

# ESTUDO DA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO ALCALINO<sup>1</sup>

Filipe de Oliveira<sup>2</sup>  
Patrícia dos Santos Correa<sup>3</sup>  
Elen Leal da Silva<sup>4</sup>  
Renato Figueira da Silva<sup>5</sup>  
Cláudio Radtke<sup>6</sup>  
Célia de Fraga Malfatti<sup>7</sup>

## Resumo

Este trabalho consiste em sintetizar nanocatalisadores para a reação de eletro-oxidação do etanol, constituídos por platina, estanho e níquel, suportados em carbono Vulcan, através do processo de impregnação-redução, utilizando etileno glicol como agente redutor. O objetivo principal é caracterizar os catalisadores sintetizados e estudar o comportamento da reação de eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. As técnicas utilizadas foram Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução e voltametria cíclica. Os resultados mostram que as partículas catalisadoras são de tamanho nanométrico e apresentam a estrutura da platina cúbica de face centrada, com formação de liga, a partir da diferença de parâmetro de rede observada. Os resultados de voltametria cíclica mostraram que a oxidação do etanol em meio alcalino segue um mecanismo diferente da reação em meio ácido.

**Palavras-chave:** Nanocatalisadores; PtSnNi; Etanol; Células a combustível.

## STUDY OF ETHANOL ELECTROOXIDATION REACTION IN ALKALINE MEDIA

### Abstract

In this work nanocatalysts constituted by platinum, tin and nickel, supported on Vulcan carbon, were synthesized by impregnation-reduction process, using ethylene glycol as the reducing agent. The aim of this work was to characterize the synthesized electrocatalysts and study the ethanol oxidation reaction (EOR) in alkaline media. The techniques used were Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), X-Ray Diffraction (XRD), High Resolution Transmission Electronic Microscopy and cyclic voltammetry. The results obtained show that catalysts are nanoparticles with platinum centered face cubic structure, and it was concluded that elements are alloyed, by the difference observed in reticular lattice. Cyclic voltammetry results showed that ethanol electrooxidation in alkaline media presents a different mechanism compared with this one observed in acid media.

**Key words:** Nanocatalysts; PtSnNi; Ethanol; Fuel cells.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química. Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM - UFRGS.

<sup>3</sup> Mestre em Química - Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM - UFRGS

<sup>4</sup> Mestre em Engenharia - Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM - UFRGS.

<sup>5</sup> Técnico em Química - Laboratório de Raios-X - Instituto de Geociências - UFRGS

<sup>6</sup> Doutor em Física - Prof. Dr. Instituto de Química - UFRGS

<sup>7</sup> Doutora em Engenharia - Prof<sup>a</sup> Dra. Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM - UFRGS

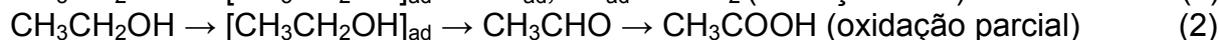
## 1 INTRODUÇÃO

A principal vantagem da geração de energia por meio de fontes renováveis é a não utilização de combustíveis fósseis e o consequente benefício para o meio ambiente. Porém, a base energética atual é de fontes não-renováveis, utilizados principalmente em motores a combustão que liberam muito gases nocivos na atmosfera. O principal gás responsável pelo efeito estufa é o CO<sub>2</sub>, produto da reação de queima de combustíveis. Apenas a substituição da base energética por outras fontes não poluentes, eficientes e rentáveis pode mudar este quadro de degradação do meio ambiente.

Dentre as fontes alternativas, células a combustível movidas a álcool destacam-se em relação às de hidrogênio devido ao fácil manuseio, armazenagem e transporte. Com relação aos alcoóis, metanol tem sido muito estudado, entretanto este é tóxico.<sup>(1)</sup> além de apresentar alta miscibilidade com água. O etanol surge como uma alternativa, pois é menos tóxico que o metanol e pode ser produzido em grande escala pela fermentação de produtos agrícolas, como cana de açúcar, milho e beterraba.<sup>(2)</sup> O etanol tem a vantagem ser quase neutro em relação ao CO<sub>2</sub>, pois o CO<sub>2</sub> produzido no processo de eletro-oxidação é consumido no plantio, tornando o etanol um combustível pouco poluente.<sup>(3)</sup> Pode-se dizer ainda que a densidade energética teórica do etanol é maior que do metanol,<sup>(4)</sup> liberando 12 elétrons por molécula, sendo assim as células a combustível de etanol direto (DEFCS) estão sendo atualmente investigadas.

Uma desvantagem das DEFCS é que elas operam a baixas temperaturas, o que torna a cinética da reação lenta, tornando necessário o uso de catalisadores para melhorar a eficiência. Platina suportada em carbono é geralmente empregada nessas células. Entretanto, somente platina não é suficiente, porque ocorre o fenômeno de passivação (também conhecida como envenenamento) da superfície do eletrocatalisador, quando há adsorção de espécies intermediárias da eletro-oxidação do etanol nos campos com platina.<sup>(5)</sup> Para evitar esse problema, a adição de co-catalisadores (como, Ni, Sn, Pd, Mo, Ru, entre outros) à platina, estão sendo estudados para indicar o melhor sistema catalítico.<sup>(6)</sup>

O mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido pode ser resumido da seguinte forma:<sup>(5)</sup>



Dois etapas principais estão envolvidas no processo de eletro-oxidação do etanol: a adsorção das moléculas de etanol nos sítios ativos do eletrocatalisador e sua oxidação. A formação de CO<sub>2</sub> passa por intermediários adsorvidos, C1<sub>ad</sub> e C2<sub>ad</sub>, os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. A quebra da ligação C-C é o maior problema na eletrocatalise do etanol. Assim, grandes quantidades de produtos de oxidação, CH<sub>3</sub>CHO e CH<sub>3</sub>COOH, são formados em catalisadores de Pt. Essas reações paralelas causam uma considerável redução da capacidade de gerar eletricidade e produz substâncias indesejáveis (Erro! Indicador não definido.).

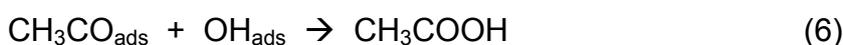
Na literatura, os estudos realizados com DEFCS geralmente realizam as reações em meio ácido, contudo, novos estudos averiguaram que a cinética da reação pode ser aumentada quando as reações ocorrem em meio alcalino.<sup>(7)</sup> Estudos indicam que analisando catalisadores iguais em soluções diferentes, em

meio alcalino é possível obterem-se mais elevadas correntes de eletro-oxidação do etanol do que em meio ácido.<sup>(8)</sup>

O mecanismo da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino pode passar por dois diferentes caminhos (A e B):<sup>(8)</sup>



De acordo com esse mecanismo, pelo caminho (A) a molécula de etanol se adsorve nos sítios ativos (3) e reage com espécies OH adsorvidas (4) para produzir CH<sub>3</sub>CO adsorvido (5). Este, por sua vez, pode reagir com OH adsorvido para produzir CH<sub>3</sub>COOH (6), o qual existe na forma de íons CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> na solução alcalina (7). O caminho B envolve a reação de espécies envenenadoras CO<sub>ads</sub> com OH<sub>ads</sub>/OH<sup>-</sup> para produzir carbonatos (8). A oxidação de espécies intermediárias desidrogenadas é a etapa lenta do mecanismo.<sup>(8)</sup>



No presente trabalho, foram analisados catalisadores de PtSnNi suportados em carbono Vulcan para a reação de eletro-oxidação de etanol. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação-redução, utilizando etileno glicol como agente redutor. Os catalisadores foram caracterizados por espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A reação eletro-oxidação do etanol em meio alcalino e em meio ácido foi avaliada, a partir de testes de voltametria cíclica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese dos Catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores de Pt suportados em carbono, utilizou-se o processo de impregnação-redução.<sup>(9)</sup> Empregou-se etilenoglicol como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte.

Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e NiCl<sub>2</sub> (onde a carga metálica foi 40% em massa) em etilenoglicol e água (75/25 v/v), seguido por adição do carbono e agitação em ultrassom até total dissolução dos sais. Foi ajustado o pH da solução na faixa alcalina (em torno de

pH 12) e feito aquecimento à 130°C, com sistema de refluxo, sob agitação, possibilitando a redução dos metais. As amostras passaram por um processo de centrifugação e secagem em estufa a 80°C. A razão atômica dos elementos utilizada nas sínteses está descrita na Tabela 1.

**Tabela. 1.** Proporções atômicas das ligas utilizadas na síntese.

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Razão Atômica (%)</b>
Pt <sub>75</sub> Sn <sub>15</sub> Ni <sub>10</sub> /C	Pt:Sn:Ni 75:15:10
Pt <sub>55</sub> Sn <sub>17</sub> Ni <sub>28</sub> /C	Pt:Sn:Ni 55:17:28

## 2.2 Caracterização

### 2.2.1 Difração de Raios-X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, operando com radiação Cu-K $\alpha$ , com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito.

### 2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram conduzidas em um microscópio JEM 3000F, operando em 300 kV, com uma resolução de 1,7 Å. As análises foram feitas a partir de uma suspensão do catalisador em n-butanol preparada em ultra-som. Algumas gotas desta suspensão foram colocadas em uma grade de cobre coberta com uma película de carbono.

### 2.2.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi realizada a fim de se determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução de etanol 1,0 M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e etanol 1,0 M e NaOH 1,0 M. As medidas foram realizadas a 25 °C em meio desaerado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 min antes de cada medida, para retirar o O<sub>2</sub> presente no meio. As medidas foram realizadas, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato Omnimetra PG39A, com velocidade de varredura de 50 mV/s,<sup>(10)</sup> na faixa de potencial de -0,14 a 0,96 V *versus* Eletrodo de Calomelano Saturado ECS, e as curvas apresentadas neste trabalho representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm<sup>2</sup>, o qual foi recoberto por uma mistura do pó catalisador em Nafion®. O procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar as partículas de catalisador (suportadas em carbono) em Etanol (Merck) e Nafion® (5% em peso, Aldrich)

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

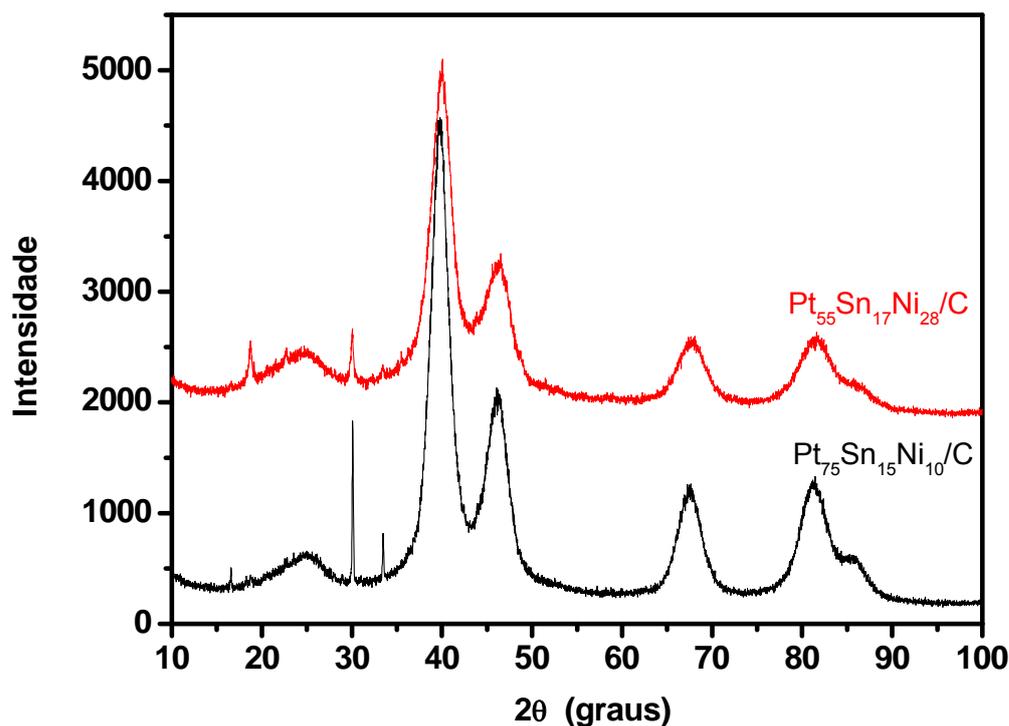
Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de composição obtidos por espectrometria de retroespalhamento de Rutherford, bem como a composição nominal (composição esperada pelos cálculos estequiométricos).

**Tabela 2.** Composição Nominal e obtida por RBS

Eletrrocatalisador	Composição Nominal (%)	Composição Obtida (RBS) (%)
Pt <sub>75</sub> Sn <sub>15</sub> Ni <sub>10</sub> /C	Pt:Sn:Ni 75:15:10	75:19:6
Pt <sub>55</sub> Sn <sub>17</sub> Ni <sub>28</sub> /C	Pt:Sn:Ni 55:17:28	61:16:23

### 3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas de Raios-X dos eletrrocatalisadores sintetizados.



**Figura 1.** Difratogramas de Raios-X dos eletrrocatalisadores Pt<sub>55</sub>Sn<sub>17</sub>Ni<sub>28</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Sn<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C.

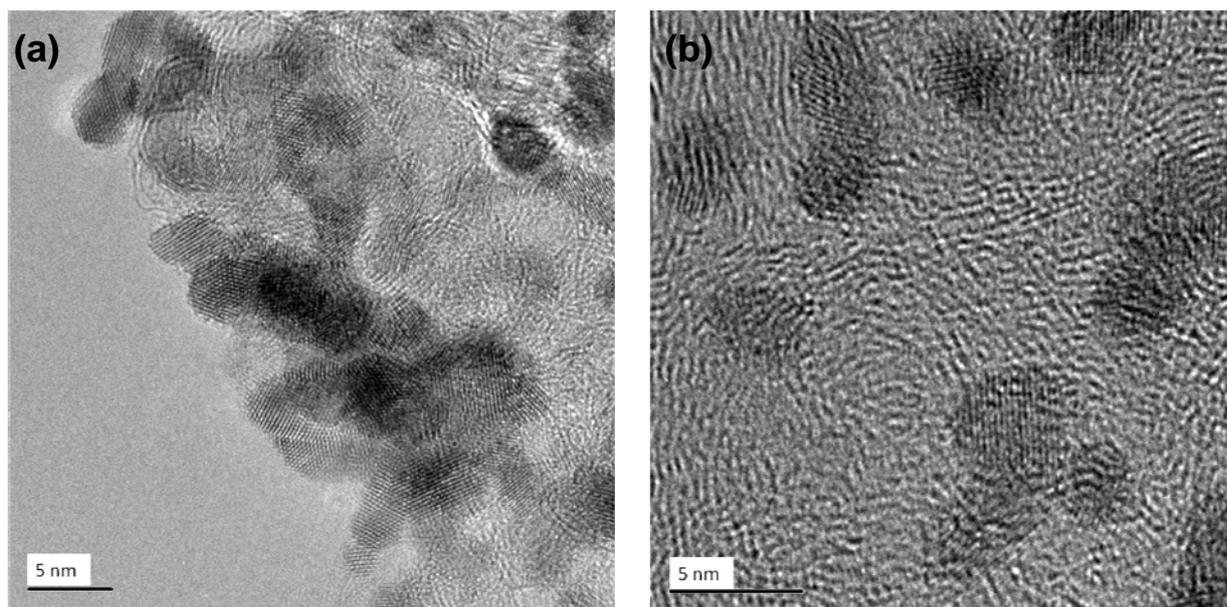
Na Tabela 3 estão os dados de tamanho de cristalito, parâmetro de rede “a” e distância interplanar, obtidos a partir dos difratogramas (Figura 1).

**Tabela 3.** Tamanho de cristalito, parâmetro de rede e distâncias interplanares calculados por difração de raios-X

Eletrrocatalisador	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetro de Rede “a” médio (Å)	Distância Interplanar (Å)			
			(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)
Pt <sub>55</sub> Sn <sub>17</sub> Ni <sub>28</sub> /C	3.73	3.913	2.254	1.963	1.381	1.181
Pt <sub>75</sub> Sn <sub>15</sub> Ni <sub>10</sub> /C	3.82	3.923	2.262	1.965	1.387	1.182

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A Figura 2 mostra as imagens de HRTEM dos eletrrocatalisadores sintetizados.



**Figura 2.** Micrografias de transmissão de alta resolução dos eletrocatalisadores (a)  $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{15}\text{Ni}_{10}/\text{C}$  e (b)  $\text{Pt}_{55}\text{Sn}_{17}\text{Ni}_{28}/\text{C}$ .

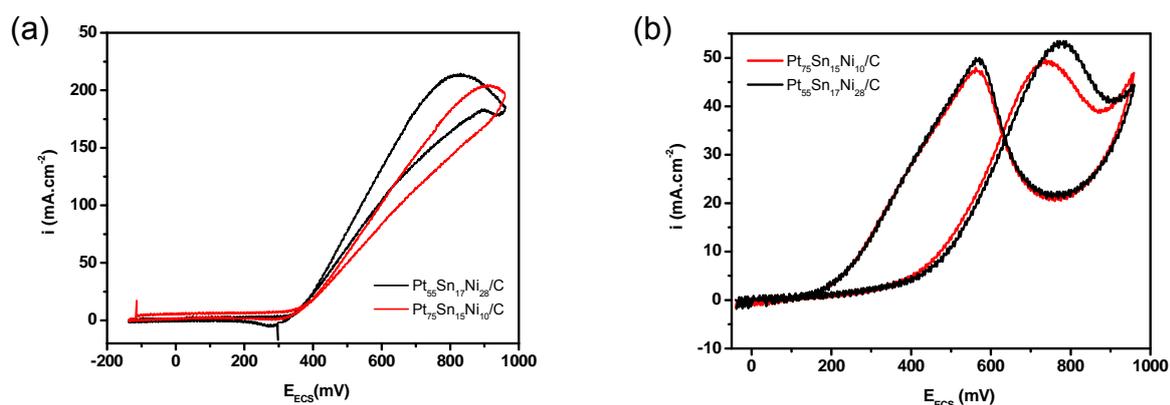
A partir das imagens da Figura 2, foi possível calcular as distâncias interplanares de algumas partículas observadas. Estes dados encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3.** Distância interplanar média do plano (1 1 1) determinado por HRTEM

Eletrocatalisador	Distância interplanar (Å)
$\text{Pt}_{55}\text{Sn}_{17}\text{Ni}_{28}/\text{C}$	2.292
$\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{15}\text{Ni}_{10}/\text{C}$	2.294

### 3.4 Voltametria Cíclica (VC)

As ligas sintetizadas foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica em meio básico (Figura 3a) e ácido (Figura 3b).



**Figura 3.** Voltamogramas dos eletrocatalisadores  $\text{Pt}_{55}\text{Sn}_{17}\text{Ni}_{28}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{15}\text{Ni}_{10}/\text{C}$  em solução de (a) 1,0 M etanol e 1,0 M NaOH e (b) 1,0 M etanol e 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Análise de RBS

Os eletrocatalisadores Pt<sub>55</sub>Sn<sub>17</sub>Ni<sub>28</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Sn<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C foram analisados pela técnica de RBS, e os resultados de composição encontram-se na Tabela 2. A partir desta, pode-se observar que a composição das ligas esperada na síntese (a partir de cálculos estequiométricos) foi similar àquela obtida por RBS. Este resultado sugere que o método de impregnação-redução, utilizando etileno glicol como agente redutor, é um método adequado para obter partículas de Pt-Sn-Ni com composição controlada.

### 4.2 Difração de Raios-X

Nos difratogramas de Raios-X (Figura1), foi observado picos em torno de  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 80^\circ$ , os quais são característicos da estrutura da Pt cúbica de face centrada (CFC). Zhou et al.<sup>(1)</sup> atribuíram os picos localizados em  $39^\circ, 46^\circ, 68^\circ$  e  $81^\circ$  aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina CFC. Kim et al.<sup>(11)</sup> analisaram ligas de PtSn/C por difração de raios-X e verificaram que não há picos de estanho puro, indicando um bom grau de ligação entre Pt e Sn, apesar de que óxido de estanho amorfo poderia estar envolvido. Neste estudo, os picos são muito próximos dos mencionados na literatura, o que indica que os eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho também apresentam a estrutura da platina cúbica de face centrada. Spinacé, Linardi e Oliveira Neto<sup>(12)</sup> reportaram para PtSn/C e PtSnNi/C picos em  $2\theta = 34^\circ$  e  $52^\circ$ , os quais são consistentes com a fase cassiterita, SnO<sub>2</sub>. No presente trabalho, não foram encontrados estes picos, indicando que não existe óxido de estanho nos materiais sintetizados, ou que estes são amorfos.

O tamanho de cristalito,  $\tau$ , foi estimado pela largura a meia altura do pico de difração referente ao plano (2 0 0), usando a equação de Scherrer:<sup>(2)</sup>

$$\tau = \frac{(k \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\tau$  é o tamanho de cristalito (em nanômetros),  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nanômetros),  $\beta$  é a largura a meia altura (em radianos),  $k$  é uma constante (0.94 para cristalitos esféricos) e  $\theta$  é o ângulo de difração. Os valores calculados para tamanho de cristalito para os eletrocatalisadores obtidos estão indicados na Tabela 3.

A distância entre os planos de difração (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) também foi determinada, com auxílio da equação 2, e está sumarizada na Tabela 3:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Equação 2}$$

Na Equação 2,  $n$  representa a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nanômetros),  $d_{hkl}$  é a distância interplanar entre dois planos com índices de Miller  $h k l$  e  $\theta$  é o ângulo incidente dos- raios X. O cálculo foi feito considerando  $n = 1$  (primeira ordem de reflexão),  $\lambda = 1.5418$  (radiação Cu-K $\alpha$ ) e  $\theta$  a metade de  $2\theta$  do pico de difração (Figura 1).

A distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos é uma função dos índices de Miller ( $h k l$ ), bem como do parâmetro de rede "a". Uma estimativa do

parâmetro de rede foi feita a partir da Equação 3, a qual é válida para o sistema de simetria cúbica:<sup>(13)</sup>

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Equação 3}$$

A partir de cada plano, foi determinado o parâmetro de rede e uma média está mostrada na Tabela 3.

De acordo com o padrão de difração para a platina pura,<sup>(14)</sup> o parâmetro de rede é 3.92310 Å e as distâncias interplanares para os planos de difração (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) são 2.26500, 1.96160, 1.38730, 1.18260 Å, respectivamente.

Sabe-se da literatura, que a adição de Sn promove a dilatação do retículo cristalino, enquanto que a adição de Ni promove a contração deste<sup>(1,15)</sup>. Quando Sn e Ni são adicionados simultaneamente, não ocorre uma variação significativa no parâmetro de rede, pois estes dois elementos provocam efeitos opostos no retículo cristalino. Entretanto, observa-se que Pt<sub>55</sub>Sn<sub>17</sub>Ni<sub>28</sub>/C apresenta um parâmetro de rede “a” ligeiramente menor do que Pt<sub>75</sub>Sn<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C, devido ao fato de apresentar mais níquel na sua estrutura.

#### 4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Pode-se observar que as partículas eletrocatalisadoras sintetizadas são de tamanho nanométrico, o que está de acordo com os resultados encontrados por difração de raios-X. Além disso, verifica-se uma boa dispersão destas partículas sobre a superfície de carbono. Entretanto, a amostra Pt<sub>75</sub>Sn<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C (Figura 2a) parece apresentar mais pontos de aglomeração que a amostra Pt<sub>55</sub>Sn<sub>17</sub>Ni<sub>28</sub>/C (Figura 2a), o que indica que o aumento na quantidade de níquel pode favorecer uma melhor distribuição das partículas.

A partir das imagens da Figura 2, foi determinada a distância interplanar calculada com base em, no mínimo, 3 partículas escolhidas aleatoriamente, utilizando como ferramenta o *software Image J*. Devido às distâncias encontradas, pode-se concluir que o plano observado nas imagens de HRTEM foi o plano (1 1 1). A distância interplanar média foi calculada e está indicada na Tabela 3. Comparando estes valores com aqueles encontrados pela análise de difração de raios-X, verifica-se uma boa correlação entre as duas técnicas. Entretanto, foi visto que os valores de distância interplanar obtidos por HRTEM são um pouco maiores que àqueles obtidos por DRX. Isso se deve possivelmente à imprecisão associada ao método de medição por HRTEM, o qual é baseado em uma escala de cinza e *pixels* da imagem, além de que o número de partículas analisadas é muito menor do que em DRX.

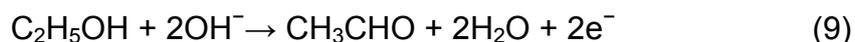
#### 4.4 Voltametria Cíclica

Na Figura 3, pode-se observar que as medidas realizadas em solução de etanol e NaOH (Figura 3a) apresentam comportamento distinto daquele observado em meio de etanol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 3b). Em meio ácido, foram observados dois picos de oxidação, uma na varredura direta e outro na varredura inversa. O pico de oxidação da varredura direta tem sido atribuído à oxidação de moléculas de etanol (adsorção-desidrogenação de etanol), enquanto que o da varredura inversa está

relacionado com a oxidação de espécies intermediárias formadas durante o mecanismo de oxidação do etanol.<sup>(16)</sup>

De forma geral, observa-se que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores Pt<sub>55</sub>Sn<sub>17</sub>Ni<sub>28</sub>/C e Pt<sub>75</sub>Sn<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C entre si é muito semelhante, tanto em meio ácido quanto em meio básico. Essa semelhança, em meio ácido, tem sido atribuída ao aumento de níquel (o qual melhora a atividade catalítica) simultaneamente ao aumento da razão Pt/Sn (que prejudica a atividade catalítica frente a oxidação do etanol).<sup>(17)</sup>

Em meio alcalino, observa-se apenas um pico de oxidação, o qual inicia em torno do potencial de 350 mV *versus* ECS. De acordo com Verma e Basu,<sup>(18)</sup> a oxidação de etanol ocorre em uma única etapa em meio alcalino, conforme a seguinte reação:



Os autores<sup>(18)</sup> afirmam que o etanol se oxida até acetaldeído, e a reação não procede, ou seja, o acetaldeído não continua reagindo. Isso justificaria o fato de não aparecerem dois picos de oxidação, conforme ocorre em meio ácido. De acordo com esta hipótese, seriam obtidos menos elétrons a partir da reação de oxidação do etanol em meio alcalino, comparado com a reação em meio ácido. Entretanto, as densidades de corrente observadas em meio alcalino são superiores que as respectivas em meio ácido. Porém, a atividade catalítica de um catalisador também pode estar relacionada com a área dentro da curva de voltametria, a qual por sua vez tem relação com a carga gerada. Assim, a carga gerada em meio ácido seria maior que a gerada em meio alcalino. Com base nos resultados obtidos até o presente momento, ainda não se pode afirmar qual o melhor meio para realizar a reação de eletro-oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores sintetizados.

## 5 CONCLUSÃO

A análise de composição por RBS mostrou que o método de impregnação-redução é um método adequado para a obtenção de partículas de Pt-Sn-Ni com composição controlada. Os resultados de DRX mostraram que os catalisadores sintetizados apresentam a estrutura da Pt cúbica de face centrada, com tamanho de cristalito nanométrico. As imagens de HRTEM indicam que as partículas são nanométricas e que o eletrocatalisador Pt<sub>55</sub>Sn<sub>17</sub>Ni<sub>28</sub>/C parece ter partículas mais homoganeamente distribuídas que Pt<sub>75</sub>Sn<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C. Além disso, os valores das distâncias interplanares observadas nas imagens de HRTEM apresentam boa correlação com os resultados de DRX, indicando que o plano de átomos observado é o (1 1 1). Os ensaios de voltametria cíclica mostraram que os eletrocatalisadores sintetizados apresentam atividade catalítica tanto em meio ácido, quanto em meio básico, uma vez que se tem o desenvolvimento de corrente. Entretanto, verifica-se que o mecanismo de oxidação do etanol apresenta distintos mecanismos dependendo do pH do meio. Com base nos resultados obtidos até o presente momento, ainda não se pode afirmar qual o melhor meio para realizar a reação de eletro-oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores sintetizados.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Capes, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS e ao Instituto de Cerâmica y Vidrio da Universidad Autónoma de Madrid, Espanha.

## REFERÊNCIAS

- 1 ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273–285, 2003.
- 2 F Colmati, E Antolini, ER Gonzalez, “Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment”, **Applied Catalysis B: Environmental**; vol. 73, p.106 – 115, 2007.
- 3 MAHAPATRA, S.S.; DUTTA, A.; DATTA, J. Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol oxidation on Pd modified Pt electrodes and the estimation of intermediates formed in alkali medium. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 9097-9104, 2010.
- 4 ANJOS, D. M. Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas de Pt/M e Pt/M/M1 (M, M1 = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, p. 110
- 5 ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p.1–12, 2007.
- 6 SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon – supported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 121–126, 2004.
- 7 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- 8 JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electrooxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365–372, 2010.
- 9 JIUJUN, Z. PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – **Fundamentals and Application**, Springer, 2008.
- 10 JIANG, L., SUN, G., ZHOU, Z., ZHOU W., XIN, Q. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 665–670, 2004.
- 11 KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 89–102, 2008.
- 12 SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electrooxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365–369, 2005.
- 13 Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. v. 37, 2002.
- 14 SWANSON, T. National Bureau of Standards (U.S.), Circ. 539, v. 1, p. 31, 1953.
- 15 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt<sub>75</sub>M<sub>25</sub> (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, p. 145–154, 2005.
- 16 ALCÂNTARA, M. S.; DA SILVA, E. L.; CORREA, P. S.; DA SILVA, R. F.; RADTKE, C, MALFATTI, C. F. Síntese de nanopartículas de Pt:Sn:Ni/C para a eletro-oxidação de etanol. Trabalho apresentado na ABM 2011.

- 17 CORREA, P. S.; DA SILVA, E. L.; DA SILVA, R. F.; RADTKE, C.; MORENO, B.; CHINARRO, E.; MALFATTI, C. F. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p. 9314-9323, 2012.
- 18 VERMA, A.; BASU, S. Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies. **Journal of Power Sources**, v. 174