

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO DE $Rh_x@Pt_y$ E
 $Sn_x@Pt_y$ PARA A ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL EM MEIO
ÁCIDO**

Autor: Marilia Moura de Salles Pupo

Orientadores: Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda.

Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

ARACAJU, SE - BRASIL

MAIO DE 2014

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO DE $Rh_x@Pt_y$ E Sn_xPt_y PARA A
ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL EM MEIO ÁCIDO

Marilia Moura de Salles Pupo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Prof. Dr. Hugo Barbosa Suffredini

Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

ARACAJU, SE - BRASIL
MARÇO DE 2014

P976s

Pupo, Marília Moura de Salles.

Síntese de nanopartículas casca-núcleo de Rhx@Pty e Snx@Pty para a eletrooxidação de glicerol em meio ácido. / Alexandre Ferreira Santos; orientação [de] Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda, Dr^a. Katlin Ivon Barrios Eguiliz – Aracaju: UNIT, 2014.

79 il.: 23cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)-Universidade Tiradentes, 2014

Inclui bibliografia.

1.Casca-núcleo. 2.Glicerol. 3. Eletrocatalisadores I. Santos, Giancarlo Richard Salazar Banda (orient.) II. Eguiliz, Katlin Ivon Barrios (orient.) III. Universidade Tiradentes. IV.Título.

CDU: 66.087.3: 543.06

“Life is like riding a bicycle. To keep your balance, you must keep moving”

Albert Einstein

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SINTESE DE NANOPARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO DE $Rh_x@Pt_y$ E $Sn_x@Pt_y$ PARA A ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL EM MEIO ÁCIDO

Marília Moura de Salles Pupo

Estudos de oxidação de alcoóis para aplicação em células combustíveis constituem uma área em rápido crescimento no campo da eletroquímica. O desenvolvimento e otimização de eletrocatalisadores para aplicação nestes sistemas tem sido enfoque de diversos estudos. Assim, estruturas casca-núcleo vêm sendo vistas como uma alternativa promissora entre os materiais estudados. O desenvolvimento de metodologias de síntese de eletrocatalisadores é, portanto, essencial para o aumento da eficiência destes frente à oxidação de alcoóis. Nanopartículas casca-núcleo de $Sn_x@Pt_y$ e $Rh_x@Pt_y$ ($Sn@Pt$, $Sn@Pt_2$, $Sn@Pt_3$, $Rh@Pt$, $Rh@Pt_2$ e $Rh@Pt_3$) foram obtidas por redução dos respectivos sais metálicos utilizando borohidreto de sódio. Estas foram caracterizadas eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica (VC) e, posteriormente, suas atividades catalíticas foram analisadas por VC, cronoamperometria e curvas de polarização. A caracterização física foi feita por meio de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. A partir das análises feitas é possível concluir que o melhor desempenho na atividade catalítica de eletro-oxidação de glicerol foi visto para os nanocatalisadores $Sn@Pt_3$ e $Rh@Pt_3$, sendo possível notar que houve a formação de estruturas casca-núcleo para estes catalisadores. Assim, a metodologia desenvolvida é uma forma rápida e simples de sintetizar catalisadores casca-núcleo de $Sn_x@Pt_y$ e $Rh_x@Pt_y$ com alta área eletroquimicamente ativa e elevada atividade frente à eletro-oxidação de glicerol em meio ácido.

Palavras chave: casca-núcleo, glicerol, electrocatalisadores

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Tiradentes University as a partial fulfillment of the requirements for Master Degree

**Rh_x@Pt_y AND Sn_xPt_y CORE-SHELL NANOPARTICLES SYNTHESIS FOR GLYCEROL
ELECTRO-OXIDATION IN ACID MEDIUM**

Marilia Moura de Salles Pupo

Alcohol electro-oxidation studies for fuel cell applications are a rapidly growing area in the electrochemical field. The development and optimization of electrocatalysts for application in fuel cell systems have been focus of a variety of studies where core-shell structures have been seen as a promising alternative among the materials studied. Core-shell nanoparticles of Sn_x@Pt_y and Rh_x@Pt_y (Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃, Rh@Pt, Rh@Pt₂ and Rh@Pt₃) through reduction methodology using sodium borohydride, were synthesized. These nanoparticles were electrochemically characterized by cyclic voltammetry (CV) and further analyzed towards glycerol electro-oxidation by CV, chronoamperometry and potentiostatic polarization experiments. The physical characterization was carried out by X-ray diffraction and transmission electronic microscopy. From the analysis carried out in this experiment it is possible to conclude that concerning eletrooxidation of glycerol, the best outcomes were seen for Sn@Pt₃ and Rh@Pt₃ nanocatalysts. Formation of a successful core-shell structure was also observed for these catalysts. Thus, the synthesis methodology represents a simple and fast way to synthesize Sn_x@Pt_y and Rh_x@Pt_y core-shell catalysts with both high electroactive area and catalytic activity towards glycerol oxidation in acid media.

Key-words: core-shell, glycerol, electrocatalysts.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivo específico.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Células a combustível.....	5
3.2 Oxidação de Glicerol	11
3.3 Eletrocatalisadores	13
4.MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	26
4.1 Materiais utilizados.....	26
4.2 Síntese de catalisador casca-núcleo.....	26
4.3 Célula eletroquímica	30
4.4 Caracterização e oxidação eletroquímica do glicerol	32
4.4.1 Voltametria cíclica.....	32
4.4.2 Cronoamperometria.....	32
4.4.3 Curva de polarização.....	33
4.5 Caracterização física.....	33
4.5.1 Difratometria de raios X.....	33
4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	34
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Caracterização física.....	35
5.1.1 Difração de raios X.....	36
5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão.....	38
5.2 Caracterização eletroquímica	41
5.2.1 Voltametria cíclica	41
5.2.2 Eletro-oxidação de glicerol.....	49
5.2.3 Curvas de polarização.....	53
5.2.4 Cronoamperometria.....	56
6.CONCLUSÃO.....	49
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema simplificado de uma célula combustível de membrana de troca protônica (PEMFC)	6
FIGURA 2: Estrutura química de Nafion [®]	9
FIGURA 3: Representação gráfica da estrutura casca núcleo.....	14
FIGURA 4: Gráfico de vulcão	25
FIGURA 5: Fluxograma do método de preparação de catalisadores casca-núcleo Rh _x @Pt _y e Sn _x @Pt _y pelo MRS	29
FIGURA 6: Representação esquemática da célula eletroquímica	31
FIGURA 7: Análises de DRX para catalisadores casca núcleo.....	36
FIGURA 8: Imagens de MET: (a) Rh@Pt, (b) Rh@Pt ₂ , (c) Rh@Pt ₃	39
FIGURA 9: Imagens de MET: (a) Sn@Pt, (b) Sn@Pt ₂ , (c) Sn@Pt ₃	40
FIGURA 10: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: Sn@Pt, Sn@Pt ₂ , Sn@Pt ₃ preparados por meio de ácido fórmico; na presença de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	42
FIGURA 11: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: (a) Sn@Pt, Sn@Pt ₂ , Sn@Pt ₃ e (b) Rh@Pt, Rh@Pt ₂ , Rh@Pt ₃ sintetizados usando borohidreto de sódio.....	44
FIGURA 12: Destaques das áreas de dessorção/adsorção de hidrogênio entre 50 e 400 mV a partir das curvas da Figura 11.....	46
FIGURA 13: Voltametria cíclica dos catalisadores: Sn@Pt ₃ e Rh@Pt ₃ sintetizados usando borohidreto de sódio	48
FIGURA 14: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: (a) Sn@Pt, Sn@Pt ₂ , Sn@Pt ₃ ; (b) Rh@Pt, Rh@Pt ₂ , Rh@Pt ₃ sintetizados usando borohidreto de sódio.....	50
FIGURA 15: Curvas de polarização em estado quase-estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 200 s a cada 20 mV.....	55
FIGURA 16: Cronoamperogramas a 0,5 (a) e 0,6 V (b) para os catalisadores de Rh@Pt, Rh@Pt ₂ e Rh@Pt ₃ preparados com utilização de borohidreto de sódio.....	57
FIGURA 17: Cronoamperogramas a 0,5 (a) e 0,6 V (b) para os catalisadores Sn _x @Pt _y preparados com a utilização de borohidreto de sódio	58

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1:</i> Tipos de células a combustíveis.....	8
<i>TABELA 2:</i> Reagentes utilizados, formula química e marca dos mesmos.....	26
<i>TABELA3:</i> Tamanho do cristalito para os catalisadores Sn@Pt ₃ , Rh@Pt ₃ , Rh@Pt ₂ e Rh@Pt.....	41

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual apresenta uma intensa dependência de recursos energéticos para a execução dos serviços mais simples aos mais complexos. A crescente demanda faz com que o surgimento de fontes alternativas seja essencial para o abastecimento desse mercado emergente.

Associado a estes fatores considera-se ainda a qualidade das fontes energéticas. Levando em conta que os recursos atuais fundamentam-se em derivados do petróleo com elevado potencial poluidor, procura-se que as novas fontes não apenas abasteçam o mercado, mas também sejam ambientalmente corretas.

Segundo estudos desenvolvidos pela Agência Internacional de Energia – IEA (do inglês: *International Energy Agency*), a expectativa é de que as emissões de CO₂ possam chegar a valores de 14 Gton até o ano de 2050, agravando ainda mais o cenário mundial (IEA, 2013). Antes da era industrial o nível de CO₂ variava entre 200 e 300 ppm, o que hoje se encontra na faixa entre 390–400 ppm (WWF, 2013). Dados como esses tornam cada vez mais necessário o desenvolvimento de rotas alternativas pra suprir essa crescente demanda de energia.

Contudo, a busca de recursos alternativos deve ser feita de forma racional e, portanto, considerar o desempenho otimizado dos recursos e a minimização dos bens requeridos. Assim, diversas propostas energéticas são estudadas, tais como, energia solar, energia eólica, biodiesel, etc.

Durante a crise petrolífera de 1973, notou-se um aumento no interesse do desenvolvimento de células a combustível com aplicações terrestres, associando-as como

recurso energético ambientalmente adequado em contraposição ao petróleo que havia se provado danoso ao meio ambiente.

Assim, células a combustível apresentam-se como ótimas rotas alternativas para o suprimento dessa crescente demanda energética. Estas são baterias de funcionamento contínuo que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente o hidrogênio (XU *et al.*, 2011).

A estrutura das células a combustível são basicamente semelhantes entre si, de forma geral elas são compostas por: dois eletrodos porosos separados por um eletrólito e conectado por um circuito externo, expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxidante).

Dentre os alcoóis primários utilizados em células a combustível de álcool direto, o glicerol é de grande importância devido a sua baixa toxicidade, alto ponto de ebulição e alta energia específica (TERAN *et al.* 2012), além de sua capacidade de renovação a partir da biomassa (FALASE *et al.*, 2012).

Glicerol pode ser vastamente obtido como um coproduto da manufatura de biodiesel. Cerca de 10% dos coprodutos gerados na produção de biodiesel corresponde ao glicerol. Porém, este material ainda contém diversas impurezas. Estes produtos causam sérios problemas ambientais (QADARIYAH *et al.*, 2011). Assim, aplicações secundárias destes coprodutos têm sido foco de estudos nos últimos anos.

Atualmente, o Brasil conta com mais de 56 unidades operacionais autorizadas a produzir biodiesel no país. Juntas, elas atingem a marca de 6.8 bilhões de litros de combustível produzido por ano (PORTAL BRASIL, 2013), o que representa a geração de em torno de 680 milhões de litros de glicerol produzidos por ano.

Portanto, espera-se que a aplicação do glicerol em reações de oxidação para aplicação em células a combustível seja viável e venha a produzir uma carga energética superior aos

sistemas atualmente propostos. Adicionalmente, considera-se que a completa oxidação do glicerol produz 14 elétrons livres o que potencializa seu efeito energético.

Todavia, problemas referentes à quebra de sua ligação C–C precisam ser superados para que sua aplicabilidade seja viabilizada. Para tal, diversos catalisadores são testados buscando facilitar a quebra da ligação C–C e diminuir os efeitos de envenenamento frequentemente vistos nos catalisadores metálicos usualmente utilizados nessa reação.

Apesar dos avanços apontados nas células a combustível, muitas questões ainda estão por ser elucidadas. Entre elas, a influência da metodologia de preparação do eletrocatalisador na estrutura, morfologia superficial (ciência da superfície) e eficiência eletrocatalítica.

A platina é tida como o catalisador ideal de várias reações eletroquímicas de oxidação, assim como de redução, apresentando alta capacidade catalítica. Porém, sua atividade encontra limitações visto que durante a oxidação das moléculas orgânicas alguns intermediários como o CO e COH são formados e se adsorvem no eletrodo, ocupando seus sítios ativos e fazendo com que sua atividade eletroquímica seja reduzida (SANTOS e TREMILIOSI FILHO, 2001).

Assim, diversos materiais são sugeridos para serem associados à platina de forma a otimizar seu uso e evitar efeitos de inibição. Buscando potencializar o uso da platina, diversas metodologias de síntese vêm sendo desenvolvidas. Entre elas os catalisadores em formato casca-núcleo tem ganhado crescente atenção devido a sua eficiência e ao aumento da área superficial recoberta de platina disponível para as reações eletroquímicas. O presente trabalho buscará sintetizar catalisadores casca-núcleo de $Rh_x@Pt_y$ e $Sn_x@Pt_y$ em diversas proporções atômicas para estudos da reação de oxidação do glicerol em meio ácido.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação foi sintetizar catalisadores casca-núcleo de $Pt_x@Rh_y$ e $Pt_x@Sn_y$, suportados em carbono e analisar a influência da composição do catalisador na atividade eletrocatalítica frente à reação de oxidação de glicerol em meio ácido, visando desenvolver catalisadores para uso em ânodos de células a combustível de álcool direto.

2.2 Objetivos específicos

- i. Sintetizar catalisadores do tipo casca-núcleo contendo Pt e Rh ou Pt e Sn em diferentes combinações atômicas: $Rh@Pt/C$, $Rh@Pt_2/C$, $Rh@Pt_3/C$ além de $Sn@Pt/C$, $Sn@Pt_2/C$, $Sn@Pt_3/C$
- ii. Realizar a caracterização física dos nanocatalisadores sintetizados usando técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- iii. Caracterizar eletroquimicamente os nanocatalisadores preparados pela técnica de voltametria cíclica, visando avaliar a composição superficial dos nanocatalisadores.
- iv. Estudar a oxidação eletroquímica de glicerol em meio ácido sobre os eletrocatalisadores sintetizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário e testes cronoamperométricos.
- v. Estudar o efeito das proporções atômicas de Pt:Rh e Pt:Sn nos catalisadores casca-núcleo na oxidação eletroquímica de glicerol em meio ácido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a combustível

Células a combustível podem ser entendidas como dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, produzindo corrente pela reação eletroquímica de um combustível e um oxidante. Geralmente as células a combustível fazem uso de gás hidrogênio (H_2) como combustível no ânodo e gás oxigênio (O_2) no cátodo funcionando como oxidante, formando como subproduto da reação a água (DEBE *et al.*, 2012).

Em um sistema de células a combustível, as reações são heterogêneas ocorrendo na interface eletrodo/eletrolito. Assim, em células de baixa temperatura de operação, utiliza-se a platina como catalisador tanto na reação anódica como na catódica. As reações que descrevem estas etapas de decomposição eletroquímica do hidrogênio podem ser vistas a seguir:



Para o oxigênio temos:





Na reação anódica a platina age na ruptura, por adsorção química, da molécula de H_2 , na reação catódica ela incide no enfraquecimento da ligação O–O, também por adsorção química da molécula de O_2 (QADARYIAH *et al.*, 2011).

Basicamente, a célula a combustível é composta de dois eletrodos separados por um eletrólito. No eletrodo negativo (ânodo) ocorre a oxidação do combustível utilizado (saída dos elétrons), e a formação de prótons que são transportados pelo eletrólito; em contrapartida, no eletrodo positivo (cátodo), ocorre a redução do oxigênio (chegada de elétrons). Externamente é observada a circulação de elétrons (provenientes da oxidação do combustível no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico. Todas as reações vistas nesse sistema são heterogêneas e ocorrem na superfície do catalisador (ALDABO *et al.*, 2004). O esquema deste sistema pode ser visto a Figura 1.

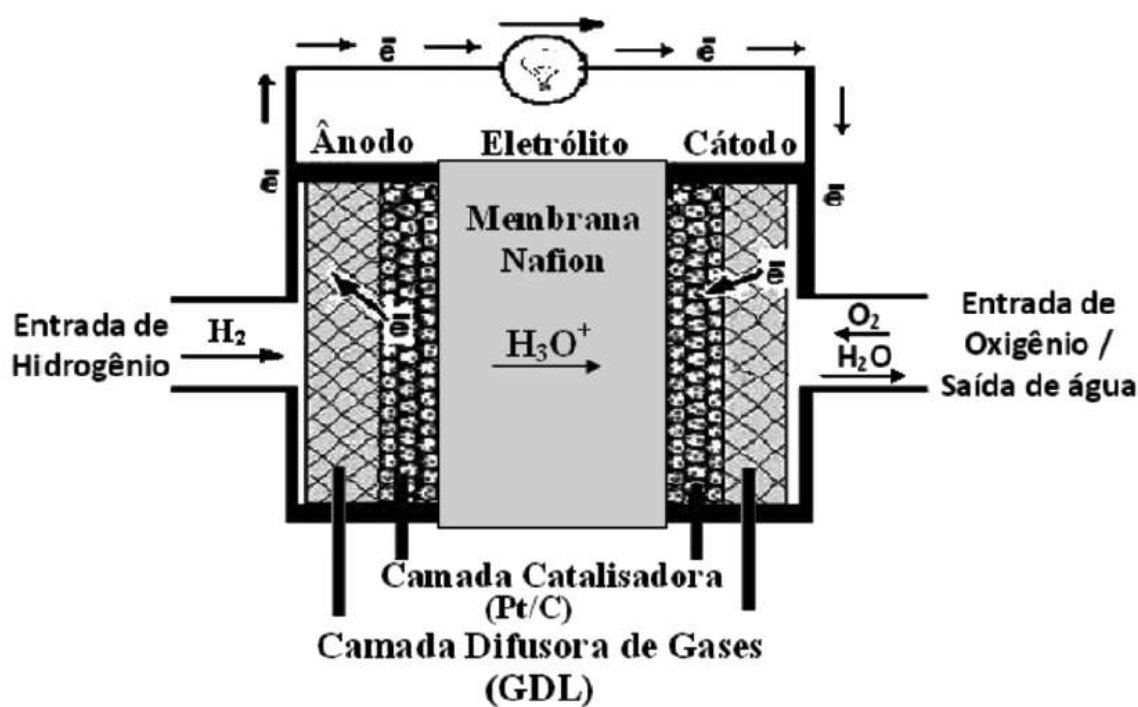


Figura 1: Esquema simplificado de uma célula combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) (FERNANDES *et al.*, 2012).

O princípio de funcionamento das células a combustível é conhecido desde 1838, descoberto pelo cientista alemão Christian Friedrich Schonbein, sendo a primeira célula a combustível desenvolvida ainda no século XIX por Sir William Grove, com seu modelo publicado em 1843. No século XIX Ludwig Mond e Charles Langer construíram células a combustível para uso industrial (CUNHA *et al.*, 2007).

São encontradas células a combustível de diversos tipos. As primeiras células desenvolvidas foram as células alcalinas AFC (do inglês: *alkaline fuel cell*) sendo atualmente empregadas apenas em viagens espaciais devido ao fato de utilizarem os gases hidrogênio e oxigênio ultrapuros, funcionarem apenas em baixa temperatura e necessitarem de um processo complexo para a remoção da água do eletrólito (WENDT *et al.*, 2000).

A primeira célula funcional foi construída apenas na década de 30 por Bacon, operando a 200 °C, sob pressão, utilizando um eletrólito alcalino. Somente na década de 60, foram desenvolvidas as células de combustível de ácido fosfórico (PAFC – do inglês: *phosphoric acid fuel cell*) (CUNHA *et al.*, 2007).

Células a combustível com eficiência elétrica de 40% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 85% aproveitando o calor gerado pela própria célula (cogeração). Todavia, seu elevado custo de entrada no mercado ainda é visto como uma seria problemática para as células combustível (ANDUJAR e SEGURA, 2009).

Uma descrição geral dos tipos de células a combustível existentes e suas principais vantagens, desvantagens e aplicações pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Tipos de células combustíveis (WENDT *et al.*, 2000)

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂ Gases ultra puros, sem reforma do combustível.	Espaçonaves Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion (H ₃ O ⁺)	80 – 90	Operação flexível	Custo da membrana, potência e eficiência. Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotres e catalisador Espaçonaves Mobilidade Unidades estacionárias
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle de porosidade do eletrodo Sensibilidade a CO Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos à base de Ni	Problemas de materiais Necessidade de reciclagem de CO ₂ Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	Alta eficiência (cinética favorável) A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais Expansão térmica Necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW Cogeração eletricidade / calor

Apesar dos vários tipos de células eletroquímicas existentes, apenas com a introdução da membrana de Nafion[®], foi possível obter sucesso em relação ao desempenho em longo prazo. Esta membrana de ionômero perfluorado foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda e é composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno onde, em um dos lados um éter faz ligação com um ácido étil sulfônico perfluorado. A Figura 2 mostra a estrutura química do Nafion[®].

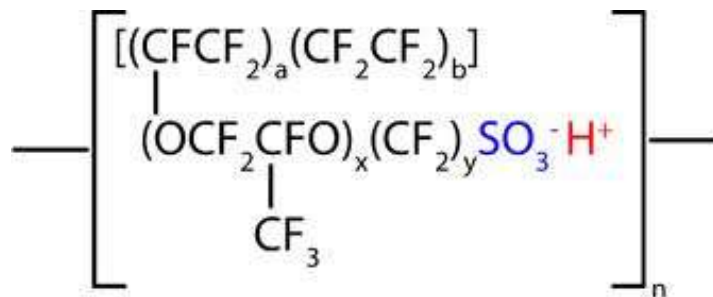


Figura 2: Estrutura química do Nafion[®]

A partir dos grupos sulfônicos localizados nas pontas das cadeias, formam-se uma espécie de bolha na estrutura que se incha em contato com a água e o vapor d'água. Estas são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana sob efeito do campo elétrico, consistindo de um filme relativamente rígido e estável mecanicamente (WENDT *et al.*, 2000).

Com a inserção do Nafion[®] na década de 80, os eletrocatalisadores tiveram uma redução no sobrepotencial total da célula, produzindo dessa forma a mesma quantidade de energia utilizando uma quantidade menor de eletrocatalisador, ou seja, redução na quantia de Pt utilizada (BOCKRIS e KHAN, 1993). Esse avanço despertou o interesse no desenvolvimento deste material para uso veicular.

As células combustíveis com membrana de troca de prótons (PEMFC – do inglês: *proton exchange membrane fuel cell*) são fortes candidatas à substituição dos motores de combustão interna já que eles operam com eficiência maior, são leves e podem operar à baixas temperaturas. Porém, um dos maiores desafios desses mecanismos reside na sua reação de oxidação lenta que diminui a sua eficiência (YANG *et al.*, 2013). Portanto, de forma a corrigir esse problema e viabilizar o seu uso continuado, diversos estudos são realizados buscando acelerar as etapas lentas de oxidação. Os automóveis movidos a PEMFC são veículos de emissão zero, ZEV (do inglês - *Zero Emission Vehicles*), segundo a norma regulamentar do estado da Califórnia nos EUA, desde que utilizem hidrogênio como

combustível (LIU *et al.*, 2012). Todavia, estas células apresentam diversas dificuldades, em especial referente ao alto custo do hidrogênio e sua dificuldade de armazenamento.

Assim, surgem as células a combustível alimentadas diretamente com alcoóis, também chamadas de células combustíveis de álcool direto (DAFC - do inglês: *direct alcohol fuel cell*). O princípio de funcionamento de uma célula a combustível do tipo DAFC é similar às de PEMFC diferindo somente no tipo de combustível. No sistema de uma DAFC é inserida uma solução de álcool na superfície do catalisador no eletrodo de polo negativo (ânodo), os elétrons são liberados das moléculas para que sejam usados no circuito externo. Em contrapartida, no eletrodo positivo (cátodo), é inserido o oxigênio na superfície do catalisador, que recebe os elétrons do circuito externo transformando os íons provenientes da membrana trocadora de prótons, combinados com o oxigênio para formar uma grande quantidade de dióxido de carbono (LI *et al.*, 2013).

O desempenho de uma célula do tipo DAFC é altamente influenciado pelo tipo de álcool alimentado ao sistema. Diversos estudos são desenvolvidos com o uso de metanol, etanol, entre outros alcoóis. O etanol tem sido apontado como um álcool de alto potencial para alimentação do sistema, devido à produção de 12 elétrons livres durante a sua reação de oxidação completa (BERGAMASKI *et al.*, 2008). Todavia, para o presente estudo, propõe-se o uso de glicerol, um álcool que produz em sua reação oxidação completa até 14 elétrons livres, levantando as expectativas de uma fonte de alimentação potencialmente mais interessante para os usos em DAFCs. Ademais, considerando a dinâmica de produção e comercialização do glicerol, este tem se destacado como potencial fonte de alimentação para as células DAFC, como retratado a seguir.

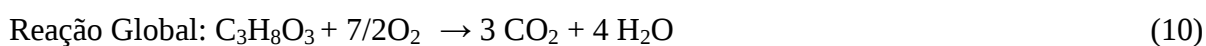
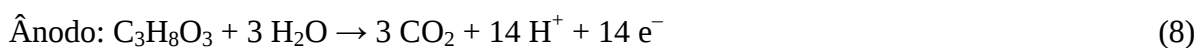
3.2 Oxidação de Glicerol

Com o aumento da produção de biodiesel no mercado mundial, há uma crescente geração do seu principal coproduto, o glicerol, o qual tem recebido grande atenção. A busca de uma aplicação lucrativa deste subproduto tem gerado o aquecimento de diversos mercados. Uma das alternativas propostas é o uso do glicerol na geração de energia através da oxidação de suas três funções álcool (OH) (GRACE e PANDIAN, 2006).

A aplicação do glicerol apresenta diversas vantagens em comparação com outros alcoóis utilizados em sistemas semelhantes, entre elas destacam-se sua alta segurança, baixa volatilidade e toxicidade, alto potencial energético, elevado custo-eficácia e benefícios ambientais (GRACE e PANDIAN, 2006).

Um dos maiores entraves para a aplicação do glicerol em processos de oxidação deve-se ao complexo mecanismo de reação presente devido à presença da ligação C–C que, a depender da superfície eletrodica e do eletrólito de suporte, têm diversas rotas reacionais com uma variedade de intermediários ativos (compostos que possuem C=O em sua estrutura), capazes de inibir os sítios ativos dos catalisadores metálicos e reduzir sua atividade catalítica (ETESAMI e MOHAMED, 2011).

A completa reação de oxidação de glicerol e redução de oxigênio que ocorre na conversão direta do glicerol a CO₂, produzindo 14 elétrons por molécula de glicerol oxidada está representada pelas equações 8 a 10 a seguir:



A liberação da maior quantidade possível de elétrons livres a partir do álcool é de extrema importância para o melhor aproveitamento do combustível, todavia a geração de produtos intermediários acaba por obstruir os sítios ativos dos catalisadores reduzindo seu desempenho. Para reduzir esta problemática, elementos como o estanho e o rutênio vêm sendo amplamente estudados como modificadores das propriedades da platina, melhorando a sua atividade catalítica e reduzindo a adsorção de intermediários da oxidação (FALASE, 2012).

Estima-se que para que essas reações rápidas ocorram seja preciso um determinado número de sítios vacantes vizinhos para produzir três complexos de CO ligados à superfície de um material por mol de glicerol (DEMIREL *et al.*, 2007).

Assim, uma das maiores dificuldades vistas é o controle da seletividade da reação de oxidação de glicerol para a formação dos compostos químicos desejados, já que há o aprisionamento de compostos intermediários na superfície do catalisador. Os compostos intermediários mais comumente encontrados na reação de eletro-oxidação de glicerol em meio ácido são: gliceraldeído, dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido tartônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e dióxido de carbono (GOMES *et al.*, 2012).

Análises prévias da geração de produtos intermediários em reações de eletro-oxidação oscilatória de glicerol sobre a platina foram estudadas por Oliveira *et al.* (2012). O estudo desenvolvido para análise das instabilidades cinéticas da reação de eletro-oxidação em meio alcalino e ácido com variações na concentração de glicerol, na composição do eletrólito de suporte e na corrente aplicada encontrou como formação de intermediários do sistema os compostos já citados, para o meio ácido. Atenção especial é dada à formação de gliceraldeído em meio ácido o qual tem papel essencial como precursor na formação de CO um dos maiores agentes inibidores dos eletrocatalisadores.

Assim, estudos para o desenvolvimento de eletrodos capazes de evitar os efeitos de inibição da atividade catalítica pelos produtos intermediários do processo de quebra do glicerol são de extrema importância para garantir o uso e aplicação do glicerol em células a combustível, aproveitando o elevado potencial do glicerol em comparação com outros alcoóis já utilizados.

3.3 Eletrocatalisadores

Entende-se por eletrocatalisador como sendo a substância responsável pela alteração da cinética de uma reação de oxidação, onde ao menos uma etapa é eletroquímica. No caso dos eletrocatalisadores estes podem ser classificados como catalisadores heterogêneos já que, no mínimo, uma etapa ocorre na interface eletrólito/eletrodo, onde o eletrólito é um meio líquido e o eletrodo se encontra em estado sólido (KIRKLAND e HUTCHISON, 2007).

A seleção do eletrocatalisador é feita tomando como base diversos critérios referentes ao seu comportamento na reação estudada. Uma das considerações a serem feitas diz respeito à curva de polarização do catalisador, onde, o catalisador mais eficiente é aquele que apresenta uma maior densidade de corrente (i) sob o mesmo sobrepotencial (η) (RADMILOVIC *et al.*, 1995).

A platina é considerada um catalisador ideal em células a combustível, mas seu alto custo, baixa disponibilidade e a baixa tolerância à contaminação por CO, limitam a sua aplicação. Estudos prévios desenvolvidos utilizando eletrocatalisadores PtRu/C aplicados na eletro-oxidação de etanol comprovam a alta entalpia de adsorção do CO em Pt e a lenta dessorção do CO da superfície da Pt (SPINACÉ *et al.*, 2004).

Esta forte ligação entre a platina e o monóxido de carbono ocorre por meio da doação eletrônica do orbital 5 *d* dos átomos de carbono da molécula de CO, para orbitais desocupados

do metal. Em contrapartida, há uma retro-doação do metal buscando armazenar esta carga, para orbitais $2p^*$ da molécula de CO. Assim, com base no grau de retro-doação do metal para os orbitais ligantes da molécula de CO, estima-se a força de interação de CO–Pt (PILKINGTON *et al.*, 2009).

Assim, para reduzir o uso de Pt, desenvolvimento de métodos de síntese de estruturas com uma cobertura laminar de Pt e um metal mais barato no interior, caracterizando uma estrutura com núcleo (parcela central) e casca (parcela superficial) tem sido estudada (XU *et al.*, 2011). Uma imagem representativa do arranjo visto em um nanocatalisador casca-núcleo pode ser observada na Figura 3.

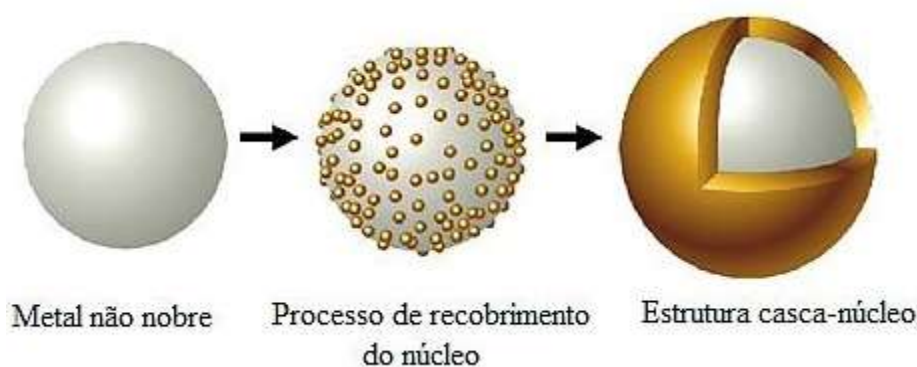


Figura 3: Representação gráfica da formação da estrutura casca-núcleo (Adaptado do: *Optics Laboratory LO et al.*, 2013).

Os eletrocatalisadores com estrutura do tipo casca-núcleo são uma nova classe de materiais nanoestruturados confeccionados com base em nanopartículas metálicas. A melhora na atividade vista para reações de oxidação de moléculas orgânicas, neste tipo de estrutura está associada ao efeito eletrônico, relacionado com as mudanças de níveis de energia da banda d da Pt e com os efeitos geométricos vistos no rearranjo da estrutura cristalina de Pt (ALAYOGLU *et al.*, 2008).

Os nanomateriais casca-núcleo têm ganhado crescente atenção uma vez que estes materiais frequentemente apresentam propriedades físicas e químicas diferentes do que seus componentes independentes e suas ligas, assim, se tornam potencialmente úteis para uma variedade de aplicações (SASAKI *et al.*, 2011).

Considerando que nanocristais bimetálicos são compostos de dois átomos metálicos diferentes, a distribuição dos mesmos pode influenciar a arquitetura final dos nanocristais. Levando em conta que as reações catalíticas acontecem de forma superficial, o elemento contido no interior das nanopartículas é desperdiçado. Assim, uma estrutura casca-núcleo tem como característica a combinação de dois metais que combinados potencializam a atividade catalítica do sistema, em especial do metal em predominância na superfície (LIU *et al.*, 2012).

A escolha do material baseia-se nas propriedades de segregação dos metais e de seus efeitos eletrônicos e de tensão indutiva (do inglês: *inductive-strain*). Sasaki *et al.* (2011), desenvolvendo nanocatalisadores casca-núcleo de IrNi suportados em carbono sintetizados em altas temperaturas (600 °C), notou que os metais nobres tendem a segregar para a superfície formando uma capa/casca de metal nobre que protege o interior/núcleo composto do metal menos nobre, de oxidação ou dissolução (SASAKI *et al.*, 2011). Essa conformação tende a expor o metal mais nobre, em muitos casos a Pt, e portanto gerar um arranjo físico que deixa em evidência o metal mais eletroquimicamente ativo do conjunto casca-núcleo.

Notando esse rearranjo, estudos como o desenvolvido por Liu *et al.* (2012), onde uma série de arquiteturas aplicadas a nanomateriais bimetálicos sintetizados por uma variedade de rotas, comprovam que no caso da adição de algum metal complementar à Pt ocorre a mudança das propriedades eletrônicas, distância e número de coordenação dos elétrons da Pt, enfraquecendo sua energia de adsorção de espécies oxigenadas e levando à um aumento da atividade catalítica.

Além da platina, alguns outros metais se destacam quanto à sua atividade eletrocatalítica e acabam por despertar maiores interesses no meio acadêmico, sendo desenvolvidos diversos estudos referentes aos mesmos. Considerando isto, temos como exemplo alguns estudos referentes à aplicação do Sn em sistemas eletrocatalíticos, apresentando bom desempenho e diversas aplicações.

Neste sentido, Jiang *et al.* (2005) desenvolveu um método de síntese de nanopartículas monodispersas por aquecimento de soluções de etileno glicol contendo SnCl_2 em pressão atmosférica, de forma a obter nanopartículas de tamanho variado e controlável. A partir destes estudos ficou evidente que o tamanho final das nanopartículas são influenciados pelo pH (2 à 8), tempo de aquecimento (40 a 360 min) e concentração de água, comprovando a possibilidade de manipular facilmente o tamanho final dos grãos obtidos. Mais adiante será detalhado como o tamanho da nanopartícula utilizada pode vir a influenciar o desempenho de nanocatalisadores casca-núcleo.

Outros estudos desenvolvidos por Teran *et al.* (2012), analisando a atividade de nanocatalisadores PtSnRh/C sintetizados por meio do método de Pechini e suportados em Carbono Vulcan XC-72 mostraram que o catalisador de PtSn é considerado um ânodo eficiente para a oxidação do etanol. Adicionalmente, o Sn associado com um terceiro metal provê espécies oxigenadas para a remoção de CO dos sítios ativos da Pt durante a oxidação dissociativa dos alcoóis, fato que reduz o envenenamento do catalisador, aumentando assim a sua atividade catalítica. Assim, ficou evidenciada a importância do Sn na manutenção da atividade catalítica do nanocatalisador ternário estudado.

A sinergia obtida pela combinação da Pt-Rh-Sn tem recebido crescente atenção sendo continuamente considerado como um catalisador ideal e passível de aplicação em sistema de célula a combustível. Os efeitos sinérgicos eletrônicos e geométricos encontrados neste tipo

de catalisador ternário vêm sendo profundamente estudados nos últimos anos, onde a partir destes temos:

- *Olivera Neto et al. (2006)* – estudando reações de eletro-oxidação de etanol em meio ácido, sobre eletrocatalisadores de PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C sintetizados pelo método da redução por álcool, comprovaram que metodologias de síntese empregando reações de redução são favoráveis à formação de estruturas eletroquimicamente ativas, quando utilizando os metais considerados. A partir de seus estudos, ficou comprovado que os eletrocatalisadores PtRh/C, apesar de não apresentarem boa atividade eletrocatalítica, mostram forte influência na quebra de ligação C–C do etanol, fato atribuído à presença de ródio no sistema, o que o faz capaz de evitar o envenenamento das superfícies contendo platina. A partir desta descoberta, estudos utilizando PtSnRh/C desenvolvidos naquele trabalho voltam a confirmar que ao adicionar um terceiro metal ao sistema PtRh/C, o aumento da atividade catalítica é comprovado e potencializado pela já vista capacidade de PtRh/C de quebrar as ligações C–C.
- *Li et al. (2013)* – desenvolveram uma análise comparativa buscando determinar a influência exercida pelo Rh e pelo SnO₂ na atividade eletroquímica da Pt para reações de eletro-oxidação de etanol, considerando a formação de ligas binárias e ternárias, obtendo assim, PtRhSnO₂, PtSnO₂, PtRh, RhSnO₂ e Pt. Em seus estudos por meio de análises de DRX, voltametrias cíclicas, infravermelho de adsorção-dessorção *in situ*, microscopia eletrônica de transmissão e curvas de polarização anódica, comprovaram que a adição de metais menos nobres à platina consegue aumentar a sua atividade como eletrocatalisador na quebra da molécula de etanol. Todavia, a sinergia vista entre os metais de composição

binária e ternária comprovou que os melhores resultados são obtidos quando considerados a interação ternária, garantindo assim que é crucial a presença de ambos os metais (Rh e Sn) para que haja uma melhora na atividade da platina sem que ocorram efeitos inibitórios como vistos quando aplicadas as ligas binárias.

- *Teran et al.* (2012) – sintetizaram catalisadores binários de PtRh e ternários de PtRhSn por meio do método de Pechini para analisar a adsorção e oxidação de álcool do tipo C1 e C2 em meio ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , caracterizando os catalisadores por meio de DRX e de energia dispersiva de raios X (EDX). Seus estudos comprovaram a contribuição do Rh e do Sn promovendo a oxidação dos alcoóis envolvidos (etanol, metanol e etilenoglicol) contribuindo na oxidação dissociativa vista nos catalisadores. A presença desses metais está ligada à presença de espécies oxigenadas nas vizinhas dos sítios ativos da Pt para a remoção dos intermediários adsorvidos, como o CO. Essa contribuição atribuída a estes metais potencializa à sua utilização como eletrocatalisador para reação de quebra de alcoóis em meio ácido. Os experimentos desenvolvidos com catalisadores binários quando comparados com os catalisadores ternários, adicionalmente reforçam a teoria de efeitos sinérgicos que surgem na associação destes três metais em particular.
- *Kowal et al.* (2009) – estudando eletrodos ternários de $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ sintetizados por meio de deposição de platina e ródio em nanopartículas de dióxido de estanho capazes de oxidar etanol com alta eficiência. Seus cálculos de teoria funcional de densidade reforçam as ideias principais sobre os efeitos sinérgicos encontrados na combinação destes três materiais para a oxidação de alcoóis. Suas análises de espectroscopia de adsorção- reflexão de infravermelho *in situ*

combinados com análises de adsorção de raios X em estruturas de bordas e adsorção de raios X de estrutura fina, contribuíram fortemente para confirmar a capacidade do estanho de adsorção de moléculas de água e do ródio em mudar a estrutura da nuvem eletrônica da Pt.

Considerando eletrocatalisadores Pt/Rh/SnO₂ em processos de oxidação de etanol para CO₂, estudos prévios mostraram que o Sn tem como propriedade marcante a sua capacidade de adsorver fortemente água quebrando uma das ligações O–H, levando a uma mudança da superfície de oxidação de Rh e Pt (formando Rh– ou Pt–OH) para potenciais mais positivos induzidos pela repulsão de OH–OH. Casos de adsorção e dissociação de H₂O na superfície de SnO₂ são comumente retratados. No geral, as superfícies dos óxidos adsorvem moléculas de água nos seus íons metálicos com a transferência de um dos prótons para o átomo de oxigênio vizinho formando uma camada de grupos OH. Assim, as superfícies se tornam interfaces não polarizáveis nas quais o estado eletrônico é controlado pelo pH da solução e o efeito de potencial do eletrodo é desprezível, mesmo para óxidos condutores (KOWAL *et al.*, 2009).

Estudos desenvolvidos por Wang *et al.* (2012), onde por meio de síntese coloidal e controle de estrutura, ligas nanometálicas e estruturas casca-núcleo de Pt/Sn foram obtidas e comparadas, mostram por meio de análises de infravermelho que há uma redução da frequência de “tensionamento” da ligação C–O quando adiciona-se Sn à Pt formando ligas Pt/Sn. Essa variação é consequência da diluição de pontos de adsorção de Pt na superfície resultando em um decréscimo dos agrupamentos dipolos, ou seja, a presença de conglomerados de Pt na superfície é reduzida e a superfície ganha uma conformidade mais homogênea. Essa baixa frequência implica que há apenas alguns pontos isolados de aglomerados de átomos de Pt restantes na superfície, também podendo ser atribuídos à cobertura superficial de Sn e à ausência de átomos de Pt vizinhos.

Considerando o estudo comparativo de Li *et al.* (2013) citado anteriormente fica comprovado que o papel principal do Rh é a quebra da ligação C–C, já o papel do SnO₂ é prover espécies OH para oxidar os intermediários formados nas reações de quebra dos alcoóis e assim liberar os sítios de Pt para futuras reações de oxidação, já a Pt é responsável pela adsorção e quebra dos alcoóis. Vimos assim, que a combinação destes três elementos representa uma sinergia excepcional que justifica maiores estudos com tais elementos.

Estudos desenvolvidos por Kowal *et al.* (2009) aplicando catalisadores ternários de PtRhSnO₂ para oxidação do etanol em CO₂ mostram que quando utilizado o Rh como segundo metal, pode se observar uma forte interação entre a Pt e o Rh, a qual é acompanhada de uma troca eletrônica da Rh para a Pt, tendo como consequência a maior disponibilidade da camada – *d* do Rh acima do nível de Fermi. Paralelamente, a camada – *d* da Pt é distanciada do nível de Fermi, causando uma menor atividade da Pt para o catalisador PtRh/SnO₂ do que de Rh. Todavia, neste estudo provou-se que a interação de Pt em catalisadores PtRh/SnO₂ com etanol e outros hidrocarbonetos era fraca, sendo ativo somente para a Pt. Assim, o resultado também implica que um leve aumento de Pt ira vagar mais camadas – *d* de Rh, melhorando a atividade de oxidação do etanol.

A mudança para níveis mais negativos do centro da camada – *d* da Pt faz com que a reatividade dela seja reduzida, diminuindo a força da ligação Pt–OH, o que tem como consequência a redução da cobertura de OH ou O que inibem as reações de redução de espécies O₂. Assim, para que haja formação de Pt–OH será preciso potenciais mais positivos o que torna o catalisador de Pt mais estável e ativo (ADZIC, 2012).

Os efeitos de envenenamento de CO são inibidos em eletrodos contendo Rh, indicando a habilidade do óxido de ródio de promover a oxidação de CO para CO₂ ou enfraquecer a adsorção de CO em átomos de Pt vizinhos, assim facilitando sua remoção (TERAN *et al.*, 2012). A capacidade do Rh em aumentar a atividade de alcoóis na dissociação de ligações C–

C é forte contribuinte na prevenção de envenenamento da superfície do eletrodo (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006).

Em estudos desenvolvidos por Salazar-Banda *et al.* (2006), analisando a eletro-oxidação de metanol e etanol em meio ácido para superfícies de diamante dopado com boro modificadas por sol-gel utilizando Pt, Pt–RuO₂ e Pt–RuO₂–RhO₂, mostraram que a sinérgica propriedade do ródio na oxidação do metanol está associado à habilidade do oxigênio (e/ou óxido) adsorvido na superfície, eficientemente dissociar o metanol, ou ainda, reagir com fragmentos de carbono adsorvidos (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006).

Considerando células de oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas onde a energia elétrica é gerada a partir das reações de decomposição dessas moléculas no ânodo gerando CO₂, ao passo que no cátodo o oxigênio é reduzido à H₂O, a capacidade de evitar o envenenamento da superfície do catalisador, torna-se essencial para o melhor desempenho do catalisador. O rendimento dessa etapa de conversão que ocorre na superfície do eletrodo está diretamente relacionado com sua estrutura em nível atômico, considerando que a adsorção e outros fenômenos eletroquímicos são dependentes do tipo de distribuição dos átomos na superfície do eletrodo (PACHECO *et al.*, 2001).

Portanto, faz-se de grande importância o estudo dos índices de Miller, classificados como eletrodos de altos e baixos índices, onde os arranjos (111), (100) e (110) caracterizam empacotamentos densos de átomos superficiais simulando superfícies lisas em nível atômico e no caso do ultimo arranjo, constata-se uma superfície ordenada com defeitos regulares, sendo estes arranjos os mais frequentemente estudados (SANTOS e TREMILIOSI FILHO, 2001). Os valores atribuídos à distribuição de Miller serão calculados por meio da equação de Scherrer aplicada com base nos resultados de DRX descrita mais adiante.

Eletrodos monocristalinos de platina apresentam arranjos altamente ordenados e são utilizados para determinar a correlação da estrutura microscópica com os fenômenos eletroquímicos que ocorrem em sua superfície. O arranjo dos átomos na superfície do eletrodo recebe a denominação de rede e relaciona um conjunto de pontos no espaço que ao formar eixos de um paralelepípedo mínimo formam o que denominamos de *cela unitária*. De forma a especificar os planos de um cristal utilizam-se três números pequenos e inteiros que recebem a denominação de *índices de Miller*, determinados a partir do seguinte:

- 1 – Encontram-se as interseções do plano cristalográfico com os eixos
- 2 – Tomam-se os recíprocos destes valores obtidos
- 3 – Reduzem-se estes números a valores inteiros pequenos
- 4 – Os valores inteiros obtidos são escritos entre parênteses como (h, k, l) .

Por exemplo, ao se determinar que o índice de Miller encontrado é de $(1\ 1\ 1)$, na realidade representa dizer que a face corta os eixos de simetria (x, y, z) em distâncias iguais com relação ao centro de simetria do cristal (SANTOS e TREMILIOSI FILHO, 2001).

Átomos que possuem baixos níveis de coordenação, ou seja, apresentando defeitos, lacunas e degraus, apresentam uma ligação mais forte com o OH do que os demais átomos que não apresentam uma superfície tão irregular, o que vem a inibir sua reação de redução. Assim, uma nanopartícula ideal apresenta uma grande proporção dos átomos com arranjos (111) e um número reduzido de átomos com arranjos mais irregulares (ADZIC, 2012).

Por outro lado, considerando catalisadores obtidos de combinações entre elementos variados, tem-se que o catalisador mais ativo para as reações de redução de oxigênio serão aqueles que melhor balanceiam a ativação da ligação de O–O e a remoção das espécies intermediárias formadas em cada uma das quatro etapas de troca de elétrons ocorridas em

uma reação de redução de oxigênio, de acordo com o princípio de Sabatier (YANG *et al.*, 2013).

O princípio de Sabatier está baseado no gráfico de vulcão (vide Figura 4) onde os catalisadores fortes estão localizados no extremo esquerdo do gráfico de vulcão e os fracos no extremo direito. A partir desse princípio os catalisadores com melhor atividade, localizados no centro do gráfico de vulcão, são os que apresentam capacidade de adsorção mediana. Sendo assim, capazes de reter o composto na superfície por um determinado período de tempo para que a reação de quebra ocorra, sem que o mesmo seja contaminado e se encontre em estado “inibido” pelo produto adsorvido em sua superfície (MAO *et al.*, 2013).

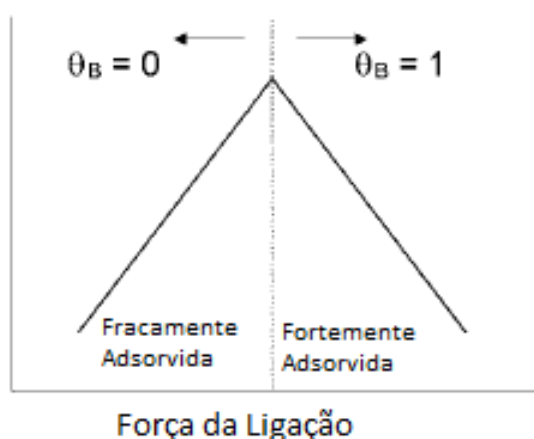


Figura 4: Gráfico de vulcão, representação do princípio de Sabatier (BARBARO e BIANCHINI, 2009).

Tal princípio é visto como uma aproximação das condições ideais de recobrimento. Efetivamente, esta situação raramente ocorre sendo mais frequentes os casos onde o recobrimento do catalisador é feito de forma imperfeita apresentando muitas vezes a presença de diversos outros metais na superfície que tendem a influenciar efetivamente o comportamento do catalisador (YANG *et al.*, 2013).

Long *et al.* (2011), em estudo comparativo dos nanocatalisadores casca-núcleo de Pt e Pt@Pd sintetizados por meio de método poliol modificado e estudados em meio ácido determinou que, nanocatalisadores baseados em Pt ou Pd, desenvolvidos para células combustíveis, têm sua capacidade eletrocatalítica derivada da proporção volume/superfície e de um efeito quântico-tamanho. Além disso, um efeito sinérgico foi descoberto por conta da sua atividade catalítica acentuada. Portanto, os estudos que abordam os efeitos sinérgicos da combinação dos elementos estão se tornando cada vez mais relevantes na otimização desses processos.

Assim, considerando nanopartículas casca-núcleo, a sua capacidade de modulação da estrutura eletrônica dos átomos na monocamada, se baseia em dois mecanismos principais (ZHANG *et al.*, 2005): (a) eletrônico: somente interações eletrônicas e; (b) geométrico: devido à diferença de parâmetros de rede entre os metais. Assim, a estrutura formada permite a alteração da força de adsorção na superfície do metal da monocamada.

Considerando o efeito eletrônico, estudos desenvolvidos por Roth e colaboradores (2008) relatam o enfraquecimento da energia de ligação entre Pt e CO adsorvido devido à forte interação da Pt e o segundo elemento na liga, neste caso, o Ru utilizado em sistemas de nanopartículas, resultando na modificação das propriedades eletrônicas da platina. Já para o efeito geométrico, a incorporação de um segundo metal na rede cristalina de Pt aumenta o parâmetro de rede da mesma, aumentando a distância da ligação Pt-Pt, gerando assim uma superfície mais apropriada para adsorção de moléculas maiores, como as de um álcool, aumentando sua interação com átomos de Pt e facilitando a quebra da ligação C-C (TOOLENAAR *et al.*, 1983).

O aumento da atividade de uma monocamada de Pt pode ser vista por posiciona-la em superfícies com uma distância interatômica menor o que causa a contração da monocamada de Pt, esse efeito pode ser visto por meio de testes de DRX onde há uma mudança para

ângulos maiores na monocamada do catalisador de Pt, indicando assim um espaço menor induzido por núcleos com distâncias interatômicas menores (ADZIC, 2012). Para os casos de deposição em superfície do Rh que possui distância interatômica de 134 pm (em comparação com 139 pm da Pt) tal efeito é esperado.

Assim, tomando como base os inúmeros estudos desenvolvidos buscando otimizar a síntese de nanocatalisadores utilizando como metais precursores a Pt, Rh e Sn, nesta dissertação pretende-se sintetizar e caracterizar física e eletroquimicamente nanocatalisadores casca-núcleo de Rh, Sn e Pt, todos eles suportados em pó de carbono Vulcan (Rh@Pt, Rh@Pt₂, Rh@Pt₃, Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃). Os nanocatalisadores serão sintetizados para aplicação na reação de oxidação do glicerol, visto que este álcool ainda é pouco estudado e possui alto potencial de geração energética, além de apresentar-se como maior coproduto na produção do biodiesel.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais utilizados

A Tabela 2 descreve brevemente todos os reagentes utilizados no desenvolvimento da pesquisa de síntese dos eletrocatalisadores, assim como nos estudos eletroquímicos.

Tabela 2: Reagentes utilizados, contendo a formula química e a marca dos mesmos.

Reagentes	Formula Química	Marca
Água ultrapura	H ₂ O	MILLI-Q
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Sigma - Aldrich
Cloreto de estanho	SnCl ₂	Sigma - Aldrich
Cloreto de ródio	RhCl ₃	Sigma - Aldrich
Nafion [®]	C ₇ HF ₁₃ O ₅ S.C ₂ F ₄	Sigma - Aldrich
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	Sigma – Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	Vetec
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Sigma - Aldrich
Ácido fórmico	HCOOH	Sigma - Aldrich
Pó de carbono (<i>carbon black</i> N330)	C	Alfa Aesar
Ácido hexacloroplatínico hidratado	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Sigma - Aldrich
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Vetec

4.2 Síntese de catalisadores casca-núcleo

Os catalisadores casca-núcleo sintetizados nesse estudo foram produzidos por adaptação do método reportado por Sun *et al.* (2011), denominado método da redução sucessiva (MRS), tanto para a síntese da casca de Pt como para a preparação de nanopartículas de estanho ou de ródio que compõem o núcleo. Posteriormente, realizaram-se

modificações neste método para a obtenção de resultados mais satisfatórios, as quais serão descritas a seguir.

O método de redução química dos íons metálicos utiliza os precursores RhCl_2 , SnCl_2 e $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ na presença de ácido fórmico (HCOOH , 98–100%) como agente redutor em uma solução aquosa, obedecendo uma proporção de 20 % em massa de catalisador em relação ao carbono (Alfa Aesar), empregado como suporte dos catalisadores. Assim, estes precursores foram dissolvidos considerando um valor de ácido fórmico (1 mL) e quantidade de ácido hexacloroplatínico utilizada (0,032 g), para cada grama de precursor considerado. Os catalisadores foram sintetizados nessas condições para diferentes proporções Rh:Pt (1:1, 1:2, 1:3) e Sn:Pt (1:1, 1:2, 1:3).

Inicialmente, os cloretos de ródio ou de estanho foram dissolvidos em água ultrapura e submetidos a agitação em ultrassom por tempos variados (20 min para o estanho e 3 horas para o ródio). A adição da primeira dosagem de ácido fórmico foi realizada. Durante esta etapa nota-se a conversão do precursor metálico (em estado iônico) para átomos metálicos que se agregam formando nanopartículas de Rh ou Sn devido à mudança de cor da solução obtida. No caso do estanho, nota-se uma mudança entre o transparente para preto e no caso do ródio a conversão da coloração da solução é de amarelo para preto. Os períodos para que esta redução ocorra são variados, no caso do cloreto de estanho a mudança de coloração é vista em um período de 1 hora e 30 min. No caso do cloreto de ródio é necessário um período de cerca de 36 horas para que a conversão seja observada.

Esta solução, após a redução, é magneticamente agitada por um período de 1 hora a 100 rpm. Em seguida, o pó de carbono é adicionado e deixado sob agitação junto à solução por 1 hora a 100 rpm. O ácido hexacloroplatínico previamente dissolvido em água é seguidamente adicionado à solução, onde sequencialmente, é adicionada uma segunda dosagem de ácido fórmico, buscando a redução de íons Pt sobre as nanopartículas de Rh ou

Sn. Essa solução foi mantida sobre agitação a 100 rpm por 1 h até a solução torne-se homogênea e consequente fixação das partículas no pó de carbono previamente adicionado. O sistema é mantido sobre agitação por 24 horas para ancorar as nanopartículas no carbono.

Por fim, a solução final foi centrifugada a 2000 rpm por 20 min e em seguida filtrada à vácuo utilizando membranas de ésteres de celulose com poros de 45 µm, onde foi abundantemente lavada com água ultrapura. O pó obtido ao final desse processo foi colocado para secar em um forno por 3 horas à 70 °C.

Os resultados obtidos a partir dessa metodologia não foram satisfatórios. De uma forma geral, a obtenção de um nanocatalisador em formato casca-núcleo não foi obtida, como foi evidenciado por experimentos de voltametria cíclica obtidos usando estes catalisadores.

Notou-se que tomando como base as etapas de síntese do material, era possível que durante a etapa de redução dos cloretos de ródio ou de estanho, esses materiais não estivessem reagindo por completo. Devido aos diferentes tempos de conversão notados pela mudança de cor obtida nas etapas de redução dos cloretos e o período prolongado para que tal reação ocorresse, sugeriu-se a mudança de agente redutor na metodologia.

Tomando como base os experimentos realizados por Kaplan *et al.* (2011), onde estruturas casca-núcleo foram sintetizadas e suportadas em carbono, o agente redutor (ácido fórmico) foi substituído por borohidreto de sódio utilizado nas mesmas proporções do que o ácido fórmico. Assim, a fluxograma de síntese dos nanocatalisadores casca-núcleo é visto na Figura 5.

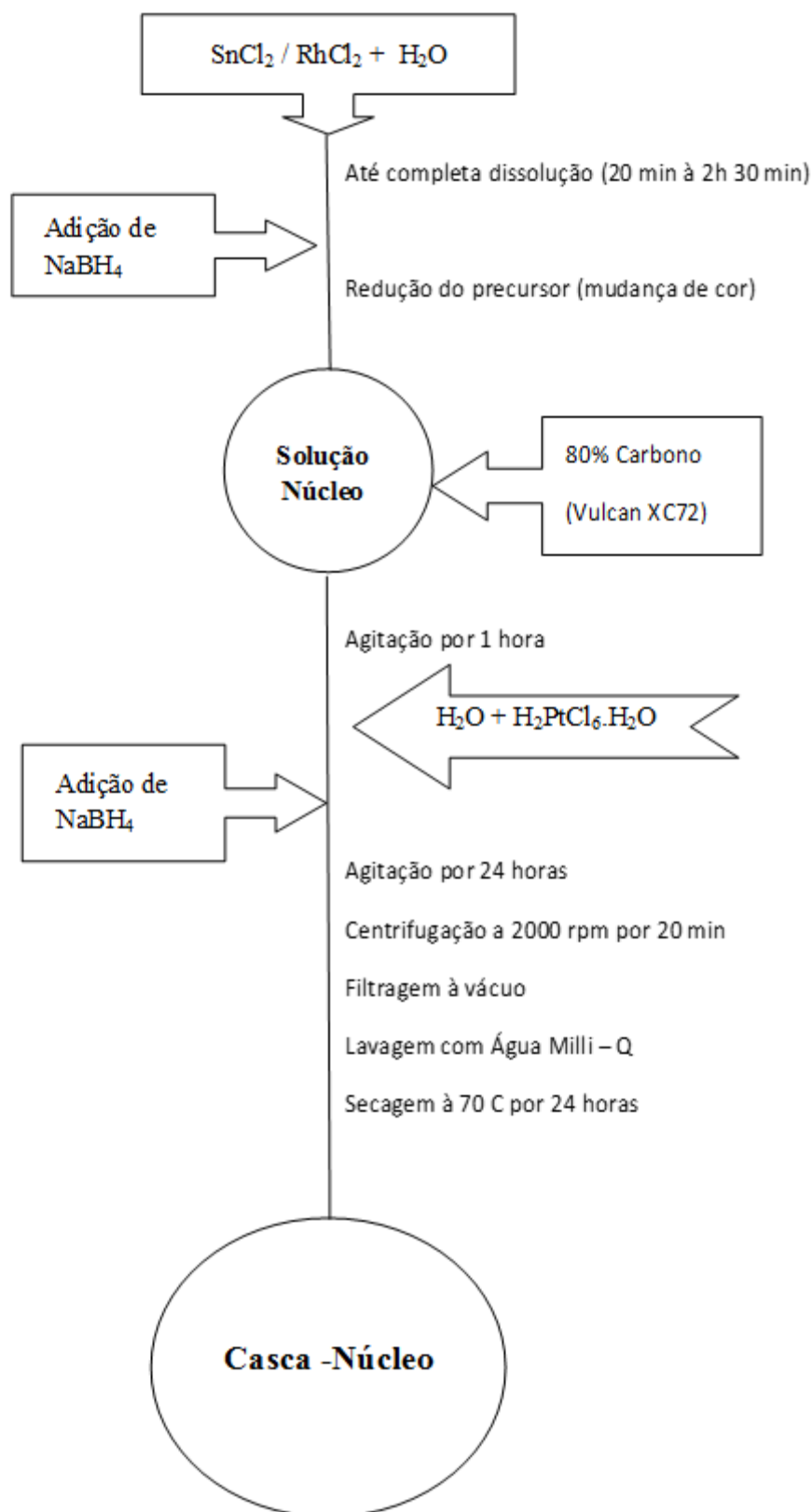


Figura 5: Fluxograma da síntese de catalisadores casca-núcleo $\text{Rh}_x\text{@Pt}_y$ e $\text{Sn}_x\text{@Pt}_y$ pelo MRS via borohidreto.

4.3 Célula Eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro de dois compartimentos, separados por uma membrana de vidro, com capacidade de 100 mL, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampas de teflon, contendo orifícios para os três eletrodos, assim como, para a entrada e saída de N₂.

Uma placa de diamante dopado com boro (DDB), com área geométrica de 0,36 cm², foi utilizada como suporte para a deposição dos nanocatalisadores desenvolvidos. O DDB passa por uma etapa inicial de polarização, no intuito de remover impurezas depositadas em sua superfície, atribui-se a estas substâncias efeitos capacitivos do eletrodo e uma perda de rendimento devido à dificuldade de fixação do nanocatalisador sintetizados. O procedimento é feito de forma que, o eletrodo é conectado a uma fonte e imerso em um meio ácido de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, aplicando um potencial de +6,0 V por 60 segundos, seguido de um pré-tratamento catódico, na mesma solução, aplicando um potencial de -6,0 V por 180 segundos, para a devida limpeza e ativação do mesmo (SALAZAR – BANDA *et al.*, 2010). O grau final de dopagem do eletrodo utilizado foi de 800 ppm de boro, como contra-eletrodo uma placa de Pt de 1 cm² foi utilizada e como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) que se encontra imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi utilizada uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, que é a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente 3,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos.

Na Figura 6 é apresentada a célula eletroquímica utilizada nas análises. Para a realização de todos os ensaios eletroquímicos, a célula estava conectada a um potenciostato/galvanostato, modelo (Autolab PGSTAT302N), e este conectado a um

microcomputador que registra e armazena todos os dados obtidos. Além disso, a solução foi purgada com nitrogênio durante alguns minutos antes de cada análise para a remoção do oxigênio dissolvido.

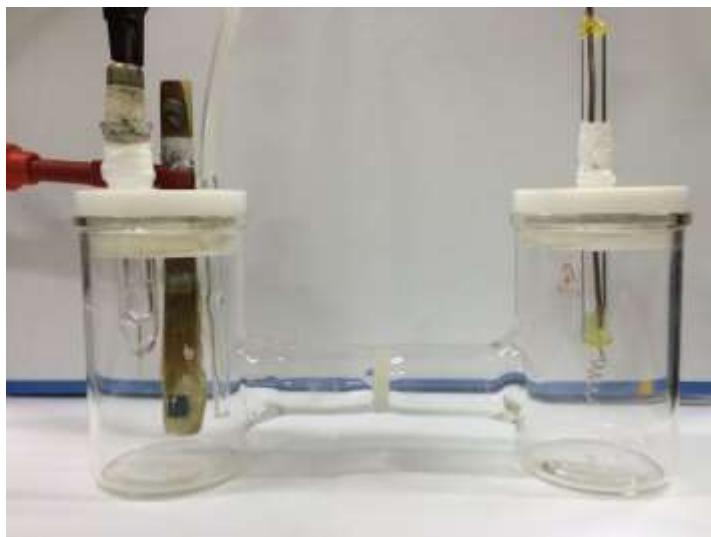


Figura 6: Representação esquemática da célula eletroquímica para os três eletrodos utilizados durante as análises e entrada e saída de nitrogênio, sendo constituída por: (1) Eletrodo auxiliar (Pt), (2) Eletrodo de referência (EHMS) (3) Eletrodo de trabalho (DDB), e um orifício para entrada e outro para saída de gases.

Os eletrodos de trabalho estavam compostos pelas nanopartículas metálicas na forma de uma camada fina sobreposta à placa de DDB. Para a preparação da camada catalítica para cada eletrocatalisador, uma suspensão aquosa foi produzida por dispersão de 0,008 g do composto metal/C em solução de Nafion[®] 0,5 % (Aldrich[®], solução a 5% em alcoóis alifáticos) mais 1000 μL de água ultrapura, seguida de agitação em ultrassom de banho UNIQUE 1450 com um mínimo de duração de 20 min., até a formação de uma espécie de “tinta preta homogênea”. Posteriormente, uma alíquota de 60 μL desta suspensão foi transferida para a superfície do eletrodo de DDB, de forma a recobrir toda a sua área

superficial. Finalmente o eletrodo foi colocado em estufa (SOLAB) a 60 °C, para evaporação dos solventes, por aproximadamente 20 min.

4.4 Caracterização e oxidação eletroquímica do glicerol

4.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada para determinar o comportamento eletroquímico dos compósitos na ausência e na presença de glicerol (0,5 mol L⁻¹) em meio ácido aplicando velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e com um intervalo de potencial entre 0,05 e 0,8 V. Inicialmente foram realizados 500 ciclos voltamétricos consecutivos em meio ácido, a 500 mV s⁻¹, numa janela de potencial de 0,05 V até 0,8 V com a finalidade de ativar os sítios ativos e remover as impurezas orgânicas que possam estar presentes. Adicionalmente, em uma medida, a janela de potencial é estendida de 0,05 V até 1.3 V para melhor definição dos picos referentes à redução dos óxidos da platina. As varreduras foram repetidas na presença do glicerol para testes de oxidação do glicerol.

4.4.2 Cronoamperometria

A técnica cronoamperométrica (corrente vs. tempo) permite estabelecer, comparativamente a atividade eletrocatalítica dos diferentes eletrodos a um potencial constante. Nesta técnica fixa-se um valor de potencial e observa-se o comportamento da corrente em função do tempo. Para a realização desses experimentos o eletrodo foi polarizado em 0,5 V e 0,6 V vs. EHMS, os testes cronoamperométricos foram realizados durante 600 s.

4.4.3 Curva de polarização

A avaliação do desempenho dos catalisadores frente à oxidação de glicerol foi realizada por meio de curvas de polarização, relacionando o potencial aplicado com a densidade de corrente obtida. Para a realização das curvas de polarização, os pontos foram obtidos num intervalo entre 0,1 e 0,8 V vs. EHMS a cada 20 mV durante polarização por 200 s. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em meio ácido com 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

4.5 Caracterização física

4.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

A DRX é uma técnica de grande importância na análise estrutural das nanopartículas, pois permite estimar o tamanho médio dos cristalitos e ainda oferece informações sobre o retículo cristalino da mesma. Estas análises foram realizadas no departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Para o preparo das amostras, o material particulado deve ter sua granulometria selecionada através do uso de peneiras de diâmetro de 76,2 e de 180 µm do modelo ASTM/TYLER. Os difratogramas padrão foram obtidos por meio do difratômetro de raios X (RIGAKU modelo ULTIMA UNIVERSAL + RINT 2000/PC) operando com a radiação Cu K_α ($\lambda = 0,15406$ nm) com padrões de difração gerados a 40 KV e 40 mA, com velocidade de 2 ° min⁻¹. Durante os testes de raios X uma fenda de 10 mm foi utilizada. Os parâmetros de varredura foram constantes durante toda a análise: variando em 20 < 2 θ < 90°. Cada medida foi obtida num tempo igual a 40 min.

Para a estimativa do tamanho médio dos cristalitos formados, foram escolhidos difratogramas de maior pico em $2\theta = 67.5^\circ$, correspondente ao plano (2 2 0) da Pt, utilizando-se da equação de Scherrer (West, 2007), descrita na, Equação 11.

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde d é a medida do tamanho da partícula em Angstroms (Å), k é uma constante dependente da forma da partícula, igual a 0,9, assumindo cristalitos esféricos (West, 2007), λ é o comprimento de onda dos raios X usado, B é a largura do pico de difração à meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de posição do seu pico máximo (ANTOLINI, 2002).

4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas análises por MET, o microscópio modelo JEOL 2100 HTP JEM operando com 200 KV, foi empregado para a obtenção de informações sobre morfologia, diâmetro médio e distribuição do tamanho das partículas. Para o preparo das amostras, as nanopartículas foram previamente mantidas em ultrassom por 30 min para dispersão das mesmas, e a suspensão foi colocada em malhas de cobre revestidas com carbono para posterior análise. A partir do tratamento realizado pelo software *Image Tool*, nanopartículas de tamanhos diferentes esperam ser observadas na microscopia e empregadas para estimar o tamanho médio do nanocatalisador obtido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização física

Estudos de DRX e de MET foram realizados com o intuito de caracterizar a distribuição superficial das nanopartículas no eletrodo e com esta justificar alguns comportamentos apresentados pelos catalisadores.

Jiang e colaboradores (2005) analisaram a síntese de nanopartículas monodispersas de SnO_2 , determinando fatores que influenciavam o tamanho das nanopartículas. Estes apontam que ao se trabalhar com nanopartículas de Sn, o tamanho do grão encontrado e a sua distribuição em superfícies de carbono está diretamente influenciado pela temperatura, pelo tempo e pela quantidade de água presente no sistema.

Ainda neste tópico, o estudo realizado por Liu e colaboradores (2012), reuniu diversas metodologias de síntese e estudou a sua influência nas propriedades catalíticas advindas das modificações feitas gerando nanomateriais bimetálicos compostos de Pd, Ru, Rh, Cu, Sn combinados com Pt. As propriedades catalíticas advindas das modificações estudadas, mostraram que à medida que o tamanho das partículas de Rh são reduzidas, a Pt tende a segregar na superfície levando a atividades catalíticas maiores. Todas essas análises levam a concluir que as características físicas do catalisador influenciam diretamente o desempenho do mesmo e devem ser estudadas.

5.1.1 Difração de raios X

Por meio de metodologia discutida previamente, as análises de DRX foram levantadas considerando amostras de $Rh_x@Pt_y/C$ e $Sn_x@Pt_y/C$. Os dados gerados nesta análise podem ser vistos na Figura 7. Em todas as curvas um pico pode ser observado em 25° , típico do plano (002) do carbono hexagonal (JCPDS # 00-001-0640).

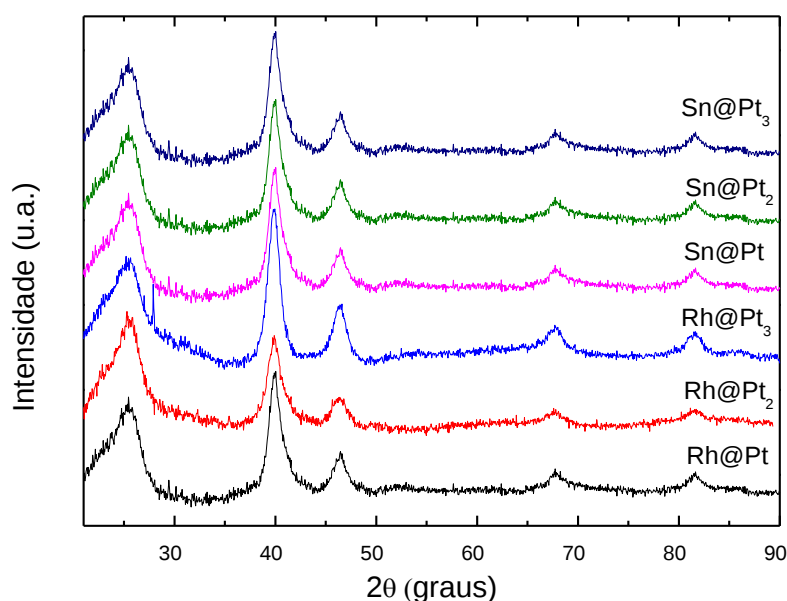


Figura 7: Análises de DRX para catalisadores casca-núcleo: (a) $Rh@Pt/C$, $Rh@Pt_2/C$, e $Rh@Pt_3/C$; (b) $Sn@Pt/C$, $Sn@Pt_2/C$ e $Sn@Pt_3/C$, sintetizadas pelo método de borohidreto.

Os picos observados na Figura 7 são referentes aos planos (111), (200), (220) e (311), típicos da platina cúbica de fase centrada (CFC), resultados estes em concordância com os padrões de difração obtidos por Wang e colaboradores (2010) para eletrocatalisadores de Pt/Sn com estrutura casca núcleo. A ausência de picos referentes aos íons metálicos de Sn e Rh sugere um completo recobrimento das partículas como esperado usando o método de síntese para obtenção de eletrocatalisadores casca-núcleo, ou a formação de ligas, ou ainda a formação de óxidos amorfos.

É possível notar um leve deslocamento dos picos para uma posição superior de 2θ quando comparado aos picos de Pt, onde os quatro planos de FCC (111, 200, 220 e 311) correspondem a valores aproximados de $2\theta = 40, 47, 67$ e 82 . Assim, o parâmetro de rede da Pt é influenciado pela adição de um metal nobre ao núcleo do sistema capaz de modificar os planos de reflexão da Pt.

Estudos desenvolvidos por Gomes *et al.* (2012), buscando comprovar a influência da estrutura cristalográfica da platina na reação de eletro-oxidação do glicerol em meio ácido de H_2SO_4 e HClO_4 analisaram comparativamente o comportamento de adsorção de espécies intermediárias em superfícies de Pt (111), Pt (100) e Pt (110). A partir destes ficou comprovado que as espécies intermediárias do glicerol formadas durante as etapas de eletro-oxidação do álcool permanecem aderidas à superfície de Pt (100) e Pt (110) em potenciais mais elevados do que para a Pt (111). Analisando as amostras obtidas, destaca-se a formação de estruturas do tipo Pt (111) o que estima-se sofrer menos comprometimento de estrutura devido à aderência de espécies intermediárias do glicerol.

Os resultados vistos para as amostras de $\text{Sn}_x\text{@Pt}_y/\text{C}$ apresentam no geral uma ligeira mudança dos picos para valores de 2θ maiores do que os vistos para as amostras de Pt/C, o que não está em concordância com estudos prévios desenvolvidos por García-Rodrigues *et al.* (2009), visto que o estanho por possuir um raio maior do que a platina levará a uma expansão natural da célula unitária de acordo com a lei de Vegard¹. O aumento no tamanho da partícula também é esperado. Medidas de espectroscopia eletrônica de raios X, apresentarão a composição dos eletrocatalisadores sintetizados, ajudando assim a entender tal comportamento.

¹ Lei de Vegard: a uma dada temperatura, existe uma relação linear entre o parâmetro cristalográfico da liga e a concentração de seus elementos constituintes.

5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Vastamente utilizada para caracterização de materiais nanoestruturados, a MET fornece a distribuição média de tamanho da partícula. A operação do microscópio eletrônico de transmissão é similar a um microscópio ótico, com a exceção de que o equipamento opera com base em um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas no lugar de lentes de vidro. Baseado na diferença de contraste vistas nas imagens determina-se áreas onde há uma incidência de elétrons, caracterizadas por ser uma região mais escura devido à concentração de átomos, e onde não há presença de elétrons onde nota-se uma coloração mais clara.

Os dados obtidos para o MET podem ser vistos na Figura 8 para os catalisadores $Rh_x@Pt_y/C$ e na Figura 9 para os catalisadores $Sn_x@Pt_y/C$, essas imagens são utilizadas para determinar a distribuição e tamanho médio dos catalisadores. Os histogramas foram baseados numa contagem de 100 nanopartículas.

A partir da Figura 8, é possível notar a formação de uma estrutura esférica atribuída aos nanocatalisadores casca-núcleo de $Rh_x@Pt_y/C$. À medida que a concentração em massa de Pt é aumentada, nota-se um aumento linear do tamanho das partículas apresentadas, como pode ser acompanhado pela delimitação dos histogramas anexos às Figuras 8(a,b,c).

A partir da Figura 9, é possível concluir que semelhante ao visto para os eletrocatalisadores casca-núcleo de $Rh@Pt_y$, à medida que a concentração de Pt em massa aumenta, há um proporcional aumento do tamanho da partícula.

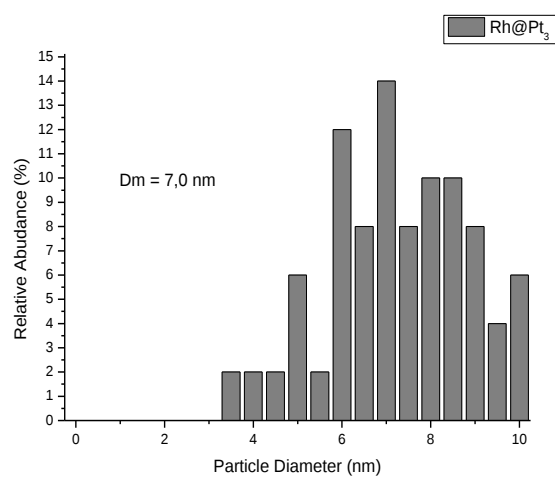
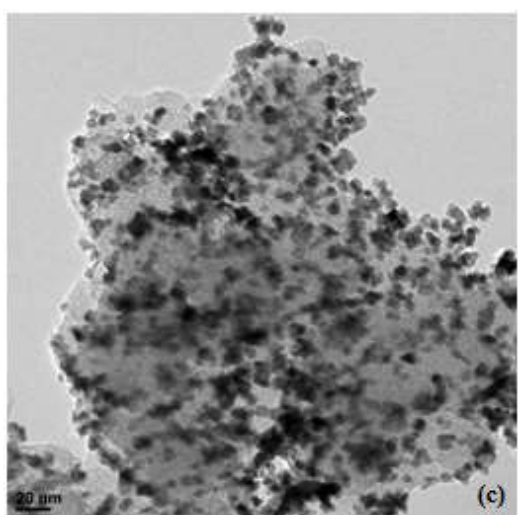
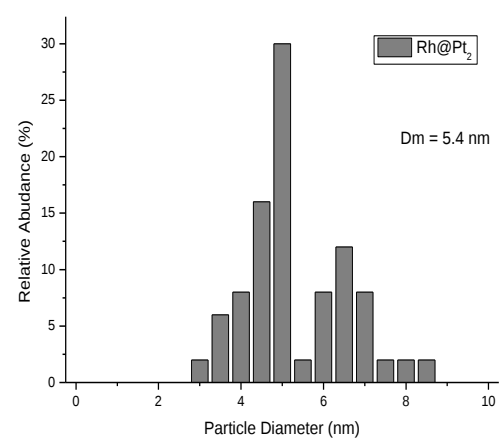
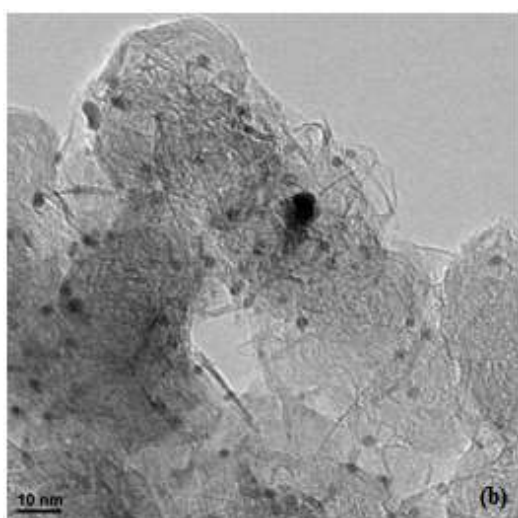
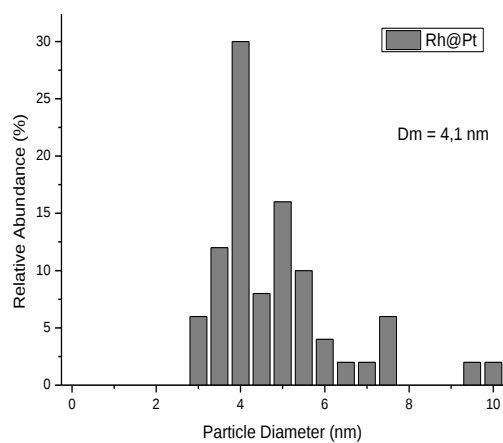
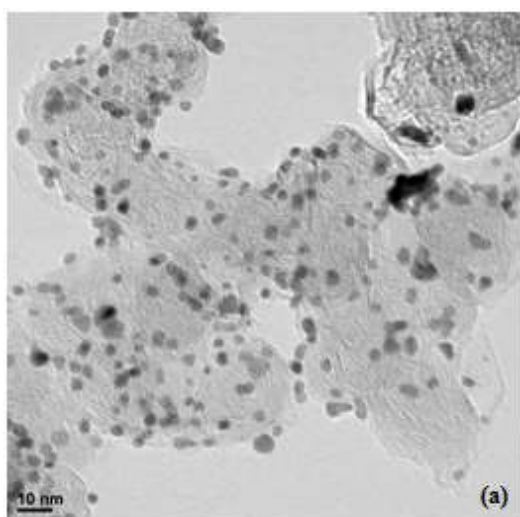


Figura 8: Imagens de MET: (a) Rh@Pt, (b) Rh@Pt₂, feitas em escala de 10 nm e (c) Rh@Pt₃ em escala de 20 nm.

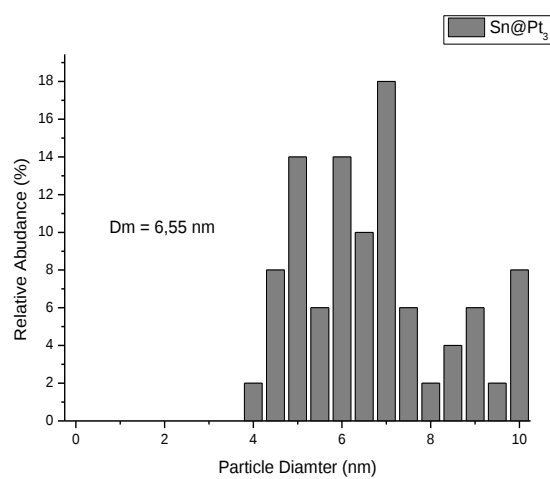
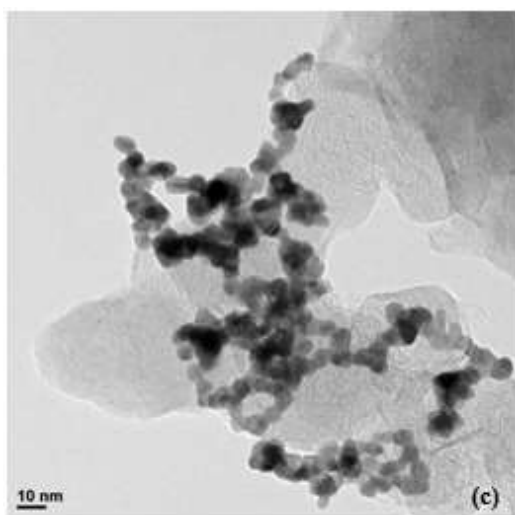
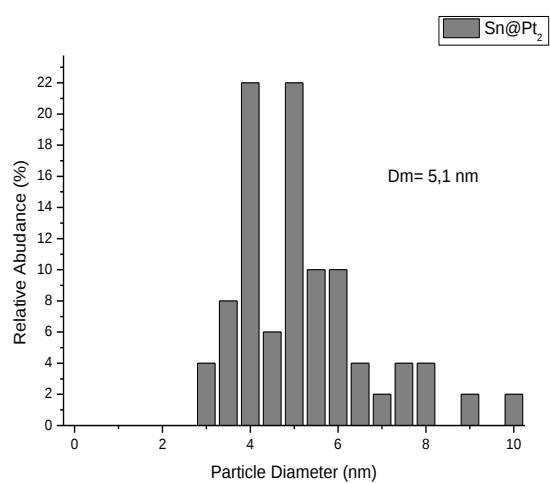
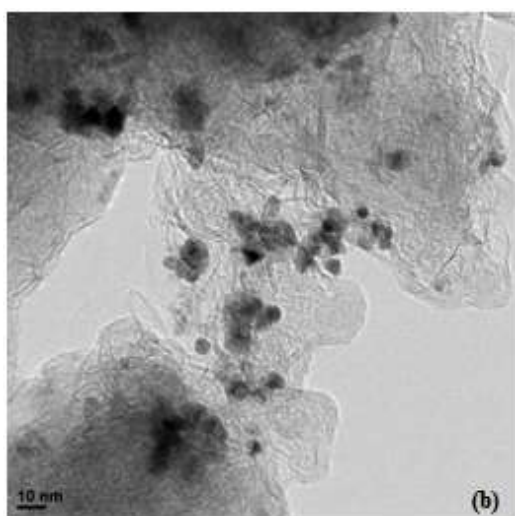
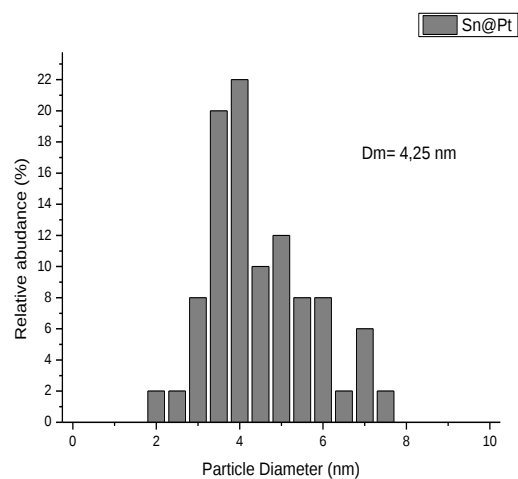
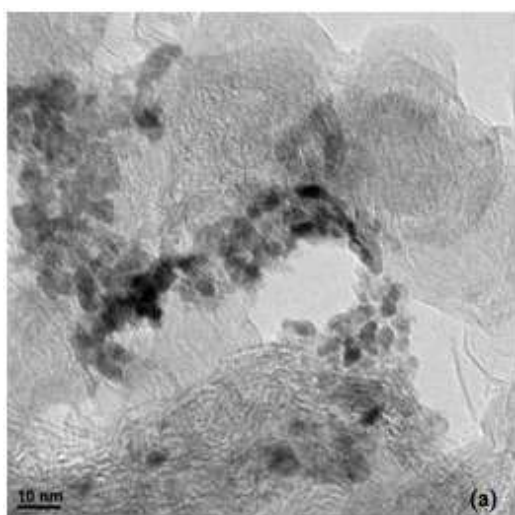


Figura 9: Imagens de MET: (a) Sn@Pt, (b) Sn@Pt₂, (c) Sn@Pt₃. Todas as imagens contêm uma barra de escala de 10 nm.

Os dados obtidos a partir da caracterização física realizada podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3. Tamanho do cristalito obtido no plano (200) por DRX e tamanho médio de partícula por MET, para os catalisadores Sn@Pt₃, Rh@Pt₃, Rh@Pt₂ e Rh@Pt.

Eletrocatalisador		
	Tamanho do cristalito (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
Sn@Pt ₃	2.2	6.60
Sn@Pt ₂	1.9	5.10
Sn@Pt	1.6	4.25
Rh@Pt ₃	2.1	7.00
Rh@Pt ₂	1.8	5.40
Rh@Pt	1.6	4.10

A partir destes fica claro que houve proporcionalidade entre os tamanhos médios das partículas e a quantidade de platina utilizada no processo de síntese das mesmas. Esse dado mostra que houve fixação efetiva da Pt sobre o catalisador do núcleo, fosse ele Rh ou Sn. Os tamanhos dos cristalitos encontrados mostram valores bem similares para todos os materiais vistos, o que levando em consideração os metais precursores utilizados, era de se esperar visto que estes têm propriedades químicas semelhantes.

5.2 Caracterização Eletroquímica

5.2.1 Voltametria Cíclica

As análises iniciais obtidas pelas voltametrias cíclicas dos catalisadores sintetizados por meio de uso do agente redutor ácido fórmico são vistas na Figura 10. Inicialmente, pelas curvas obtidas para os catalisadores de Sn_x@Pt_y notou-se que a formação de uma estrutura

casca-núcleo não estava sendo atingida. A falta de picos bem definidos e característicos da platina policristalina sugerem a formação de ligas ou superfícies de cobertura irregular, apresentando sítios com presença de estanho no recobrimento externo da estrutura.

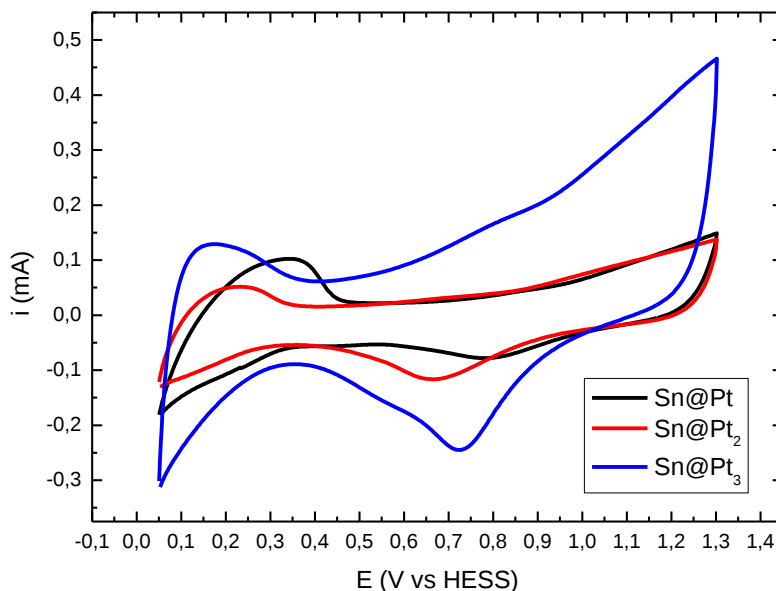


Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃ preparados por meio de ácido fórmico; na presença de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Nota-se pelas curvas da Figura 11, obtidas dos catalisadores Pt_x@Sn_y/C sintetizados usando borohidreto, que à medida que se aumenta a concentração de Pt na mistura, o recobrimento da superfície do nanocatalisador casca-núcleo é maior, o que pode ser confirmado pela melhor delimitação dos picos de adsorção e dessorção de Pt vistos na Figura 12, por exemplo. Para o catalisador Sn@Pt₃, a voltametria aponta uma tendência muito maior para o completo recobrimento pela Pt, mas ainda assim observa-se a falta de picos definidos entre 50 e 400 mVs. A região de adsorção/dessorção de hidrogênio (50 a 400 mV) pouco definida, como visto na Figura 10, para os eletrocatalisadores de Pt@Sn em diferentes proporções, indica a formação característica de ligas (OLIVEIRA NETO *et al.* 2006),

mostrando que para esses eletrocatalisadores a estrutura casca-núcleo não foi completamente obtida. A partir destes resultados uma modificação no agente redutor foi realizada buscando garantir a redução completa dos precursores e da Pt para melhor formação da estrutura casca – núcleo.

Esse fato foi atribuído à redução incompleta dos cloretos utilizados para síntese das nanopartículas casca-núcleo, ou a um efeito de migração de íons do núcleo para a casca durante o lento processo de redução (GOMES, *et al.*, 2012). Assim, a troca do agente redutor foi feita buscando ajustes metodológicos que favorecessem a formação de estrutura casca-núcleo. Os experimentos com ródio não foram executados com sucesso nesta etapa devido à redução deficiente do RhCl_2 vista nas etapas experimentais, portanto, não gerando dados satisfatórios.

Adotando o borohidreto de sódio no processo de redução dos cloretos, foi possível observar a redução dos cloretos de forma eficaz em um período de tempo menor do que o visto para o ácido fórmico, considerando ambos os metais estudados. Assim, os voltamogramas cíclicos encontrados para esses nanocatalisadores casca-núcleo sintetizados encontram-se na Figura 11, a seguir.

Na Figura 11, se encontram os voltamogramas cíclicos de todos os catalisadores sintetizados, comparados de forma isolada em Sn@Pt_y (Fig. 11(a)) e Rh@Pt_y (Fig. 11(b)). A partir desses é possível concluir que à medida que aumenta o valor em massa de Pt utilizada na síntese do eletrocatalisador, de uma forma generalizada, aumenta-se a área eletroquimicamente ativa do mesmo. A falta de definição precisa entre a região de dessorção/adsorção de hidrogênio (50 a 400 mV) e a região de dupla camada elétrica (400 a 800 mV) no eletrodo de Rh@Pt visto na Figura 11 (b), indica que a região de dessorção do hidrogênio em nanopartículas de ródio estende para a região de dupla camada o que se prolonga para a região de oxidação da água. Adicionalmente, o ponto de redução dos óxidos

em Rh aparece em potenciais menores do que para a Pt indicando que estes óxidos são mais estáveis e que a redução dos óxidos não está completa até o início da adsorção do hidrogênio. O surgimento destes picos indica também que há a presença do ródio na superfície do eletrodo mostrando que apesar de ter apresentado bom recobrimento, o mesmo não foi dado por completo (BERGAMASKI *et al.*, 2008).

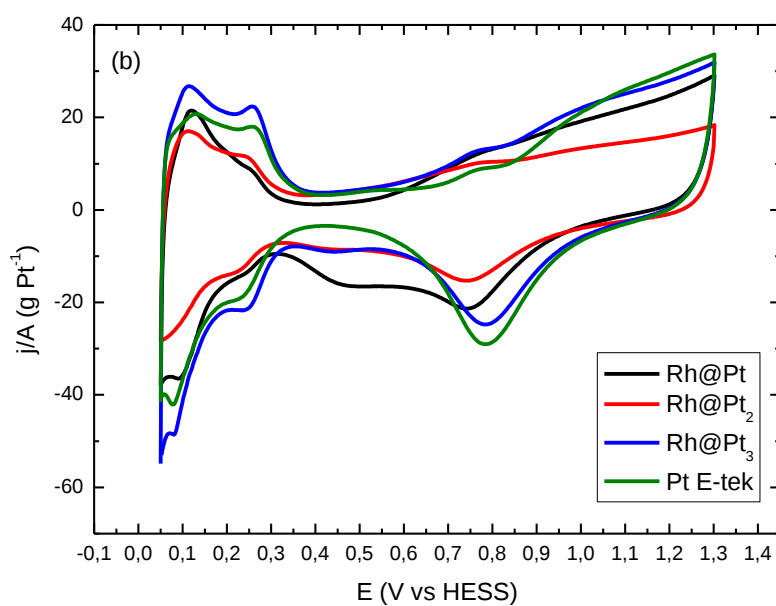
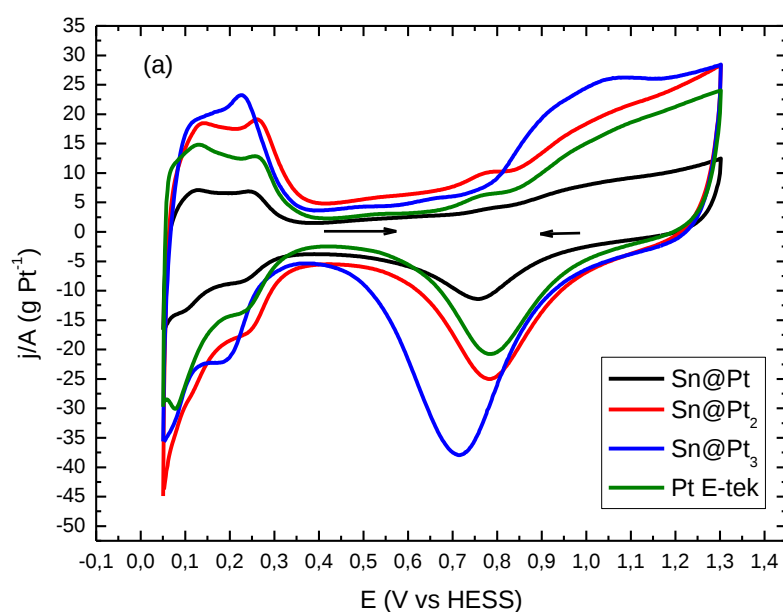


Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: (a) Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃ e Pt e (b) Rh@Pt, Rh@Pt₂, Rh@Pt₃ e Pt sintetizados usando borohidreto de sódio; na presença de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Ambos os nanocatalisadores, em todas as concentrações, foram capazes de apresentar comportamento similar ao da Pt E-Tek (verde), demonstrando um recobrimento predominantemente composto de Pt na superfície da estrutura casca-núcleo. Tendo em vista a metodologia adotada e a conformação final pretendida, estes resultados garantem a viabilidade do método aplicado para obtenção de estruturas casca-núcleo considerando os metais envolvidos.

Tratando-se dos eletrodos de platina temos que na região entre 50 e 400 mV vs. ERH ocorre a etapa de adsorção do hidrogênio formado pela redução dos íons H⁺ presentes na solução e a oxidação do hidrogênio adsorvido. Neste intervalo de potenciais o empacotamento superficial de átomos é de fundamental importância visto que esses apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio. Os picos vistos entre 50 e 400 mV correspondentes à adsorção e dessorção de hidrogênio sobre a platina podem ser utilizados para determinar a área ativa do eletrodo a partir dos picos vistos na Figura 12 (SANTOS e TREMILIOSI FILHO, 2001).

A partir da Figura 12 (a) e (b) é possível concluir que as áreas eletroquimicamente ativas encontradas para a Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃, Pt da E-Tek foram de 11,0; 15,1; 17,8 e 14,7 cm², respectivamente. Para os catalisadores Rh@Pt, Rh@Pt₂, Rh@Pt₃, Pt E-Tek foram de 10,8; 8,4; 15,6 e 14,7 cm², respectivamente.

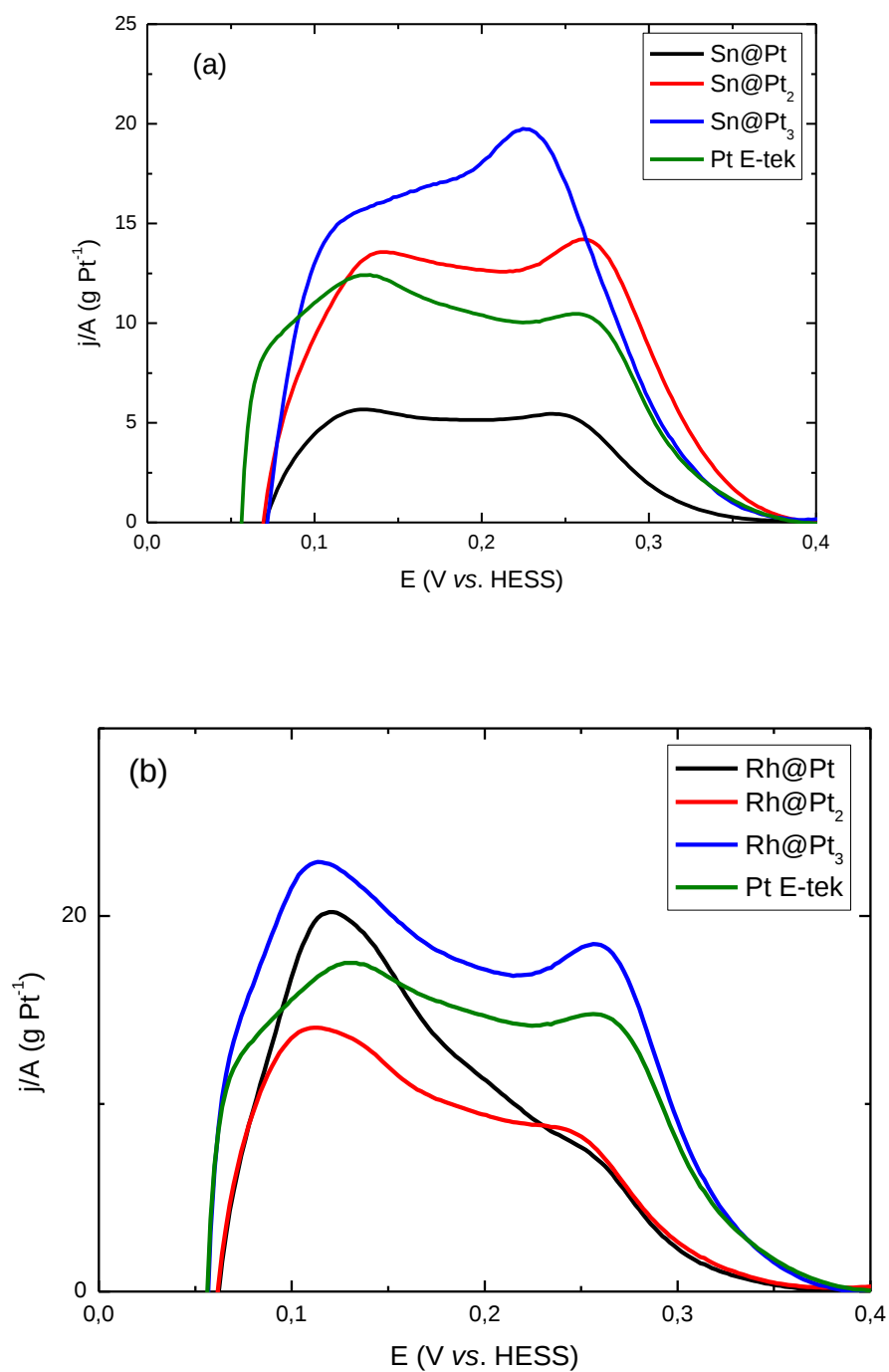


Figura 12: Destaques das áreas de dessorção/adsorção de hidrogênio entre 50 e 400 mV a partir das curvas da Figura 11, referentes aos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: (a) Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃ e Pt e (b) Rh@Pt, Rh@Pt₂, Rh@Pt₃ e Pt; na presença de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

A presença de picos isolados de dessorção/adsorção tem sido apontado em estudos prévios como evidência marcada da presença e formação de ligas binárias de PtRh/C o que diverge da formação de estruturas casca-núcleo onde é visto a presença de dois picos nessa região (LI *et al.*, 2013). Portanto, na Figura 12 (a) fica evidente que houve formação de estrutura casca-núcleo, para os catalisadores de Sn@Pt, Sn@Pt₂ devido à presença de picos de dessorção de hidrogênio. Já para o catalisador para o Sn@Pt₃ nota-se a formação de apenas um pico, sugerindo a presença de uma superfície com presença de ambos metais indicando uma liga, ou uma formação mesclada entre o núcleo e casca do eletrocatalisador sintetizado. Rh@Pt_y, visto na Figura 12 (b), há uma tendência de formação de ligas para o Rh@Pt, o qual é evidenciado por um único pico isolado em 0,12 V, enquanto os demais catalisadores apresentam um comportamento similar ao visto para o Sn@Pt_y.

Para a Figura 12 (a), observa-se que o eletrocatalisador Sn@Pt apresenta regiões de hidrogênio bastante reduzidas, o que pode estar relacionado ao alto teor de Sn quando comparado com os demais catalisadores (Sn@Pt₂ e Sn@Pt₃). Este comportamento sugere ou a formação de estrutura oca, devido às nanopartículas de Sn difundir-se para a superfície (WANG *et al.*, 2010, ou até mesmo o não recobrimento completo das nanopartículas de Sn, devido à insuficiência de átomos de Pt (ALAYOGLU *et al.*, 2008).

Por fim, os picos bem definidos nesta região entre 50 e 400 mV resultam da dessorção de átomos de hidrogênio provenientes de sítios de Pt com rede cristalina bem definidos e partículas de diâmetros menores (SALGADO e GONZALEZ, 2003), o que para o presente estudo confirma a formação de uma estrutura casca-núcleo.

Assim na Figura 12 (b), nota-se como para a curva de Rh@Pt₃ os dois picos típicos da platina vistos nesta região são bem delimitados, indicando um recobrimento completo da estrutura do núcleo de ródio pela Pt. Este comportamento pode ser também atribuído ao

deslocamento das nuvens eletrônicas da Pt pelo ródio, levando a platina a migrar para a superfície da estrutura por meio das forças eletrônicas exercidas sobre ela.

Tomando como indicativo os melhores resultados obtidos para o Sn@Pt_3 e Rh@Pt_3 , a Figura 13 demonstra, a comparação dos catalisadores mais ativos obtidos com a Pt E-Tek analisada por meio de voltametria cíclica.

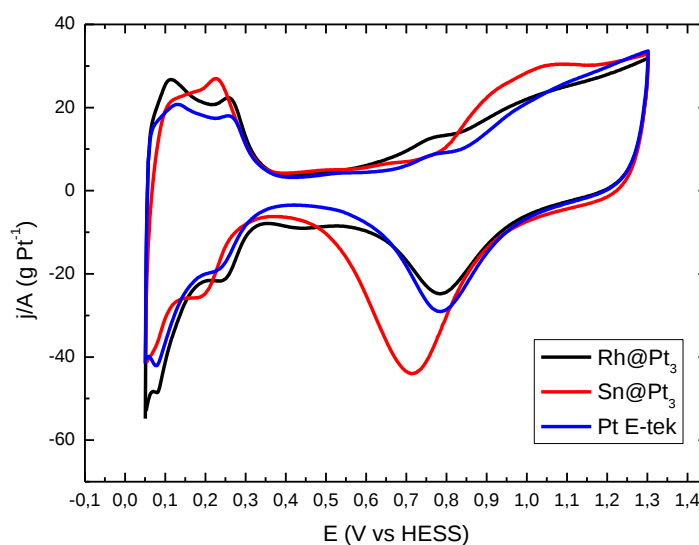


Figura 13: Voltametria cíclica dos catalisadores: Sn@Pt_3 e Rh@Pt_3 sintetizados usando borohidreto de sódio, na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

A região entre 800 e 1450 mV vs. ERH é caracterizada pelo processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e da adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo (SANTOS e TREMILIOSI FILHO, 2001). Assim, a presença de Rh e Sn na estrutura casca-núcleo influencia de formas variadas o arranjo superficial das partículas de Pt na superfície do eletrodo. Comparando as curvas voltamétricas obtidas com a Pt E-Tek (curva azul) visto na Figura13, é possível notar que o pico de redução de espécies oxigenadas (por volta de 0,78 V)

para o Rh@Pt₃ coincide com o visto para a Pt da E-Tek, enquanto que o pico observado para o Sn@Pt₃ encontra-se em um valor ligeiramente inferior.

Assim, para a Sn@Pt₃ o pico encontra-se deslocado para valores de cerca de 0,1 V mais negativos do que o previsto para a Pt E-Tek. Essa variação pode ser atribuída à influência da presença de estanho que por modificar a rede cristalina da Pt faz com que os sítios ativos do eletrocatalisador casca-núcleo sintetizado se redistribua de formas variadas, sendo assim possível notar o deslocamento do pico de redução da Pt para potenciais mais negativos (FALASE *et al.*, 2012).

5.2.2 Eletro-oxidação do glicerol

A Figura 14 (a) e (b) retrata os voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Sn@Pt (1:1, 1:2 e 1:3) e Rh@Pt (1:1, 1:2 e 1:3) na presença de glicerol, sintetizados por meio do uso de borohidreto de sódio, respectivamente. Os voltamogramas obtidos para a eletro-oxidação do glicerol são típicos de sistemas que envolvem mais de uma etapa de reação, evidenciado no comportamento de aumento e diminuição da densidade de corrente, que representam processos de formação e consumo de espécies em uma interface eletroativa e/ou competição entre estas.

Para todos os catalisadores, na região entre 0,05 V e 0,3 V nota-se um bloqueio dos picos da Pt, na presença do glicerol, o que é considerado como uma supressão causada pela fixação de adsorbatos provenientes da decomposição do álcool na superfície da Pt (COLMATI *et al.*, 2009).

Novamente nota-se que os picos e as intensidades dos mesmos não seguem uma relação proporcional, sugerindo a influência de outros fatores além de razão em massa dos

metais utilizados, para os eletrocatalisadores sintetizados com uso do estanho como núcleo. No caso do ródio a linearidade das curvas está em concordância com a concentração de Pt utilizada para sintetizar os eletrocatalisadores casca-núcleo, ou seja, quanto maior a proporção de platina, maiores os picos característicos de eletro-oxidação.

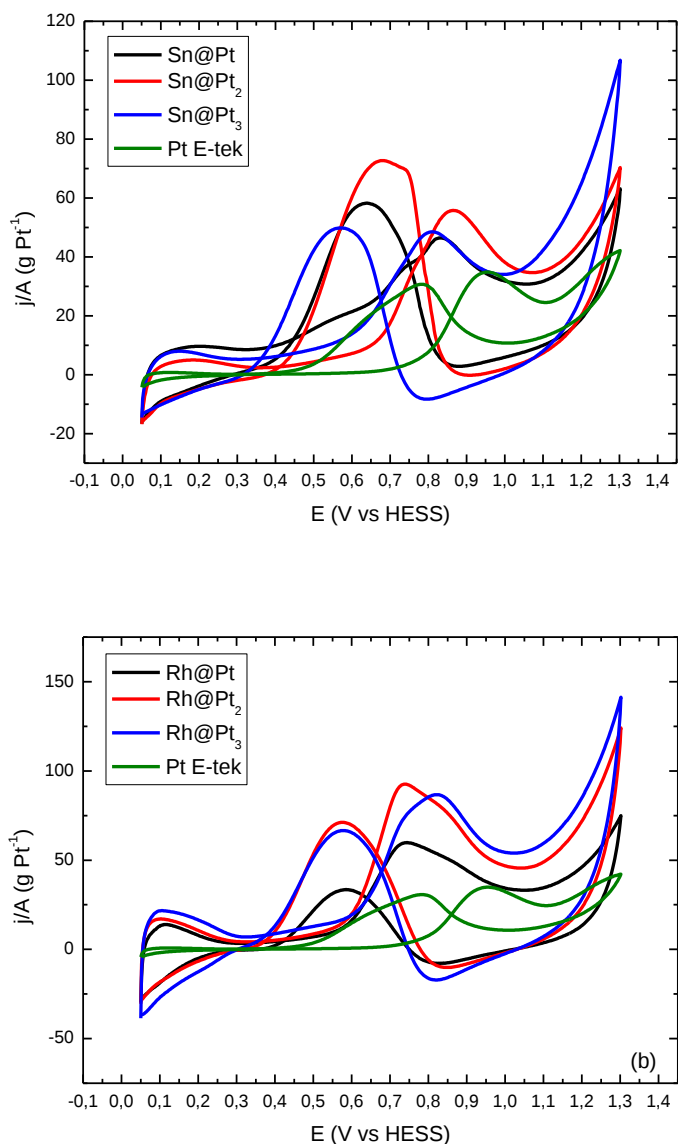


Figura 14: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores: (a) Sn@Pt, Sn@Pt₂, Sn@Pt₃; (b) Rh@Pt, Rh@Pt₂, Rh@Pt₃ sintetizados usando borohidreto de sódio; na presença de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e glicerol à 0,5 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Como principal justificativa para este comportamento, consideramos os efeitos sinérgicos previamente citados do Sn sobre a atividade electrocatalítica da Pt. Sn, em presença

de Pt, é capaz de organizar a superfície do eletrodo em uma rede homogênea, evitando a formação de aglomerados e assim, evitando que as moléculas de Pt se tornem inativas no centro dos aglomerados (WANG *et al.*, 2012).

Por outro lado, como há uma quantia menor de Pt no catalisador Sn@Pt₂, quando comparado com Sn@Pt₃, é estimado que o Sn@Pt₂ não atinge total recobrimento de Pt na superfície, deixando o Sn evidente e que em algum grau o Sn influencia o processo de eletro-oxidação do glicerol. Assim, é possível assumir que a capacidade de remoção de hidroxilas que o estanho apresenta, já mostrado em estudos prévios (SPINACE *et al.*, 2010), é relevante para o melhor resultado nos estudos de eletro-oxidação do glicerol.

Para que ocorra a oxidação de espécies orgânicas para CO₂ é necessário a formação de espécies oxigenadas como Pt(OH)_{ad}, assim para catalisadores de platina, a região onde ocorre a oxidação dos álcoois é acima de 0,6 V vs. RHE, onde ocorre a dissociação da água (LEÃO *et al.*, 2011). Estes valores estão próximos aos apontados em nossos experimentos como pode ser visto na Figura 14. As curvas de todos os catalisadores mostram uma leve melhora na atividade de oxidação de álcoois, notando que o processo se inicia em potenciais ligeiramente menores que o considerado esperado para Pt policristalina pura. Similarmente, ambos os catalisadores sintetizados começam seu processo de oxidação dos alcoóis em torno de 0,36 V vs. EHMS.

Nota-se também que quando comparando as curvas obtidas para os catalisadores em proporções variadas de Sn_x@Pt_y e Rh_x@Pt_y em presença do glicerol (Figura 14) com as voltametrias obtidas para os mesmos catalisadores em ausência do álcool (Figura 11), é possível visualizar uma clara redução no valor da corrente na região de adsorção do hidrogênio (50 a 400 mV vs. EHMS). Este comportamento pode ser atribuído à adsorção de

moléculas de glicerol na superfície do catalisador, o que gera uma desativação parcial do eletrocatalisador ou inibição do processo de adsorção de hidrogênio sobre os sítios ativos da platina (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2007).

Estudos realizados por Oliveira *et al.* (2012) especulam que uma vez que os primeiros sinais de oxidação de glicerol coincidem na região de oxidação da platina, é preciso que haja adsorção de hidroxilas na superfície do catalisador para que ela ocorra, e já que os picos de oxidação nas varreduras catódicas e anódicas não estão paralelos é possível que haja uma taxa limitante de adsorção de glicerol na superfície da platina reduzida.

À medida que o potencial aumenta, a área de superfície coberta por oxigênio cresce, favorecendo a oxidação do CO bem como de outras espécies, assim, liberando os sítios ativos de Pt que estavam inibidos pela adsorção de espécies intermediárias. Em altos potenciais, a interação H₂O–metal é mais forte, e a superfície da Pt encontra-se recoberta de espécies oxigenadas. As moléculas de glicerol então interagem com as espécies oxigenadas na Pt e formam ácidos carboxílicos (GOMES, *et al.*, 2013). Considera-se ainda, que a oxidação de CO adsorvido à CO₂ ocorre em regiões de potenciais próximas a 0,8 V (JIANG e KUCERNAK, 2002).

Assim, considerando o levantamento bibliográfico previamente discutido, estima-se que os potenciais de início de reação mais baixos e as altas correntes sejam devidos a dois fatores principais: um aumento na área de superfície da Pt, atribuída ao arranjo casca-núcleo e uma alteração no nível de banda “*d*” do material, o que geraria uma oxidação mais eficiente de intermediários e/ou uma diminuição do envenenamento por espécies fortemente ligadas geradas durante a oxidação de alcoóis (ZHU *et al.*, 2009).

Estima-se que a combinação da Pt com o Rh e o Sn isoladamente produza uma reação de eletro-oxidação com desempenho inferior ao que seria visto na combinação dos três metais. O SnO_2 é conhecido por fortemente adsorver a água, impedindo que ela venha a reagir com os sítios de Rh e Pt, evitando a formação de espécies M-OH por eles, disponibilizando esses metais para reações de oxidação do álcool. Assim, o SnO_2 provê espécies OH para oxidar as espécies CO dissociadas nos sítios de Rh, e a Pt por sua vez, deshidrogeniza o álcool. Adicionalmente, a estrutura eletrônica do Rh é modificada pela Pt o que enfraquece a ligação feita com os alcoóis e seu intermediário, assim como facilita a quebra das ligações C-C (LEÃO *et al.*, 2011). Estudos com esse catalisador ternário não foram desenvolvidos nesta pesquisa, e assim, maiores estudos são sugeridos, tomando em conta que no caso de estruturas binárias sintetizadas, as mesmas observações referentes a cada metal precursor aplicado foram vistas.

5.2.3 Curva de polarização

Curvas de polarização em estado quase-estacionário, buscando a diminuição dos processos capacitivos e a obtenção de respostas referentes somente à correntes faradáicas podem ser vistas na Figura 15 e são ferramentas muito úteis para o estudo da oxidação eletroquímica de alcoóis sobre diversos catalisadores (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2009). Os resultados apontados na Figura 15 mostram as curvas de polarização obtidas num intervalo de potenciais de 0,1 a 0,8 V vs. EHMS durante polarização por 200 s a cada 20 mV.

Analisando a Figura 15, tanto para os eletrodos de $\text{Sn}_x\text{@Pt}_y$ quanto para os eletrodos de $\text{Rh}_x\text{@Pt}_y$ nota-se claramente que os maiores picos de polarização são atribuídos às maiores concentrações de Pt no eletrocatalisador.

Para a determinação do potencial de início de reação, dado uma corrente de 5 A (g Pt)⁻¹, as curvas vistas na Figura 15 (a), o potencial de início de Sn@Pt₃, Sn@Pt₂, Sn@Pt e Pt são de 0,52; 0,56; 0,56 e 0,63 V, respectivamente. Para a Figura 15 (b) o potencial de início de Rh@Pt₃, Rh@Pt₂ e Rh@Pt são de 0,50, 0,51 e 0,55, respectivamente. A partir destes resultados temos que para os catalisadores Sn_x@Pt_y, o menor potencial de início de reação é visto para Sn@Pt₃ o mesmo é visto para os catalisadores de Rh_x@Pt_y.

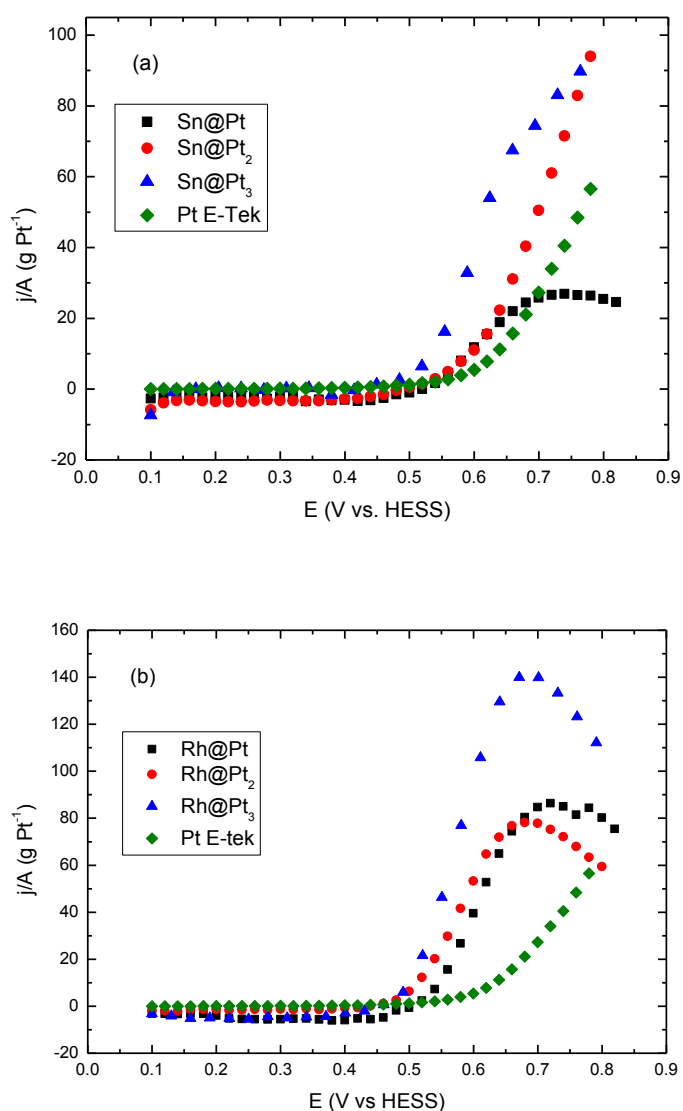


Figura 15: Curvas de polarização em estado quase-estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 200 s a cada 20 mV, para os nanocatalisadores (a) Sn@Pt (1:1;

1:2; 1:3) e (b) Rh@Pt (1:1; 1:2; 1:3) em meio ácido 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de glicerol.

Ainda considerando Figura 15(a) e 15(b), é possível notar que o potencial de início de reação determinado usando uma pseudodensidade de corrente de 5,0 A (g Pt)⁻¹, para os catalisadores sintetizados é em todos os casos inferior ao visto para Pt da E-Tek, mostrando que a combinação de Pt com ambos Rh ou Sn apresenta algum efeito sinérgico, melhorando a atividade catalítica da Pt. De acordo com esses resultados, é possível assumir que a melhor cobertura da platina não está associada com o menor potencial de início de reação. Assim, é possível assumir que a proporção dos metais utilizados é uma influência positiva no potencial de início da reação. Porém, considerando as curvas voltamétricas, é claro que apesar das maiores áreas eletroquimicamente ativa serem associados ao melhor recobrimento de Pt, elas não estão ligadas às melhores taxas de eletro-oxidação.

Estudos prévios desenvolvidos por Li *et al.* (2013) encontraram resultados semelhantes referentes às curvas de polarização quando analisando ligas ternárias de PtRhSnO₂ mostrando que comparando-as com as curvas encontradas para as ligas binárias de Pt–Rh e Pt–SnO₂, houve uma redução do potencial de início na curva de polarização vista para os catalisadores ternários. Assim, comprovando as vantagens atribuídas aos efeitos sinérgicos apontados nos eletrocatalisadores ternários destes metais.

5.2.4 Cronoamperometria

De forma a testar o possível envenenamento da superfície por adsorção de intermediários nos catalisadores preparados, testes cronoamperometricos foram realizados.

Para todos os 6 catalisadores estudados nota-se uma redução da corrente nos primeiros 100 s, seguidos de um comportamento praticamente linear nos 500 s restantes.

A Figura 16 (a) e (b) retrata os cronoamperogramas para os eletrodos de Rh@Pt_y sob correntes de 0,5 e 0,6 j/A (g Pt⁻¹) por um período de 600 s, respectivamente. A partir da Figura 16 (a) nota-se que uma vez passado os 100 s iniciais e transcorrido o decaimento inicial, as curvas se comportam de forma praticamente linear, com exceção da curva para o eletrodo Rh@Pt₃ a baixos potenciais. Este apresenta uma queda constante na densidade da corrente. Atribui-se como causa deste comportamento, o envenenamento do catalisador, devido à adsorção de CO e resíduos de oxidação incompleta de glicerol, ou ainda, à perda de material durante o processo (GOMES *et. al*, 2013).

Quando consideramos a Figura 16 (b), que retrata o comportamento dos mesmos materiais aplicando uma corrente constante de 0,6 j/A (g Pt⁻¹), notamos que o comportamento linear de um estados estacionário não é atingido. Todos os catalisadores apresentam um decaimento contínuo, mesmo que menos acentuado, mostrando que à medida que se aumenta a corrente aplicada sobre o material, há um acréscimo nas taxas de contaminação do catalisador casca-núcleo.

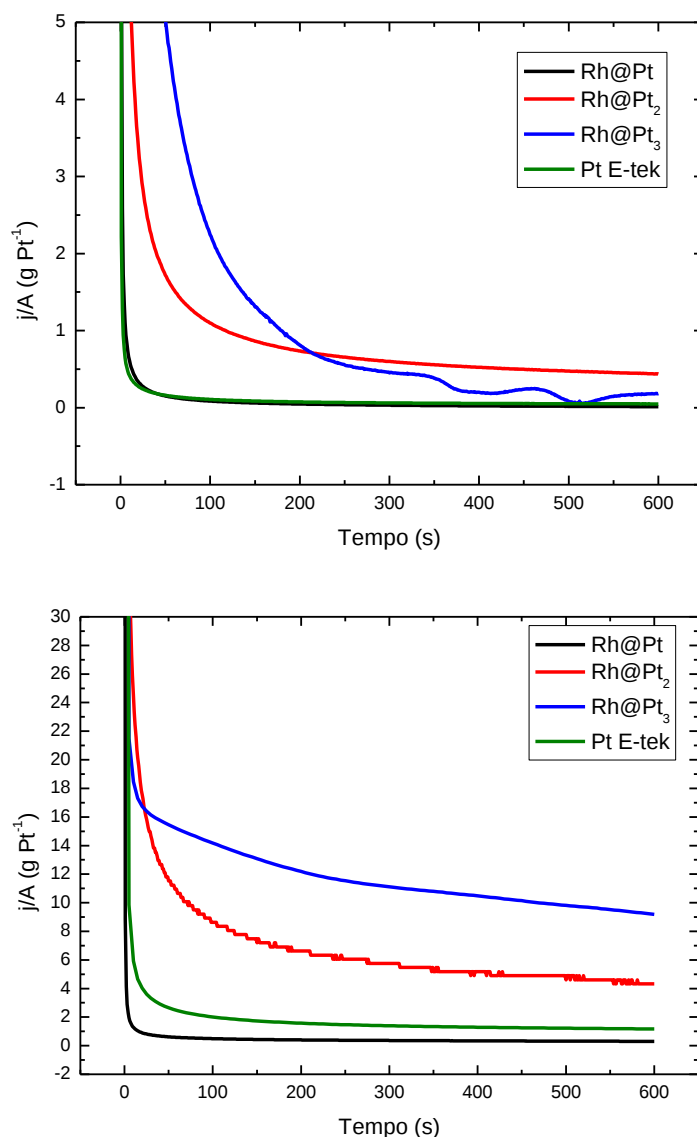


Figura 16: Cronoamperogramas a 0,5 (a) e 0,6 j/A (g Pt^{-1}), (b) para os catalisadores de Rh@Pt, Rh@Pt₂ e Rh@Pt₃ preparados com utilização de borohidreto de sódio, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol.

Diferentemente do comportamento visto na Figura 16, a Figura 17 retrata as curvas cronoamperometricas para os catalisadores de $\text{Sn}_x\text{@Pt}_y$, onde é possível notar um comportamento mais estacionário dos catalisadores no decorrer do tempo de reação. Esta estabilidade retrata a capacidade de evitar a contaminação por meio de CO e outros intermediários da reação de oxidação do glicerol e uma maior estabilidade do eletrodo sintetizado. Como já retratado algumas vezes, esta tendência se deve à capacidade do Sn de se

ligar às moléculas de OH e assim combater os efeitos de envenenamento visto nestes eletrocatalisadores (SPINACE *et al.*, 2010).

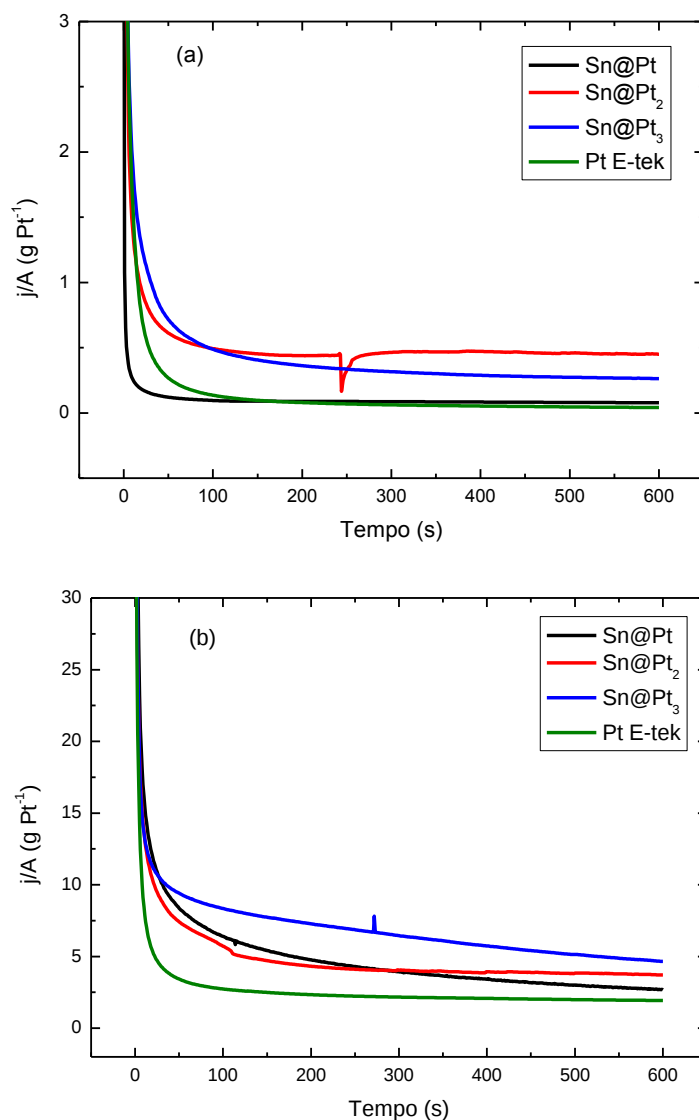


Figura 17: Cronoamperogramas a 0,5 (a) e 0,6 $\text{j/A (g Pt}^{-1}\text{)}$, (b) para os catalisadores Sn@Pt_y preparados com a utilização de borohidreto de sódio, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol.

Contudo quando aplica-se uma corrente de $0.6 \text{ j/A (g Pt}^{-1}\text{)}$, este comportamento é menos notável, sendo possível observar um decaimento contínuo, mesmo que de forma menos acentuada, como visto para os eletrodos de $\text{Rh}_x\text{@Pt}_y$.

6. CONCLUSÃO

Catalisadores $\text{Sn}_x@\text{Pt}_y$ e $\text{Rh}_x@\text{Pt}_y$ foram sintetizados com base em metodologia desenvolvida *in situ*. A partir da mesma, constatou-se que o uso de um agente redutor exercia forte influência no comportamento final do eletrocatalisador obtido, influenciando inclusive no arranjo estrutural do produto final. Com base nisto, duas metodologias foram realizadas, uma utilizando ácido fórmico e a outra borohidreto de sódio, como agentes redutores.

Considerando os resultados das voltametrias cíclicas, torna-se evidente que os catalisadores sintetizados com base em ácido fórmico apresentavam dificuldade em arranjar-se em um formato casca-núcleo, comprometendo a atividade do catalisador e reduzindo a incidência de átomos de platina na superfície do mesmo, um dos maiores focos da pesquisa. Quanto aos eletrocatalisadores sintetizados com base no agente redutor borohidreto de sódio, nota-se uma melhora significativa na definição dos picos característicos de platina, o que leva a crer que tenha sido possível obter um recobrimento melhor do núcleo do sistema por átomos de Pt que vinham a compor a casca do sistema casca-núcleo estudado.

As voltametrias cíclicas para ambos os metais utilizados mostram a forte evidência de formação de uma estrutura casca-núcleo sendo possível visualizar nas curvas dos seis catalisadores finais obtidos, os picos de redução da platina já determinados em literatura. A medida que se aumenta a concentração em massa de platina utilizado no processo de síntese do catalisador, nota-se uma melhora significativa na definição e área eletroquimicamente ativa do catalisador, sendo assim possível concluir que o excesso de platina na solução leva a uma forte tendência de formação da estrutura casca-núcleo. Para ambos os co-catalisadores

estudados a área eletroquimicamente ativa aumenta com o aumento da quantidade de massa de Pt envolvida no processo de síntese do catalisador.

A partir das análises de eletro-oxidação ficou evidente o forte potencial de eletro-oxidar as moléculas de glicerol apresentado pelos nanocatalisadores sintetizados. Como esperado, à medida que a quantidade em massa de Pt era aumentada, o comportamento eletro-oxidativo dos catalisadores sintetizados também melhoravam. Sendo assim, é possível notar que para ambos os casos, os eletrodos com maior concentração de Pt apresentam maior desempenho, ou seja, os nanocatalisadores de $\text{Sn}@Pt_3$ e $\text{Rh}@Pt_3$.

A partir dos dados de MET notou-se que houve um recobrimento da superfície de forma homogênea notando a formação de aglomerados em especial para os catalisadores de $\text{Rh}_x@Pt_y$. No caso das partículas de $\text{Sn}_x@Pt_y$ a distribuição obtida é mais homogênea.

Por fim, por meio das caracterizações eletroquímicas e físicas efetuadas neste estudo, comprovou-se que a metodologia desenvolvida é capaz de sintetizar, com sucesso, catalisadores em arranjo casca-núcleo de $\text{Sn}_x@Pt_y$ e $\text{Rh}_x@Pt_y$ com alta área eletroquimicamente ativa e elevada capacidade de eletro-oxidação de moléculas de glicerol para aplicação em células combustíveis.

Futuros estudos visando analisar o comportamento dos eletrocatalisadores em processos de eletrólise poderiam ser realizados para determinar melhor o comportamento do mesmo e estudar sua viabilidade de inserção no mercado. Ainda, rotas de síntese com influências de temperaturas variadas podem representar uma melhora no processo de síntese o que sugeririam produtos mais eficazes e com processos de produção mais rápidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

ADZIC, R. R.; Platinum monolayer electrocatalysts: Tunable activity, stability and self-healing properties, *Electrocatalysis*, 3, p. 163–169, 2012.

ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B.; Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials.*, 7, p. 333–338, 2008.

ALDABO, R., “Célula a combustível a hidrogênio”, Editora BROCHURA, 1 ed., ISBN: 8588098229, p. 184, 2004.

ANDUJAR, J. M.; SEGURA, F.; Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, p. 2309–2322, 2009.

ANTOLINI, E., Review: Catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170, p. 1–12, 2007.

B

BARBARO, P.; BIANCHINI, C.; Catalysis for Sustainable Energy Production, Wiley – VCH Verlag GmbH & CO. KGa, Germany, 2009

BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C.; Ethanol oxidation on carbon supported platinum – rhodium bimetallic catalysts, *Electrochimica Acta*, 53, p. 4396–4406, 2008.

BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M.; Surface electrochemistry: A molecular level approach, Plenum Press, New York, 1993.

C

CUNHA, E. M.; Preparação, caracterização e aplicação de catalisadores trimetálicos para oxidação de etanol em células a combustível direta: Pt-Ru-Sn/C. Dissertação de mestrado, USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2007.

COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E., FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, p. 9114–9123, 2009.

D

DEBE, M. K.; Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, 486, p. 43–51, 2012.

DEMIREL, S.; LUCAS, M.; WÄRNA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D.; CLAUS, P. Reaction Kinetics and modeling of the gold catalyzed glycerol oxidation. *Topics in Catalysis*, 44, p. 299–305, 2007.

E

ETESAMI, M.; MOHAMED, N.; Catalytic Application of gold nanoparticles electrodeposited by Fast Scan Cyclic Voltammetry to Glycerol Electrooxidation in Alkaline Electrolyte, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, p. 4676–3689, 2011.

F

FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P.;
Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary
nano-structured catalysts, *Electrochimica Acta*, 66, p. 295–301, 2012.

FERNANDES, V. C.; DA CUNHA, E. F.; BONIFÁCIO, R. N.; DRESCH, M. A.; DOUBEK,
G.; SANTIAGO, E. I.; LINARDI M.; Desenvolvimento de tecnologia para confecção
de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para
aplicação em módulos de potência de células PEMFC, *Química Nova*, 35, p. 775–779,
2012.

G

GARCÍA-RODRIGUEZ, S.; SOMODI, F.; BORBATH, I.; MARGITFALVI, J. L.; PENA,
M. A.; FIERRO, J. L. G.; ROJAS, S.; Controlled synthesis of Pt–Sn/C fuel cell catalysts
with exclusive Sn–Pt interaction: Application in CO and ethanol electrooxidation
reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, p. 83–91, 2009.

SALAZAR-BANDA, G.R.; DE CARVALHO, A.E.; ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO,
R.C.; AVACA, L.A.; On the activation and physical degradation of boron-doped
diamond surfaces after cathodic polarizations, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.
40, p. 1817-1827, 2010.

GRACE, A. N.; PANDIAN, K.; Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline
electrodes: A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol, *Electrochemistry
Communications*, 8, p. 1340–1348, 2006.

GOMES, J. F.; PAULA, F. B. C.; GASPAROTTO, L. H.; TREMILIOSI-FILHO, G.; The
influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in
acidic media, *Electrochimica Acta*, 76, p. 88–93, 2012.

GOMES, J. F.; MARTINS, C. A; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A.;
Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and
concentration effects, *Journal of Catalysis*, 301, p. 154–161, 2013.

I

IEA - (International Energy Agency). *Key World Energy Statistics*. Acesso em 23 de Jan.,
2013.

J

JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; SUN, S.; WANG, Q.; YAN, S.; LI, H.; TIAN, J.; GUO, J.;
ZHOU, B.; XIN, Q.; Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles
and applications in electrocatalysts, *Journal Physical Chemistry B*, 109, p. 8774–8778,
2005.

JIANG, J. and KUCERNAK, A. Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous
precious metal catalysts I: CO and methanol on platinum, *Journal of Electroanalytical
Chemistry*, 533, p. 153–165, 2002.

K

KAPLAN, D., BURSTEIN, L., ROSENBERG, PELED, E. Comparison of methanol and
ethylene glycol oxidation by alloy and Core-Shell platinum based catalysts, *Journal of
Power Sources*, 196, p.8286–8292, 2011.

KIRKLAND, A. I. and HUTCHISON, J.L. “Nanocharacterization”, 1. ed, Editora Cambridge,
p.708–716, 2007.

KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; MARINKOVIC, N.
S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R.; Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for
oxidizing ethanol to CO₂, *Nature Materials*, 2009.

L

LEÃO, E. P.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G.; Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon–carbon Bond break: a composition study, *Electrochimica Acta*, 56, p. 1337–1343, 2011.

LONG, N. V.; OHTAKI, M.; HIEN, T. D.; RANDY, J.; NOGAMI, M.; A comparative study of Pt and Pt–Pd core-shell nanocatalysts, *Electrochimica Acta*, 56, p. 9133 – 9143, 2011.

LI, M.; ZHOU, W.-P.; MARINKOVIC, N. S.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R.; The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂, *Electrochimica Acta*, 104, p. 454–461, 2013.

LIU, X.; WANG, D.; LI, Y.; Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures, *Nanotoday*, 7, p. 448–466, 2012.

M

MAO, X.; YANG, L.; YANG, J.; KEY, J.; JI, S.; WANG, H.; WANG, R.; A volcano curve: optimizing activity of shell-core Pt_xRu_y@PdCu/C catalyst for methanol oxidation by tuning Pt/Ru ratio, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, p. 219–223, 2013.

O

OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool, *Eclética Química*, 31, p. 81–88, 2006.

OLIVEIRA NETO, A.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 31, p. 87–91, 2007.

OLIVERA, C.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H.; Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum, *Electrochimica Acta*, 85, p. 674–679, 2012.

P

PORTAL BRASIL. *Produção de biodiesel gerou mais de R\$2 bi para agricultura familiar*, Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2013/03/28/producao-de-biodiesel-gerou-mais-de-r-2-bi-para-agricultura-familiar>, Acesso em: 29 de Abril de 2013.

PILKINGTON, A.; LEE, L. L.; CAHN, C. K.; RAMAKRISHNA, S., Defining key inventors: a comparison of fuel cell and nanotechnology industries, *Technological Forecasting & Social Change*, 76, p. 118–127, 2009.

PROFETI, L.P.R; PROFETI D.; OLIVI P.; Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico, *Eclética Química* 30, p. 75–83, 2005.

Q

QADARIYAH, L.; SUMARNO, M.; MACHMUDAH, S.; WAHYUDIONO; SASAKI, M.; GOTO, M.; Degradation of glycerol using hydrothermal process, *Bioresource Technology*, 102, p. 9267–9271, 2011.

R

RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation, *Journal of Catalysis*, 154, p. 98–106, 1995.

ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D. J. Bifunctional Electro catalysis in Pt-Ru Nanoparticles systems, *Langmuir*, 22, p. 2191–2199, 2008.

S

SASAKI, K.; KUTTIYIEL, K. A.; BARRIO, L.; SU, D.; FRENKEL, A. I.; MARINKOVIC, N.; MAHAJAN, D.; ADZIC, R. R. Carbon-Supported IrNi Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, p. 9094–9902, 2011.

SANTOS, V. P.; TREMILIOSI FILHO, G.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção–dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110), *Química Nova*, 24, p. 856–863, 2001.

SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; TANIMOTO, S. T.; AVACA, L. A.; Sol-gel modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium, *Journal of Power Sources*, 162, p. 9–20, 2006.

SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; AVACA, L.A; MACHADO, S. A. S., Methanol and ethanol electro-oxidation on Pt-SnO₂ and Pt-Ta₂O₅ sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces, *Materials Chemistry and Physics*, 117, p. 434–442, 2009.

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

SILVA, L. S. R.; Efeito da Síntese de nanocatalisadores casca-núcleo e ligas bimetálicas de Pt_xPb_y/C para a oxidação eletroquímica de etanol e glicerol, Tese de dissertação de

Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, 2013.

SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol Oxidation Reactions Using $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{C}$ as an Electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, p. 265–271, 2010.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 137, p. 17–23, 2004.

SUN, S.; ZHANG, G.; GENG, D.; CHEN, Y.; LI, R.; CAI, M.; SUN, X. A Highly Durable Platinum Nanocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Multiarmed starlike Nanowire Single Crystal, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, p. 422–426, 2011.

T

TERAN, F. E.; SANTOS, D. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols, *Thin Solid Films*, 520, p. 5846–5850, 2012.

TOOLENAAR, F. J. C. M.; STOOP, F.; PONEC, V. On electronic and geometric effects of alloying: An infrared spectroscopic investigation of the adsorption of carbon monoxide on platinum-copper alloys, *Journal of Catalysis*, 82, p. 1–12, 1983.

W

WANG, R.; WANG, H.; WEI, B.; WANG, W.; LEI, Z.; Carbon supported Pt-shell modified PdCo- core with electrocatalyst for methanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, p. 10081–10086, 2010.

WANG, J. X., MA, C., CHOI, Y. SU, D. .; ZHU, Y., LIU, P.; SI, R., VUKMIROVIC, M. B., ZHANG, Y., ADZIC, R. R. Kirkendall effect and lattice contraction in nanocatalysts: a new strategy to enhance sustainable activity, *Journal of the American Chemical Society*, 133, p. 13551–13557, 2012.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de células a combustível, *Química Nova*, 23, p. 538–546, 2000.

WEST, A. R. “Solid state chemistry and its applications”, Editora Wiley, ed. p.744, 2007.

WWF (World Wide Fund for Nature). Disponível em: <http://www.wwf.org.br/?gclid=COLRksnRhb4CFTIV7AodslgAKg> Acesso em 24 de Jun., 2013.

X

XU, Y.; DONG, Y.; SHI, J.; XU, M.; ZHANG, Z.; YANG, X. Au@Pt core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes for methanol oxidation, *Catalysis Communications*, 13, p. 54–58, 2011.

Y

YANG, L.; VUKMIROVIC, M. B.; SU, D.; SASAKI, K.; HERRON, J. A.; MAVRIKAKIS, M.; LIAO, S.; ADZIC, R. R.; Tuning the catalytic activity of Ru@Pt core-shell nanoparticles for the oxygen reduction reaction by varying the shell thickness, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, p. 1748–1753, 2013.

Z

ZHAO, H.; LI, L.; YANG, J.; ZHANG, Y.; Co@Pt-Ru core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube for methanol oxidation, *Electrochemistry Communications*, 10, p. 1527–1529, 2008.

- ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction, *The Journal Physical Chemistry B*, 109, p. 22701–22704, 2005.
- ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 54, p. 1511–1518, 2009.