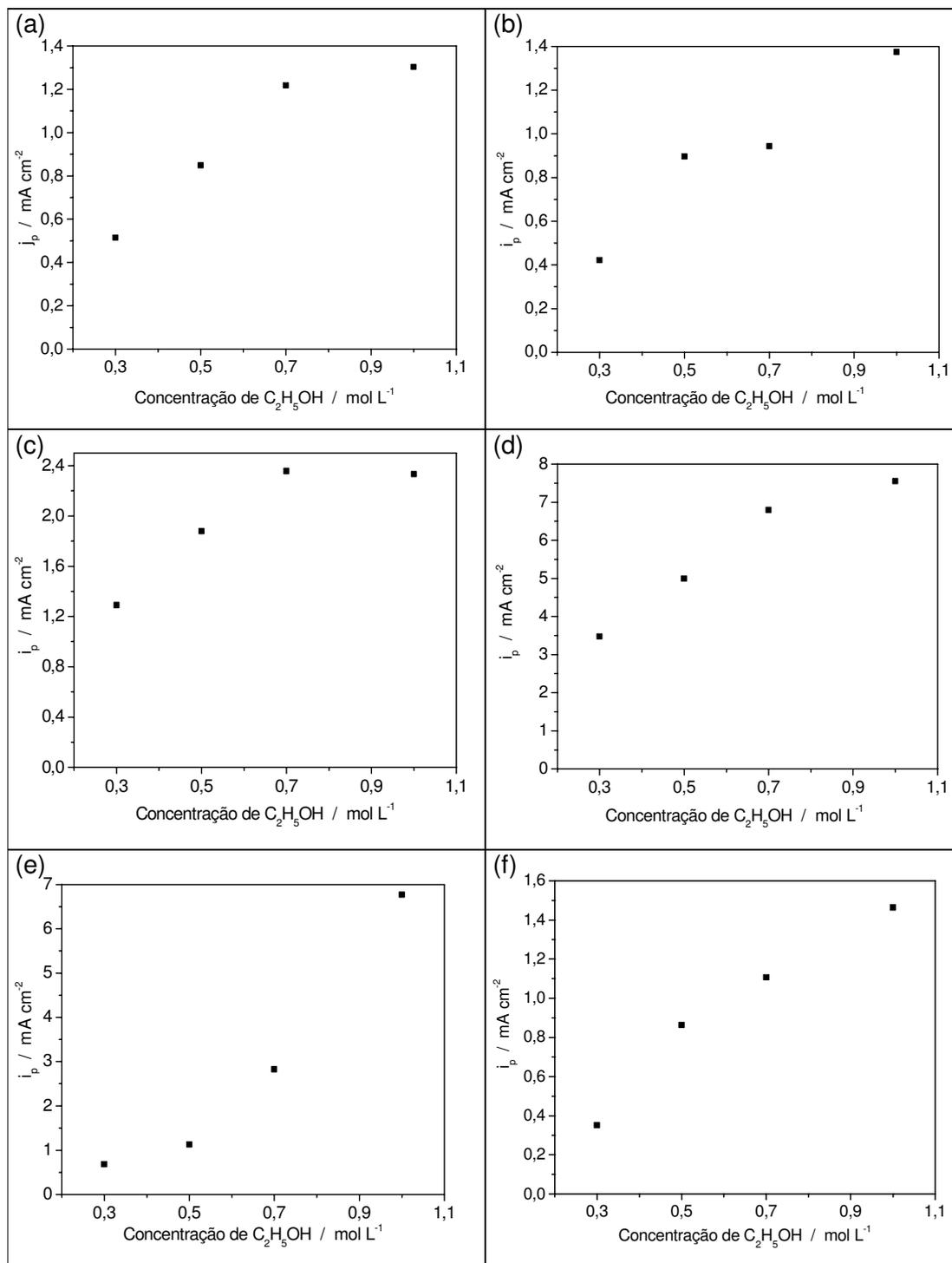


Figura 18: Dependência da concentração de C_2H_5OH na densidade de corrente de pico para os eletrodos de (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn. a $25\text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10\text{ mV s}^{-1}$. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo.

Através do estudo da dependência da concentração de etanol em relação à densidade de corrente de pico de oxidação do etanol, pode-se constatar que praticamente todos os intermetálicos mostraram valores crescentes de densidade de corrente de pico com o aumento da concentração de etanol. Observa-se ainda que os intermetálicos PtMo, PtPb e PtSb (Figuras 18c, 18d e 18e, respectivamente) apresentaram valores de densidade de corrente de pico maiores que a Pt, cerca de 7 vezes no caso do PtPb e PtSb, para a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. A superfície do eletrodo intermetálico PtPb (Figura 18d) possui um alto grau de porosidade que explica este resultado, uma vez que a área ativa é supostamente maior que a calculada pelos ensaios de STM e os valores de rugosidade. Já para os intermetálicos PtMo e PtSb, que também apresentaram um bom desempenho em relação à Pt no estudo do OP, a idéia de que o aumento de espécies em solução não inibe a reação de oxidação de etanol é reforçada. Dados da literatura de trabalhos que pesquisam os possíveis caminhos da reação de oxidação do etanol determinam que a quantidade dos produtos formados na oxidação do etanol é fortemente dependente da concentração de etanol (SOUZA et al., 1997; IWASITA et al., 1989). O intermetálico PtMo (Figura, 18c) apresenta uma diminuição na densidade de corrente para a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, propondo a ocorrência de um bloqueio na superfície que interfere no processo oxidativo do etanol. CAMARA e IWASITA (CAMARA e IWASITA, 2005) evidenciaram que em concentrações maiores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol os caminhos que formam CO_2 e ácido acético sofrem uma significativa inibição, provavelmente devido à disponibilidade limitada de sítios livres para a adsorção de H_2O , que é o O-doador no respectivo processo de oxidação (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood).

A Figura 19, a seguir, apresenta os gráficos construídos com os dados de densidade de corrente de pico anódico obtidos para a reação de oxidação do etanol através de voltamogramas cíclicos em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura utilizadas (5, 10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1}), sobre Pt policristalina, PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,15 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} .

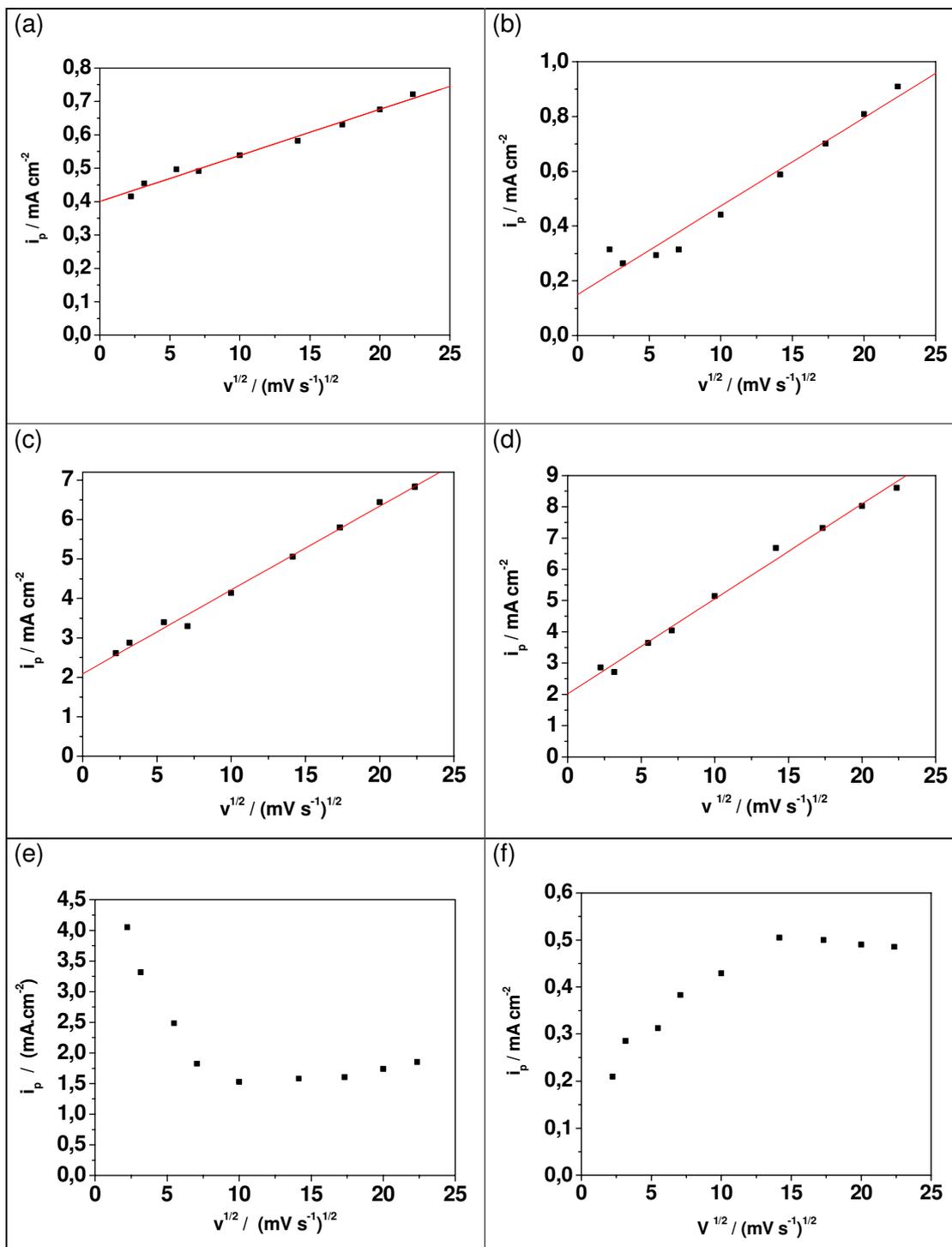


Figura 19: Influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico para os eletrodos de (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C . Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo.

Neste estudo da influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico anódica observou-se uma tendência linear da densidade de corrente de pico anódica com a raiz quadrada da velocidade, para a Pt policristalina e intermetálicos PtMn, PtMo e PtPb, com coeficiente de correlação linear igual a 0,99251; 0,98227; 0,99649 e 0,99637, respectivamente. Evidencia-se que a reação de oxidação do etanol é controlada por difusão nestas condições, conforme a equação 13 que correlaciona a densidade de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade conforme estabelecido na lei de Fick (BARD e FAULKNER, 1980).

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (13)$$

onde, n é o número de elétrons, A é a área da superfície, D_0 é coeficiente de difusão, v é a velocidade de varredura e C_0^* é a concentração da solução.

Considerando que os intermetálicos PtSb e PtSn não apresentaram densidade de corrente de pico anódica diretamente proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível afirmar que não houve um controle difusional para a reação de oxidação de etanol sobre a superfície destes materiais.

Através dos estudos voltamétricos foi possível analisar os processos que ocorrem na interface dos eletrodos dos intermetálicos frente à reação de oxidação do etanol em meio ácido, para avaliar as suas características combustíveis e o desempenho dos eletrocatalisadores. Os perfis voltamétricos dos intermetálicos apresentaram um aumento na densidade de corrente para os intermetálicos PtMo, PtPb e PtSb, em relação a Pt policristalina. O estudo da dependência da corrente de oxidação e do potencial de início de oxidação em função da concentração do etanol comprovou a eficiência da reação de oxidação sobre a superfície dos intermetálicos

PtSb e PtSn, em concentrações mais altas do combustível, que são condições altamente desejáveis para uma célula combustível. Com a realização do estudo da influência da velocidade de varredura na densidade de corrente da reação de oxidação do etanol foi observado que o processo difusional da reação não é a etapa determinante para os eletrodos de PtSb e PtSn.

5.2 Cronoamperometria

Na figura 20 são apresentados os cronoamperogramas obtidos em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para a Pt policristalina e para as fases intermetálicas ordenadas investigadas na oxidação do etanol.

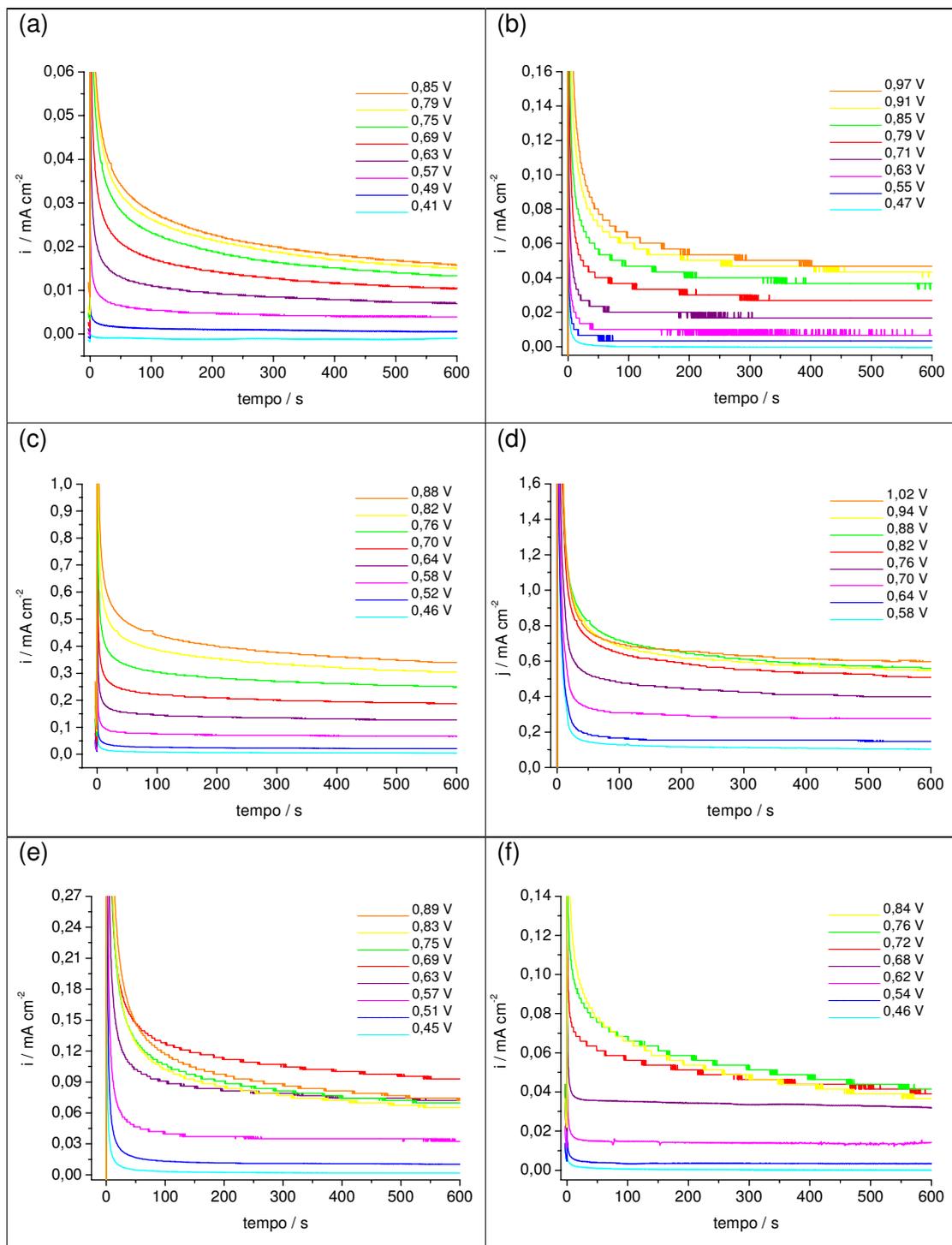


Figura 20: Cronoamperogramas da (a) Pt e dos intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução 0,15 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,15 mol L⁻¹ de H₃C₂O₄ a 25 °C. $v = 20$ mV s⁻¹. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo.

A análise do decaimento da curva de densidade de corrente nas curvas cronoamperométricas pode fornecer informações importantes a respeito da cinética da reação de oxidação do etanol sobre a superfície dos intermetálicos. Foi constatado que os materiais apresentaram perfis cronoamperométricos distintos, mas devido ao elevado grau de complexidade desta reação uma avaliação mais detalhada dos aspectos quantitativos da cinética do processo foge do escopo deste trabalho.

Através dos cronoamperogramas apresentados na Figura 20, foi possível notar que os valores de densidade de corrente para a Pt policristalina e para os intermetálicos caem para valores muito baixos depois de 50 s de polarização, sugerindo que há uma diminuição dos sítios ativos livres disponíveis para a oxidação do etanol na superfície dos materiais intermetálicos. O decaimento da corrente inicial da oxidação do etanol sobre a superfície da Pt policristalina, pode ser atribuído em grande parte, ao crescente recobrimento da superfície com intermediários parcialmente oxidados (CAMARA e IWASITA, 2005). Pode ser observado ainda que, para potenciais mais positivos que 0,5 V, ao final de 600 s, os eletrodos intermetálicos PtMo, PtPb, PtSb e PtSn exibem valores de densidade de corrente maiores para a oxidação do etanol do que a Pt policristalina; apenas a superfície do intermetálico PtMn parece sofrer uma inibição na adsorção do etanol devido à diminuição dos sítios ativos livres. Os experimentos cronoamperométricos registraram um aumento brusco na densidade de corrente entre os potenciais 0,57 a 0,63 V, e, 0,62 a 0,68 para os intermetálicos PtSb e PtSn, respectivamente, sendo que os demais materiais e a Pt policristalina obtiveram aumentos de densidade de corrente gradativos durante o aumento dos potenciais. Este comportamento permite sugerir que, nesta região de potenciais, a velocidade de oxidação é favorecida pela

presença dos metais Sb e Sn participantes da fase intermetálica; que por apresentarem característica oxofílica, podem estar formando mais facilmente espécies OH que promovem a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos nos sítios ativos da superfície eletródica. Nos ensaios de cronoamperometria podemos observar que a densidade de corrente em 600 s praticamente atinge uma condição estacionária; sendo que somente para os intermetálicos PtSb e PtSn observa-se ainda um decréscimo da corrente no tempo de 600 s, para potenciais mais positivos que 0,7 V, indicando um decaimento contínuo da atividade catalítica.

Para esclarecer melhor os resultados obtidos neste estudo, foram construídos gráficos de corrente *versus* potencial a partir dos valores de densidade de corrente obtidos através das curvas cronoamperométricas, lidos em 600 s. A Figura 21, a seguir, apresenta uma comparação destes gráficos com as curvas já obtidas na varredura anódica da voltametria cíclica.

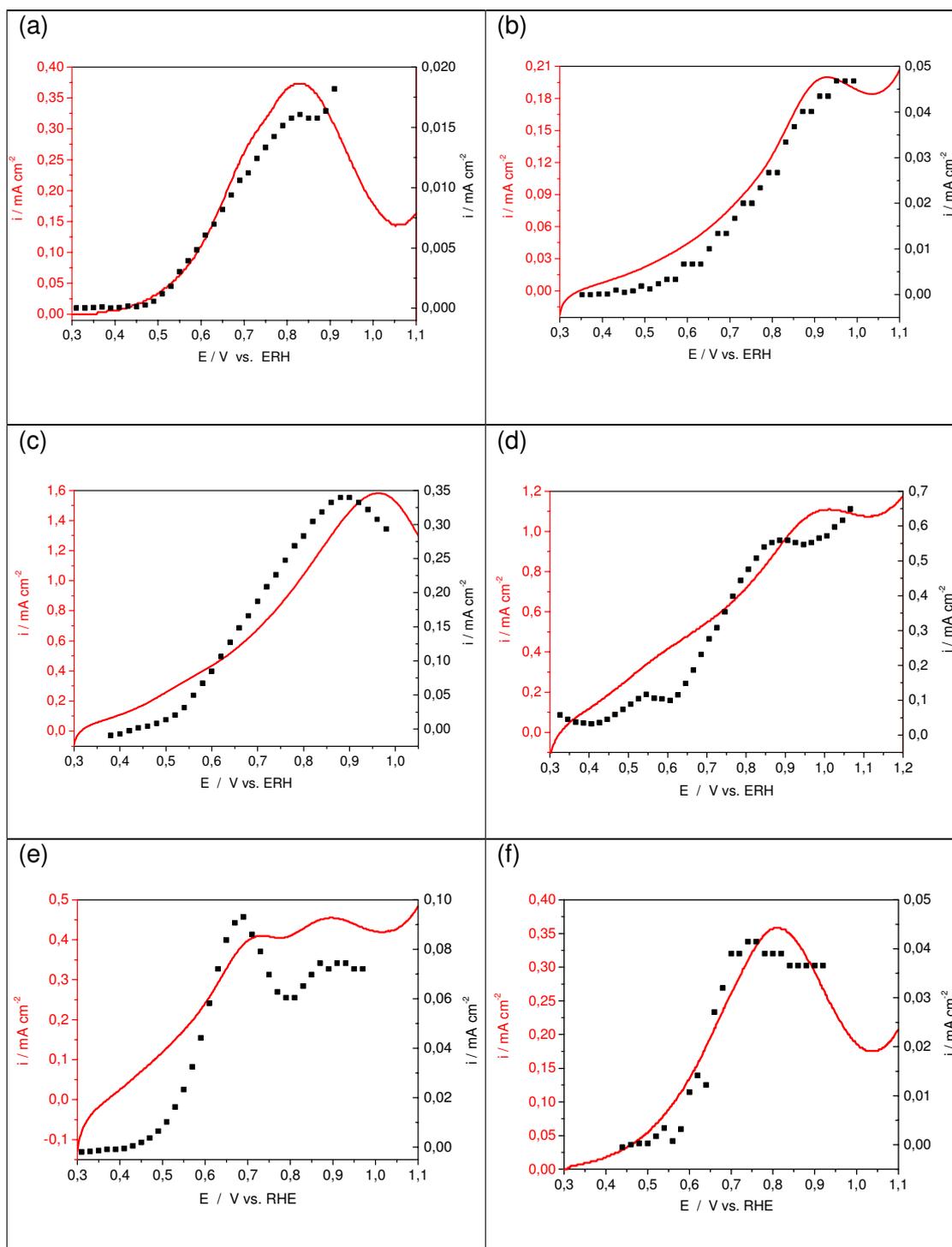


Figura 21: Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (—) e a densidade de corrente de obtida nos cronoamperogramas (■) para (a) Pt policristalina e para os intermetálicos (b) PtMn, (c) PtMo, (d) PtPb, (e) PtSb e (f) PtSn em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície, exceto para o intermetálico PtMo.

De acordo com os gráficos representados na Figura 21, foi possível observar um comportamento semelhante dos eletrocatalisadores em ambas as técnicas realizadas. Na Tabela 07, abaixo, estão relacionados os dados quantitativos obtidos nos ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Tabela 07: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do etanol obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) em solução de C_2H_5OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Voltametria Cíclica				Cronoamperometria			
Âodos	OP (V) vs. ERH	i_p (mA cm^{-2})	E_p (V) vs. ERH	Âodos	OP (V) vs. ERH	i_p (mA cm^{-2})	E_p (V) vs. ERH
Pt	0,425	0,373	0,816	Pt	0,500	0,016	0,830
PtMn	0,496	0,200	0,924	PtMn	0,532	0,046	0,952
PtMo	0,422	1,581	0,958	PtMo	0,500	0,339	0,880
PtPb	0,626	1,105	0,986	PtPb	0,626	0,559	0,886
PtSb	0,402	0,509	0,720	PtSb	0,450	0,093	0,690
PtSn	0,444	0,516	0,802	PtSn	0,520	0,041	0,740

A partir dos dados dispostos na Tabela 07, verifica-se que o intermetálico PtSb exibe deslocamento do OP para valores mais negativos em relação a Pt; já os intermetálicos PtMo e PtSn obtiveram valores muito próximos ao apresentado pela Pt. Em relação à densidade de corrente de pico, os eletrodos intermetálicos de PtSb e PtSn que apresentaram uma densidade de corrente de pico maior e em potenciais mais negativos que a Pt policristalina. Estudos usando Pt-Sn mostram que os

caminhos da oxidação do etanol são sensíveis à natureza dos catalisadores; o mecanismo bifuncional e o efeito ligante têm sido sugeridos como os responsáveis pelo ganho na atividade catalítica (VIGIER et al., 2004). Com a realização dos estudos cronoamperométricos foi possível monitorar a atividade catalítica e analisar a resposta da densidade de corrente dos materiais intermetálicos em função do tempo, sendo possível sugerir que em condições estacionárias os eletrodos intermetálicos PtSb e PtSn, para a oxidação do etanol, demonstraram ser materiais promissores para a aplicação em sistemas reais.

5.3 FTIR

Na Figura 22 são apresentados os espectros de FTIR obtidos durante a oxidação do etanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtSb e PtSn, nos potenciais de 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9 V, em solução de C_2H_5OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

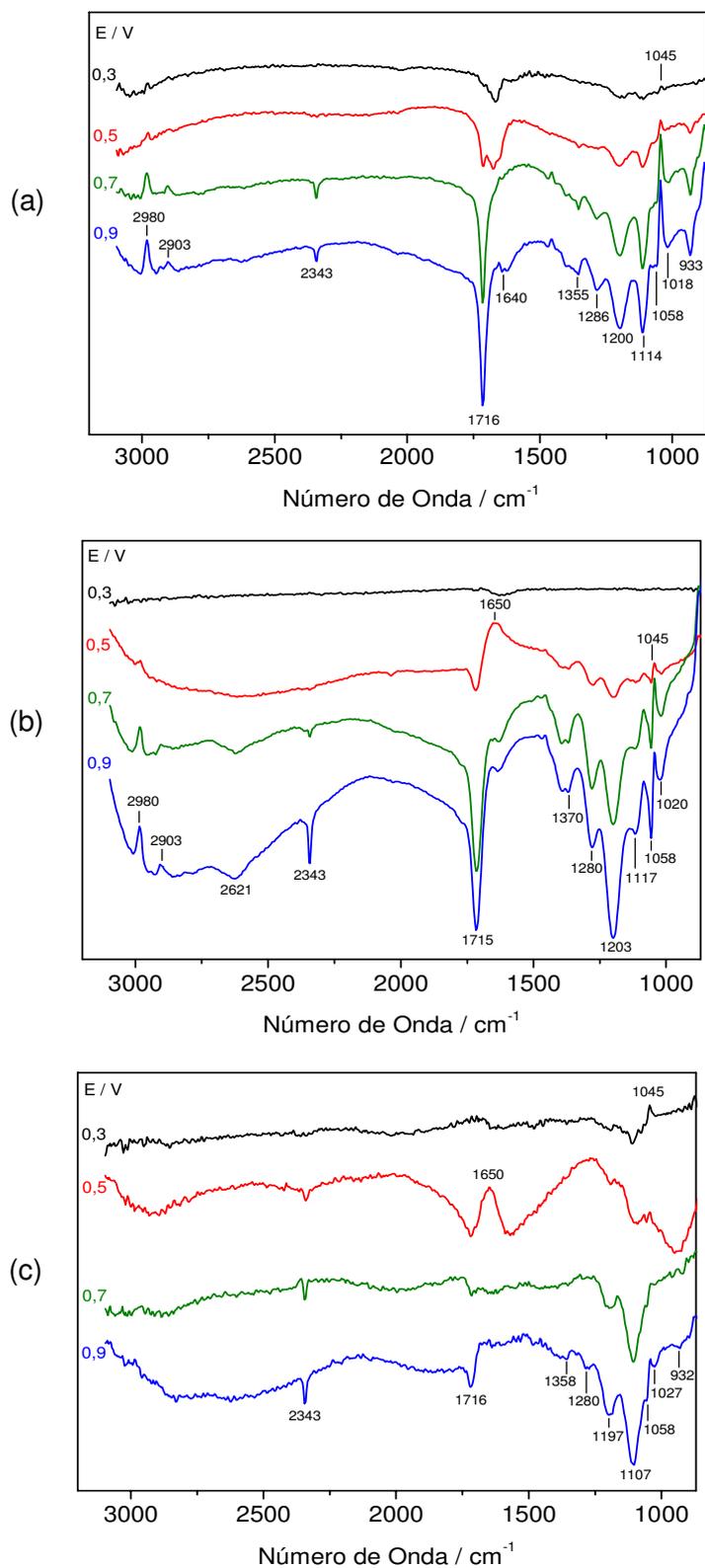


Figura 22: Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a oxidação do etanol sobre (a) Pt policristalina e intermetálicos (b) PtSb e (c) PtSn, para diferentes potenciais, em solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro referência coletado a $0,05 \text{ V}$.

O estudo da oxidação do etanol sobre a superfície da Pt policristalina em meio ácido, utilizando métodos espectroscópicos, tem sido o tema de vários trabalhos publicados (WILLSAU e HEITBAUM, 1985; LEUNG et al., 1989; IWASITA et al., 1989; GAO et al., 1989; PÉREZ et al., 1989; CHANG et al., 1990; XIA et al., 1997; CAMARA e IWASITA, 2005). Na Figura 22a, são observados como produtos solúveis da oxidação do etanol sobre Pt policristalina: acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono, conforme já estabelecido nos trabalhos anteriormente citados; sendo que a quantidade relativa destes produtos parece depender da concentração de etanol (LEUNG et al., 1989; GAO et al., 1989; IWASITA et al., 1989; CAMARA e IWASITA, 2005). Altos rendimentos de acetaldeído são encontrados para altas concentrações de etanol (IWASITA et al., 1989; GAO et al., 1989), já a quantidade de CO₂ produzido independe da concentração de etanol, um fato que pode indicar que o CO₂ é produzido principalmente pelas espécies formadas adsorvidas na superfície limpa da Pt a baixos potenciais (LEUNG e WEAVER, 1988; IWASITA et al., 1989; GAO et al., 1989; PÉREZ et al., 1989). A oxidação completa do etanol envolve a sua completa desidrogenação, clivagem da ligação C-C, formação de monóxido de carbono adsorvido e finalmente sua oxidação a CO₂ (SOUZA, 1999). Através de experimentos de DEMS e de FTIR, relatados na literatura, sabe-se que a rota reacional da oxidação do etanol segue caminhos paralelos: oxidação total a CO₂ e oxidação parcial a acetaldeído e ácido acético (SOUZA et al., 2002). Para a oxidação do etanol sobre a Pt policristalina é detectada, conforme dados encontrados na literatura, a formação de monóxido de carbono adsorvido linearmente (CO_L), pela presença de uma banda bipolar característica na região de 2071-2052 cm⁻¹ devido ao estiramento do C=O, observado a potenciais de 0,45 a 1,2 V. Há duas razões para a persistência da banda bipolar de CO_L a altos potenciais

anódicos: a) indica que este adsorbato é um intermediário de reação; b) que a alta resistência ôhmica na camada fina da parte central do eletrodo faz com que o adsorbato de CO formados a baixos potenciais possam ser oxidados só muito lentamente até mesmo a altos potenciais anódicos (IWASITA e VIELSTICH, 1988). O envenenamento do catalisador por monóxido de carbono (CO) é um fator muito importante em sistemas eletroquímicos de baixa temperatura de operação (até 200 °C), pelo fato da adsorção do CO sobre a superfície da Pt ser fortemente dependente da temperatura, e, sendo a dessorção do CO muito lenta, esta deve-se processar oxidativamente, o que requer a ligação de um adsorbato contendo oxigênio (IWASITA et al., 1993).

Nos experimentos de FTIR realizados, não foi possível observar espécies adsorvidas devido às condições experimentais utilizadas, a janela de ZnSe é uma lente plana e o ângulo de incidência do feixe é ajustado pelo pesquisador, sendo assim não há garantia de que o ângulo seja o mesmo para todos os materiais, diferente de quando é utilizado um prisma.

Bandas positivas e negativas representam, respectivamente, o consumo e a produção de substâncias a um determinado potencial (CAMARA e IWASITA, 2005). Nos espectros apresentados na Figura 22, as bandas positivas são identificadas com o valor do número de onda no alto do pico, para diferenciá-las das bandas negativas. Na Tabela 08, a seguir, foram relacionadas as bandas detectadas nos espectros apresentados na Figura 22.

Tabela 08: Atribuição das bandas observadas nos espectros obtidos por FTIR, para a oxidação do etanol sobre as superfícies da Pt policristalina e dos intermetálicos PtSb e PtSn em solução de C_2H_5OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Número de ondas (cm^{-1})	Grupo Funcional ou espécies químicas	Deformações	Referências
2980, 2903	CH_3 , CH_2	C-H estiramento	(SOCRATES, 1980)
2621 (largo)	COOH	O-H estiramento	(SOCRATES, 1980)
2343	CO_2	C-O estiramento assimétrico	(SOCRATES, 1980)
1716	COOH ou CHO	C=O estiramento carbonila	(SOCRATES, 1980)
1650	H_2O	H-O-H deformação angular	(SOUZA et al., 2002)
1370 / 1280	Ácido acético	C-O estiramento e deformação OH	(SOCRATES, 1980)
1355	Acetaldeído	-CH ₃ deformação simétrica	(RASCH e IWASITA, 1990)
1200	HSO_4^{2-}	S-O estiramento simétrico e assimétrico	(RUSSEL et al., 1988)
1120	SO_4^-	S-O estiramento simétrico	(KUNIMATSU et al., 1988)
1058	Etanol	C-O deformação axial	(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000)
1045	Álcool primário saturado	C-O deformação axial	(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000)
1020	Ácido acético	-	(IWASITA et al., 1989)
934	Acetaldeído	C-C-O estiramento assimétrico	(GAO et al., 1989)

É possível observar num primeiro momento que a banda característica do CO_2 (2343 cm^{-1}) e do ácido acético (1286 cm^{-1}) foram detectadas nos espectros dos intermetálicos PtSb e PtSn, (Figuras 22b e 22c, respectivamente), já a banda característica de acetaldeído observada a 933 cm^{-1} não é visível no espectro do PtSb. Para o intermetálico PtSn, no potencial de 0,5 V, já é possível observar a formação de CO_2 . A oxidação do etanol para formar CO_2 é realmente uma reação muito complexa envolvendo passos de adsorção, os quais dependem fortemente da

estrutura da superfície (SHIN et al., 1996). Em adição a estes produtos solúveis ocorre um aumento dos íons SO_4^{2-} (1200 cm^{-1}) e HSO_4^- (1120 cm^{-1}) do seio da solução com a aplicação de potenciais mais positivos. Esses ânions migram até a camada fina do eletrólito para realizar a eletroneutralidade, o chamado efeito de bulk. O consumo de etanol na camada fina é mostrado claramente na forma de bandas positivas em 2980 , 2903 e 1045 cm^{-1} (IWASITA e VIELSTICH, 1988). A banda positiva forte (1650 cm^{-1}), vista no potencial de $0,5\text{ V}$ para os intermetálicos PtSb e PtSn é atribuída a água que difunde para fora da camada fina (SOUZA et al., 2002). A água é doadora de oxigênio necessário para a oxidação dos alcoóis a CO_2 , mas por outro lado, também compete com as moléculas orgânicas por sítios de adsorção (IWASITA, 2002). A fim de proporcionar uma melhor análise comparativa entre os produtos e intermediários apresentados na oxidação do etanol sobre a superfície dos intermetálicos PtSb e PtSn em relação a superfície da Pt policristalina, foi construído um gráfico com os espectros dos três materiais no potencial de $0,7\text{ V}$, apresentado na Figura 23 a seguir. O ângulo de incidência e a abertura do feixe da radiação de infravermelho não foram constantes para as três superfícies, portanto a integração da intensidade das bandas não corresponde à área real da superfície, não sendo possível comparar quantitativamente os resultados dos diferentes materiais.

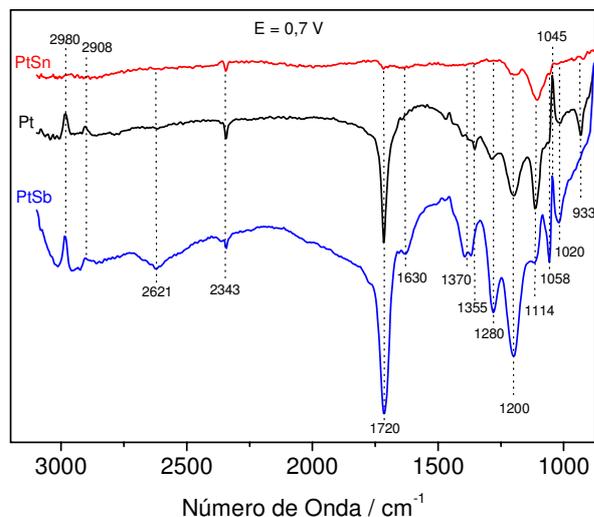


Figura 23: Comparação entre os espectros de FTIR *in situ* obtidos no potencial de 0,7 V durante a oxidação do etanol, sobre Pt policristalina e intermetálicos PtSb e PtSn, em solução de C_2H_5OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 varreduras, resolução 8 cm^{-1} . Espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$.

Na Figura 23, nota-se que para o intermetálico PtSn não são observadas as bandas positivas em 2980 , 2903 e 1045 cm^{-1} que mostram o consumo de etanol. Embora seja detectada a banda de CO_2 (2343 cm^{-1}) que indica que a oxidação do etanol está ocorrendo neste potencial. Para o intermetálico PtSb é bastante pronunciada as bandas características de ácido acético em 2621 e 1280 cm^{-1} e o para o eletrodo de Pt policristalina são observadas as bandas características de acetaldeído na região de 1355 e 933 cm^{-1} . Para todos os materiais é possível observar as bandas de SO_4^- (1200 cm^{-1}) e HSO_4^- ($\sim 1114 \text{ cm}^{-1}$), íons decorrentes do H_2SO_4 empregado como eletrólito. Com o intuito de esclarecer melhor os resultados obtidos neste estudo foram construídos gráficos de intensidade da banda *versus* potencial aplicado a partir dos espectros coletados. A Figura 24, a seguir, apresenta uma comparação entre a intensidade da banda do CO_2 , do ácido acético e do acetaldeído para a Pt policristalina e os intermetálicos PtSb e PtSn.

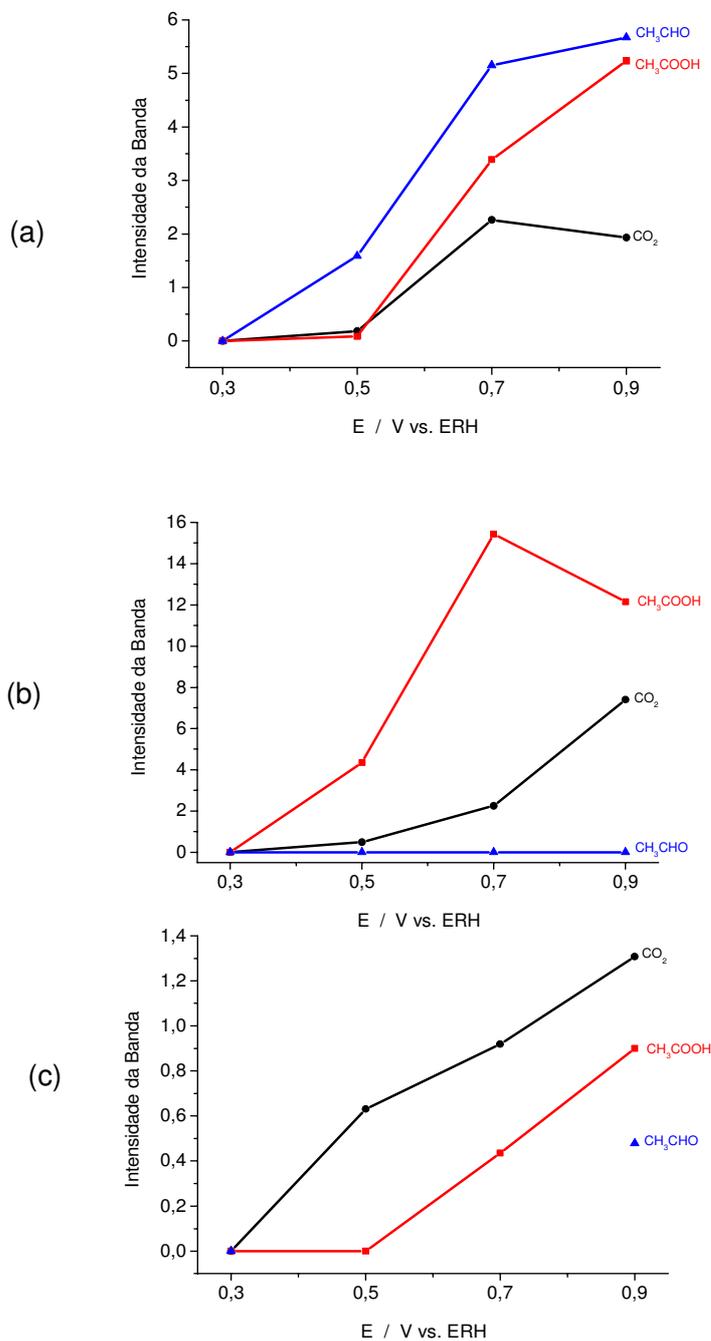


Figura 24: Gráficos comparativos das intensidades das bandas de CO₂, ácido acético e acetaldeído⁴, obtidas dos espectros de FTIR *in situ*, em diferentes potenciais, durante a oxidação do etanol, sobre (a) Pt policristalina e os intermetálicos (b) PtSb e (c) PtSn, em solução de C₂H₅OH 0,15 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹.

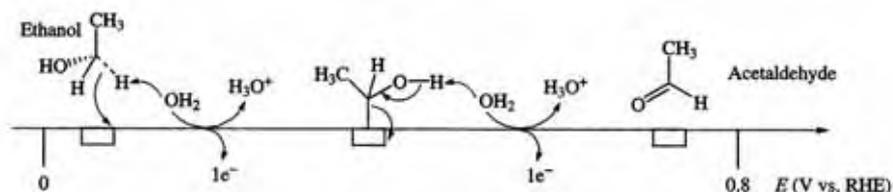
⁴ A intensidade da banda de acetaldeído, para os potenciais de 0,5 e 0,7 V, não foi apresentada no gráfico devido a picos sobrepostos no espectro do PtSn que dificultaram a integração da banda na região de 933 cm⁻¹.

Na Figura 24a, é possível notar que a intensidade da banda de CO_2 é relativamente fraca mesmo em potenciais mais positivos. Segundo CAMARA e IWASITA, levando-se em conta que o CO_2 tem a maior absorvidade do que os demais produtos solúveis resultantes da oxidação do etanol (citados na Tabela 08), a fraca intensidade da banda indica um baixo nível de formação de CO_2 . Isto foi observado ao longo das séries de concentrações estudadas no trabalho dos pesquisadores (CAMARA e IWASITA, 2005). É observado ainda que, para o eletrodo de Pt policristalina, o acetaldeído é o produto principal da oxidação do etanol em todos os potenciais investigados. A produção de aldeído é, portanto, a rota principal da reação de oxidação do etanol sobre a superfície de Pt policristalina (SOUZA, 2002).

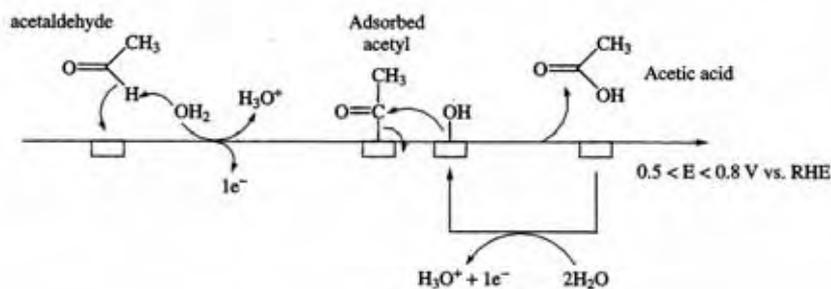
O gráfico representativo do intermetálico PtSb, na Figura 24b, indica que não foi possível detectar a presença de acetaldeído nos espectros realizados. Porém, considerando-se o crescimento rápido da quantidade de ácido acético nos potenciais de 0,3 a 0,7 V e de CO_2 nos potenciais de 0,7 a 0,9 V, poderia supor que a ausência de acetaldeído sob estas condições possa ser causada por sua conversão a ácido acético e a CO_2 , mas isso não é possível de se comprovar através da análise das Figuras 22b e 24b. A intensidade da banda de ácido acético diminui, em potenciais mais positivos que 0,7 V, concomitante com um rápido crescimento da intensidade da banda de CO_2 , sugerindo que o ácido acético foi impelido para fora da camada fina pela difusão do CO_2 formado; o mesmo pode-se supor para a queda da intensidade da banda de CO_2 no eletrodo de Pt policristalina, no intervalo de potenciais de 0,7 e 0,9 V. A forte intensidade da banda de ácido acético, observada na Figura 24 b, poderia indicar que o intermetálico PtSb tem uma baixa atividade para a cisão da ligação C-C, da mesma forma que ocorre na

superfície de eletrodos de PtRu (CAMARA et al., 2005). Porém, tanto o intermetálico PtSb quanto o PtSn, apresentam CO_2 como produto, o que comprova que a quebra da ligação C-C ocorre sobre a superfície destes materiais de maneira eficiente, tanto que apresentam um aumento na quantidade de CO_2 em todos os potenciais investigados. Para o eletrodo intermetálico PtSb, pode-se supor que ocorra na região de formação de óxidos, entre 0,5 e 0,9 V, a ocorrência do mecanismo bifuncional, responsável pelo aumento de quase 8 vezes na intensidade da banda de CO_2 . É notório que o caminho reacional formando CO_2 é favorecido para o intermetálico PtSn (Figura 24c), contudo não é possível sugerir que a formação de CO_2 seria a razão da alta densidade de corrente observada nos cronoamperogramas sem realizar um estudo mais detalhado que quantificasse os produtos da reação de oxidação de etanol. Segundo dados da literatura, é possível sugerir que o intermetálico PtSn pode prover a geração de espécies oxigenadas a potenciais menos positivos que a Pt pura, promovendo a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos como o CO_{ads} pelo mecanismo bifuncional, no qual as espécies OH reagem com o CO_{ads} na Pt (WATANABE e MOTOO, 1975).

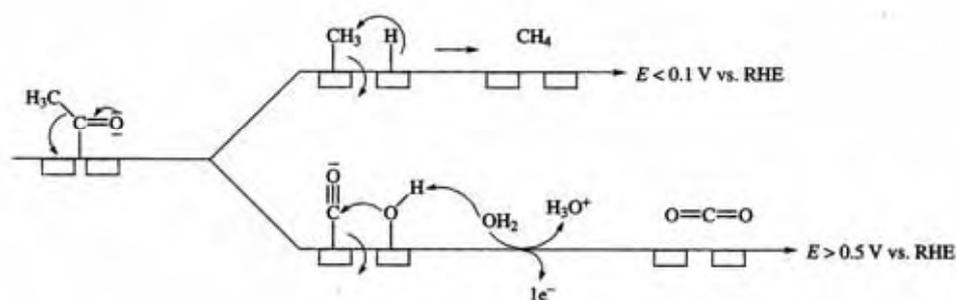
Com os estudos de FTIR foram identificados os produtos solúveis da oxidação do etanol para os intermetálicos PtSb e PtSn, permitindo a elucidação parcial do complexo mecanismo desta reação. Para ilustrar os possíveis caminhos da reação de oxidação de etanol sobre Pt policristalina, na Figura 25 a seguir, é apresentado um esquema com os intermediários e produtos da reação no intervalo de potencial em que ocorrem (LAMY e BELGSIR, 2003). Mesmo que sujeito a controvérsia, este esquema representa um provável mecanismo para a reação de oxidação do etanol.



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

Figura 25: Esquemas do mecanismo de reação da oxidação do etanol sobre Pt policristalina (LAMY e BELGSIR, 2003).

É observado que ambos os materiais também apresentaram a formação de ácido acético, que no caso do PtSb apresenta uma forte intensidade em 0,7 V (Figura 24b), sugerindo que as altas densidades de corrente registradas nos voltamogramas cíclicos em 0,72 V e nos cronoamperogramas em 0,69 V (Figura 21f), podem ser em grande extensão devido à produção de ácido acético. É importante salientar que o intermetálico PtSn parece favorecer a produção de CO₂,

seja via direta ou paralela por acetaldeído; e que, ao contrário do que ocorre com a Pt policristalina, não foi observada nenhuma inibição na formação do CO₂ sobre os intermetálicos PtSb e PtSn nos potenciais investigados, provavelmente devido a favorecerem a geração de espécies oxigenadas a potenciais menos positivos que a Pt policristalina.

6 CONCLUSÃO

A obtenção das fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn), se mostrou eficaz. Estudos eletroquímicos utilizando a técnica de voltametria cíclica, cronoamperometria e FTIR, mostraram que os eletrodos intermetálicos apresentam a capacidade de catalisar a reação de eletrooxidação do etanol. A resposta dos eletrodos permaneceu estável nas condições experimentais utilizadas, intervalo de potenciais de 0,3 a 1,1 V, em meio ácido. Todos os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para Pt policristalina, indicando a correta aplicação das técnicas e interpretação dos resultados. Os resultados obtidos demonstraram que os materiais intermetálicos PtSb e PtSn são os mais eficientes na eletrooxidação do etanol, pois apresentaram em relação a Pt policristalina, potencial de início de oxidação menos positivo, maior densidade de corrente em potenciais menos positivos e maior facilidade de oxidar o etanol a CO₂. Conclui-se que este estudo obteve informações importantes para a compreensão da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol e que estudos complementares deverão ser realizados para aprofundar a investigação sobre a influência das propriedades estruturais dos intermetálicos na eletrocatalise de reações de interesse em células a combustível.

7 REFERÊNCIAS

ÂNGELO, A.C.D. Célula Combustível de Etanol no Brasil. **Revista de Ecologia do Século 21**, Rio de Janeiro, dez. 2002. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?ID=419>>. Acesso em: 20 dez. 2004.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons. 1980.

BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E; NART, F. C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Química**. v.28, n.02, p.87-92. 2003.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C. **Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra: Almedina. 1996.

CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**. v.06, p.812-815. 2004.

_____. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.585, p.128–131. 2005.

CAMARA, G.A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.578, p.315–321. 2005.

CARRETE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**. v.01, n.01, p.5-39. 2001.

CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ANGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v.4, p.193-199. 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VAZQUEZ-ALVAREZ, T. ; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic

activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p.4043-4049. 2004.

CHANG, S.-C.; LEUNG, L.-W.H.; WEAVER, M.J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal of Physical Chemistry**. v.94, p.6013-6021. 1990.

CHEN, S.; SCHELL, M. A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.478, n.01-02, p.108–117. 1999a.

_____. Bistability and excitability in the electrochemical oxidation of ethanol. **Electrochimica Acta**. v. 44, p. 4773–4780. 1999b.

_____. Excitability and multistability in the electrochemical oxidation of primary alcohols. **Electrochimica Acta**. v.45, p.3069–3080. 2000.

CHETTY, R.; SCOTT, K. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. **Electrochimica Acta**. v.52, p.4073–4081. 2007.

DELIME, F.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: Half cell study. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 29, n. 11, p. 1249-1254, 1999.

FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.472, p.120–125. 1999.

GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, 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**. v.12, p.5076-5082. 1996.

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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.272, p.161-178. 1989.

GURAU B.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN E.S.; REDDINGTON E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry**. v.102, p.9997-10003. 1998.

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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.471, p.167–179. 1999.

INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**. v.162, p.151–159. 2006.

IWASITA, T.; VIELSTICH, W. The electrochemical oxidation of ethanol on platinum: A SNIFTRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.257, p.319-324. 1988.

IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**. v.34, n.08, p.1073–1079. 1989.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMs and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**. v.39, n.04, p.531–537. 1993.

IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.13, n.04, p.401-409. 2002.

KUNIMATSU, K.; SAMANT, M.G.; SEKI, H.; PHILPOTT, M. R. A study of HSO_4^- and SO_4^{2-} co-adsorption on a platinum electrode in sulfuric acid by in-situ ft-ir reflection absorption spectroscopy **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.243, p.203–208. 1988.

KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**. v.60, p.702-706. 1983.

LABORDE, H.; REZZOUK, A.; LÉGER, J-M.; LAMY, C.; SRINIVASAN, S.; MACDONALD, D.D.; KHANDKAR A.C. Proceedings of the Symposium on “Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage”. **The Electrochemistry Society**. v.94, n.23, p.275-293. 1994.

LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**. v.31, p.799-809. 2001.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**. v.105, p.283-296. 2002.

LAMY, C.; BELGSIR, E.M. Other direct-alcohol fuel cells. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.A.; LAMM, A. (Org.) **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v.01, cap.19, p.323-334.

LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**. v.49, p.3901–3908. 2004.

LEITE, R.C.C. Biomassa, a esperança verde para poucos. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 25 fev. 2005.
Disponível em: <<http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/23858.html>>.
Acesso em: 19 abr. 2007.

LEUNG, L.-W.H.; WEAVER, M.J. Real-time FTIR spectroscopy as a quantitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways of small organic molecules. **Journal of Physical Chemistry**. v.92, p.4019-4022. 1988.

LEUNG, L.-W.H.; WIECKOWSKI, A.; WEAVER, M.J. Insitu infrared-spectroscopy of well-defined single-crystal electrodes - adsorption and electrooxidation of CO on Pt (111). **Journal of Physical Chemistry**. v.92, p.6985-6990. 1988.

LEUNG, L.-W.H.; CHANG, S.-C.; WEAVER, M.J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe: Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.266, p.317-336. 1989.

MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. The Materials Information Society. Ohio: ASM International: v. 03. 2 ed. 1990.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997.

MOFFATT, W.G. **Binary Phase Diagrams Handbook**. New York: General Electric Co. 1976.

MORIN, M.C.; LAMY, C.; LÉGER, J-M.; VASQUEZ, J.L.; ALDAZ, A. Structural effects in electrocatalysis: oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. Effect of pH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 283 p. 287–302. 1990.

NEGRO, M.L.M. **Impactos de introdução da tecnologia de células a combustível na matriz energética brasileira visando a geração de energia elétrica distribuída**. 2003. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear)-IPEN – Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares, São Paulo, 2003.

NICOLAI, A.L. **Estudo da Adsorção e Oxidação do Monóxido de Carbono sobre as Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M (M= Mn, Pb, Sb e Sn)**. 2006. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2006.

OLIVEIRA, R.T.S.; SANTOS, M.C.; MARCUSSI, B.G.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S.; PEREIRA, E.C. The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.575, p.177-182. 2005.

PLAMBECK, J.A. **Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons. 1982.

PÉREZ, J.M.; BEDEN, B.; HAHN, F.; ALDAZ, A. LAMY, C. “In situ” infrared reflectance spectroscopy studie of the early stages of ethanol adsorption at a platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.262, p.251–261. 1989.

RASCH, B.; IWASITA, T. The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution. A SNIFTIRS study **Electrochimica Acta**. v.35, p.989–993. 1990.

REDDINGTON E.; SAPIENZA, A.; GURAU, B.; VISWANATHAN, R.; SARANGAPANI, S.; SMOTKIN E.S.; MALLOUK, T.E. Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts. **Science**. v.280, p.1735-1737. 1998.

RODRIGUEZ, J.A.; CAMPBELL, R.A.; GOODMAN, D. W. Electron-Donor Electron-Acceptor Interactions in Bimetallic Surfaces - Theory and Xps Studies. **Journal of Physical Chemistry**. v.95, p.5716-5719. 1991a.

_____. Electronic Interactions in Bimetallic Systems - Core-Level Binding-Energy Shifts. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**. v.09, p.1698-1702. 1991b.

ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**. v.158, p.18–24. 2006.

RUSSEL, J.W.; RAZAQ, M.; BEWICK, A. In "Spring Meeting of the Electrochemical Society," Atlanta, Georgia, 1988. **The Electrochemical Society**, Pennington, N.J., Abstract n. 332. 1988.

SALGADO, J.R.C.; GONZALEZ, R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**. v.28, p.77-85. 2003.

SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.554-555, p.395- 405. 2003.

SANTOS, V.P.; DEL COLLE, V.; LIMA, R.B.; TREMILIOSI-FILHO, G. In situ FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimica Acta**. v.52, p.2376–2385. 2007.

SCHMIDT, V.M.; IANNIELLO, R.; PASTOR, E. S.; GONZALEZ, R. Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄. **Journal of Physical Chemistry**. v.100, p.17901-17908. 1996.

SHAO, M.H.; ADZIC, R.R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: *in situ* ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**. v.50, p.2415–2422. 2005.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SHIN, J.; TORNQUIST, W. J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C.S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**. v.364, p.122-130. 1996.

SMITH, W.F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

SOCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Organic Chemistry**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

SOUZA, J.P.I.; RUBELO, F.J.B.; MORAES, I.R.; NART, F.C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.420, p.17–20. 1997.

SOUZA, J.P.I. **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu. Um estudo de eletrocatalise usando técnicas de FTIR *in situ* e DEMS online**. 1999. 157f. Tese (Doutorado em Eletroquímica)- IQSC - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

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. **Journal of Physical Chemistry**. v.106, p.9825-9830. 2002.

STEPHANES, R. Governo manterá mistura de álcool na gasolina em 23%. **Globo News**, São Paulo, 19 abr. 2007.

Disponível em: <<http://g1.globo.com/Noticias/Economia/0,,MUL24162-599,00.html>>. Acesso em: 19 abr. 2007.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005.

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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.563, p.81–89. 2004.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.60, p.267–273. 1975.

WETBROSK, J. H. **Intermetallic Compounds**. New York: John Wiley & Sons. 1967.

WHITE, P.S.; RODGERS, J. R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallographica**. vol.58, p.343-348. 2002.

WILLSAU, J.; HEITBAUN, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.194, p.27–35. 1985.

XIA, X.H.; LIESS, H.D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.437, p.233-240. 1997.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for ethanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**. v.252, p.2191–2195. 2006.

ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**. v.131, p.217–223. 2004.