



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CARGA METÁLICA DE PLATINA EM
ELETROCATALISADORES DE PLATINA SUPOSTADOS EM CARBONO
SOBRE A CONVERSÃO DE ETANOL EM CO₂ E SUA APLICAÇÃO EM
REFORMADORES ELETROQUÍMICOS**

Bruno Gastão Correa Alves

Orientador: Dr. José Joaquin Linares León

Brasília, DF

2022

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais e a minha avó pela confiança depositada ao permitir a minha vinda para Brasília e a parceria em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador José Joaquin e ao meu Coorientador Rudy Crisafulli pela paciência, pelo auxílio e ensinamentos nas experimentações que iam até tarde da noite ao longo do desse processo de pós graduação.

Também gostaria de agradecer a aluna Dryade Bezerra pelo seu auxílio nos momentos de pesquisa, desesperos e alegrias ao longo da pesquisa.

Resumo

A presente dissertação de mestrado apresenta os resultados correspondentes à produção de hidrogênio verde a partir da reforma eletroquímica de etanol em um eletroreformador de membrana polimérica de alta temperatura baseados em polibencimidazol (PBI) impregnado com ácido fosfórico. Um dos parâmetros fundamentais que influencia na atividade do processo de eletroxidação de etanol (EOEt) é a porcentagem metálica na composição do catalisador. Com base na eficiência da Pt para a completa oxidação do etanol, este trabalho se foca na influência da porcentagem de Pt em catalisadores comerciais com diferente carga, 20, 40, 60 e 80% em peso de Pt sobre negro de fumo (Vulcan XC-72R) e negro de Pt. Os materiais são caracterizados físico-quimicamente por difratometria para avaliar as facetas cristalinas e o tamanho médio dos cristalitos, por análise térmica gravimétrica para confirmar a massa de metal depositado e mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar a morfologia e distribuição de tamanho de partícula. Em seguida, os materiais são testados eletroquimicamente mediante estudos, em primeiro lugar, em célula de vidro de três eletrodos para determinar a área superficial eletroquimicamente ativa e a atividade do catalisador para a eletroxidação de etanol em um meio eletrolítico que mimetiza à célula unitária. Concluídos estes estudos de cunho mais fundamental, os catalisadores são testados em um eletrolisador de membrana polimérica com PBI-H₃PO₄, sendo analisado o desempenho eletroquímico e medidos os produtos obtidos na reação. Os resultados mostram que existe uma ótima performance eletroquímica e máxima seletividade a CO₂ para o material 60% Pt/C. Cargas metálicas inferiores, apesar de possuírem um tamanho médio de cristal inferior e, portanto, uma maior área superficial, apresentam uma maior tendência a serem massivamente cobertas por espécies oxigenadas, tornando-as menos ativas para a EOEt, além de formar camadas catalíticas mais grossas, o que dificulta o transporte de reagentes e produtos. Por outro lado, cargas superiores conduzem a formação de nanopartículas maiores com menor área superficial e consequente desempenho eletroquímico. Em termos de seletividade, tal resultado pode ser obtido por um equilíbrio entre a concentração de sítios ativos, que aumentam a chance de readsorção do acetaldeído formado e sua oxidação completa sem uma camada difusora excessivamente fina que permita um transporte mais efetivo dos produtos formados, contrapondo-se ao efeito anterior.

Abstract

This master dissertation presents the results corresponding to the production of green hydrogen from the electrochemical reforming of ethanol in high temperature polymer exchange membrane electroreformer based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI). One the key parameters that influence the activity of the ethanol electro-oxidation (EtEO) is the metallic percentage in the catalyst composition. Based on the high efficient of Pt for the complete oxidation of ethanol, this work focuses on the influence of the Pt percentage in commercial catalyst with different loading, 20, 40, 60 and 80 wt% on carbon black Vulcan XC-72R and Pt black. The materials are physicochemically characterized by diffractometry to assess the crystalline facets and the average crystal sizes, by thermogravimetry to confirm the metallic loading, and by transmission electron microscopy (TEM) to assess the morphology and particle size distribution. Next, they are electrochemically evaluated by, first, half-cell three-electrode analysis to determine the electrochemically active surface area and the activity towards ethanol electro-oxidation in an electrolyte that mimics the single-cell. Completed this more fundamental studies, the catalysts are tested on a PBI-H₃PO₄ polymeric electrolyte electrolyzer, analyzing the cell performance and the formed oxidation products. The results reveal that there is an optimum in terms of electrochemical performance and CO₂ selectivity for 60% Pt/C. Smaller metallic loading, despite having smaller crystal sizes and, hence, higher surface area, present a larger tendency to be massively covered by oxygenated species, becoming less active for EtEO, in addition to the formation of a thicker catalytic layer, which impairs the mass transportation. On the other hand, high metallic loadings notably reduce the surface area, which impacts on the performance. In terms of selectivity, a trade-off can be attained between an increase in the concentration of active sites for higher metallic loading, augmenting the chances for acetaldehyde readsorption and futher oxidation to CO₂ and too thin catalytic layer in which product exit is more efficient, counterbalancing the mentioned effect.

Lista de Gráficos

Gráfico 1. Evolução dos níveis de CO ₂ na atmosfera desde 1960	1
Gráfico 2. Representação esquemática da economia do hidrogênio (Fonte: ref. 12).....	4
Gráfico 3. Matriz energética Brasileira 2019.....	4
Gráfico 4. Densidade energética mássica e volumétrica de diferentes sistemas de armazenamento de energia.....	5
Gráfico 5. Origem do hidrogênio produzido.....	5
Gráfico 6. Representação esquemática das diferenças entre as tensões de célula na eletrólise da água e dos álcoois	7
Gráfico 7. Curva potencial-tempo de uma voltametria de varredura linear e cíclica e de voltamograma obtido após aplicação de um perfil de potencial de varredura linear e voltametria cíclica. ¹	24
Gráfico 8. Curva potencial-tempo e corrente-tempo de um processo cronoamperométrico. ¹	25
Gráfico 9. Resultados da análise termogravimétrica dos catalisadores comerciais em função da carga metálica de platina.....	26
Gráfico 10. Difrátogramas dos diferentes catalisadores comerciais.....	27
Gráfico 11. Distribuição de tamanho de partícula dos diferentes catalisadores.....	29
Gráfico 12. Voltamogramas dos diferentes catalisadores comerciais em H ₃ PO ₄ 1 mol L ⁻¹	30
Gráfico 13. Curvas de eletro-oxidação de etanol para os diferentes catalisadores em 1 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ e 5 mol L ⁻¹ etanol (varredura anódica): a) normalizado pela ASEA, b) normalizado pela massa de Pt.....	32
Gráfico 14. Curvas de eletro-oxidação de etanol para os diferentes catalisadores em 1 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ e 5 mol L ⁻¹ etanol (varredura catódica): a) normalizado pela ASEA, b) normalizado pela massa de Pt.....	32
Gráfico 15. Cronoamperometrias para eletro-oxidação de etanol para os diferentes catalisadores em 1 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ e 5 mol L ⁻¹ etanol (0,5 V vs. Ag/AgCl): a) normalizado pela ASEA, b) normalizado pela massa de Pt.....	33
Gráfico 16. Imagens de MET dos catalisadores: a) 20% Pt/C, b) 40% Pt/C, c) 60% Pt/C, d) 80% Pt/C, e) negro de Pt	29
Gráfico 17. Distribuição dos produtos em função da carga de metal no catalisador e da temperatura utilizada no reformador eletroquímico.....	36
Gráfico 18. Demanda de energia, produção de hidrogênio e razão H ₂ gerado/etanol consumido (base mássica) para as diferentes porcentagens de Pt na formulação do catalisador no reformador eletroquímico.....	38

Lista de tabelas

Tabela 1. Principais características dos diferentes tipos de eletrolisadores	6
Tabela 2. Objetivos para tornar rentável a eletrólise como fonte de hidrogênio.....	8
Tabela 3. Eletrocatalisadores usados na eletroxidação de etanol a alta temperatura...	13
Tabela 4. Produtos utilizados nas análises físico-químicas.....	13
Tabela 5. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos	17
Tabela 6. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula unitária.....	18
Tabela 7. Produtos usados na preparação das soluções padrões	21
Tabela 8. Massas monitoradas para seguir os produtos de oxidação do etanol	21
Tabela 9. Tamanho médio dos cristalitos e das partículas (dados oriundos das imagens de MET) dos materiais comerciais de Pt/C	28
Tabela 10. ASEA dos diferentes catalisadores comerciais	31
Tabela 11. Espessuras estimadas das camadas catalíticas	35

Lista de esquemas

Esquema 1. Representação esquemática da economia do hidrogênio (Fonte: ref. ²).....	4
Esquema 2. Desenho esquemático da célula unitária utilizada no trabalho.....	15

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo proposto para o processo de eletroxidação do etanol sobre platina (fonte: referência ³).....	10
Figura 2. Esquema básico de uma célula a combustível (fonte: referência ⁴).....	11
Figura 3. Eletrodo de trabalho utilizado de carbono reticulado vítreo revestido em Teflon.....	14
Figura 4. Instalação experimental para os ensaios de eletrólise de etanol e captura de hidrogênio em sistema de reforma de alta temperatura.....	17
Figura 5. Imagens de MET dos catalisadores: a) 20% Pt/C, b) 40% Pt/C, c) 60% Pt/C, d) 80% Pt/C, e e) negro de Pt.....	28
Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de eletro-oxidação do etanol no reformador de alta temperatura.....	37

Lista de fotos

Foto 1. Imagem da célula unitária utilizada.....16

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Gráficos	iv
Lista de tabelas.....	v
1. Introdução teórica	1
1.1. Vetores energéticos: a partir de eletricidade e fontes de hidrogênio.....	3
1.2. Etanol	8
1.3. Célula a Combustível/eletrolisadores.....	10
2. Objetivos.....	12
3. Material e métodos.....	13
3.1. Caracterização dos catalisadores	13
3.1.1. Produtos utilizados	13
3.1.2. Preparação das amostras para a caracterização físico-química.....	13
3.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores	14
3.2.1. Instalações experimentais	14
3.2.2. Produtos utilizados	17
3.2.3. Procedimentos operacionais	18
3.3. Identificação e quantificação dos produtos de oxidação do etanol	20
3.3.1. Instalação experimental.....	20
3.3.2. Produtos utilizados	21
3.4.3. Procedimento operacional	21
3.4. Técnicas analíticas.....	22
3.4.1. Técnicas analíticas para caracterização dos eletrocatalisadores.....	22
3.4.1. Técnicas analíticas para caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores	24
4. Resultados e discussão	27
4.1. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	27
4.2. Desempenho eletroquímicos dos eletrocatalisadores	29
4.2.1. Ensaio na célula de vidro de três eletrodos	29
4.2.2. Ensaio na célula unitária.....	34
4.2.3. 36	
Identificação e quantificação dos produtos de eletrooxidação.....	36
5. Conclusões.....	41
6. Perspectivas futuras.....	42

7. Produção científica.....	43
8. Referências Bibliográficas	44

1. Introdução teórica

Atualmente, uma das maiores preocupações da sociedade são as pesquisas e a realização de uma prática menos nociva para o meio ambiente, com o intuito de tornar nossa matriz energética mais sustentável e reduzir os níveis de emissões de gases de efeito estufa. Este debate vem se intensificando com o crescimento e desenvolvimento da sociedade global ao longo do século XX e com o século XXI.⁵ Este crescimento veio acompanhado com um incremento na demanda, tanto a nível estacionário, para atender os centros de produção e residências, quanto móveis, para atender à demanda dos meios automotivos ou sistemas portáteis que são usados hoje em dia (laptops, celulares...)

Com o crescimento dessa demanda energética, a utilização de recursos não renováveis principalmente de origem fóssil como fonte energética está ficando cada vez mais escasso e causando grandes problemas ambientais por conta das emissões do smog fotoquímico, chuva ácida e poluentes na atmosfera como o CO₂, como mostrado no Gráfico 1.

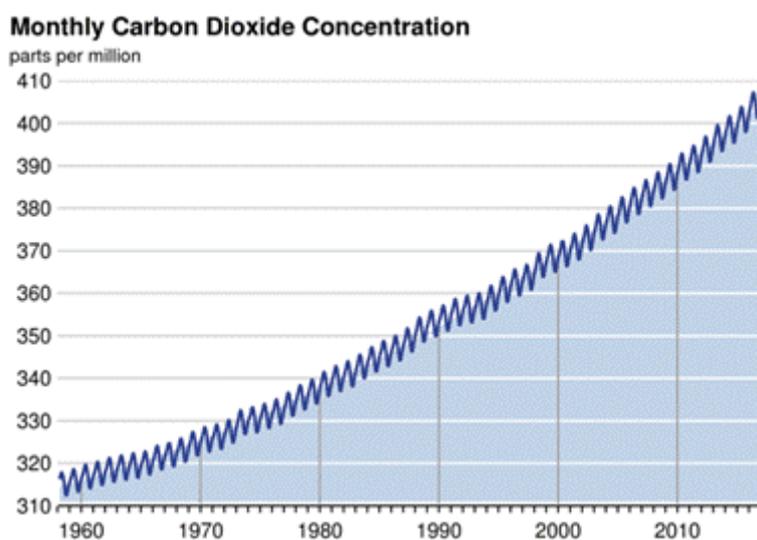


Gráfico 1. Evolução dos níveis de CO₂ na atmosfera desde 1960

O Gráfico 1 apresenta a matriz energética mundial a partir de dados fornecidos pela *Agência Internacional da Energia*. Como pode ser observado, existe ainda uma enorme participação, ao redor de 70% cujo origem é fóssil, com os correspondentes impactos que isto tem sobre nosso ecossistema.

Diferentemente, desde os anos 70 o Brasil se tornou destaque de relevância pela matriz energética com amplíssima participação de fontes de origem renovável, como são o caso dos derivados da cana-de-açúcar, energia hidráulica, lenha e carvões de origem vegetal e lixívia e outras renováveis, chegando a ocupar até 45% da matriz energética, tal como pode ser observado no Gráfico 2.

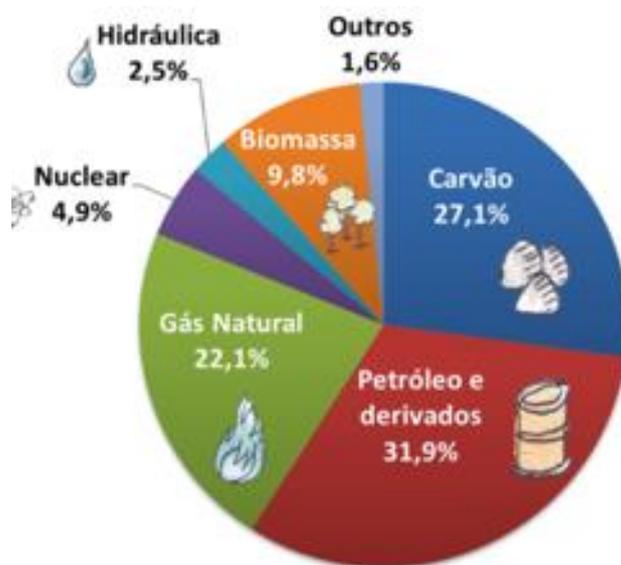


Gráfico 2. Matriz energética mundial 2016 (fonte: Agência Internacional da Energia em 2016)

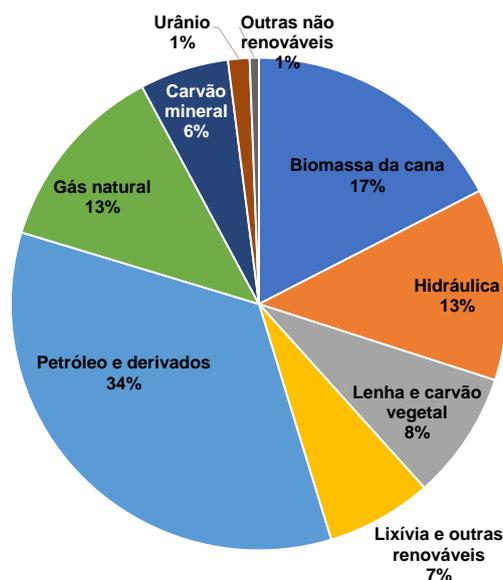


Gráfico 3. Matriz energética Brasileira 2019⁶

Em comparação as matrizes energéticas mundiais, o Brasil está na frente em recursos e fontes de energia renováveis, logo do ponto de vista da sustentabilidade, podemos afirmar que essa matriz brasileira é uma das referências entre os países em energia. Entretanto, do ponto de vista operacional, este tipo de fonte apresenta uma limitação associada à disponibilidade do recurso de origem para produção de energia, seja a disponibilidade de água em reservatório, luz solar, adequado regime de ventos, etc. Isto faz com que possam aparecer desajustes entre a oferta e a demanda de energia, o que pode seriamente prejudicar a rede de transmissão e

consumo de eletricidade.^{7,8} Para vencer esta limitação, surgem os vetores energéticos, como o uso de hidrogênio verde, que pode ser gerado a partir do excesso de energia produzido por aquelas fontes mediante eletrolisadores e armazenado para posteriores usos em picos de demanda.⁹

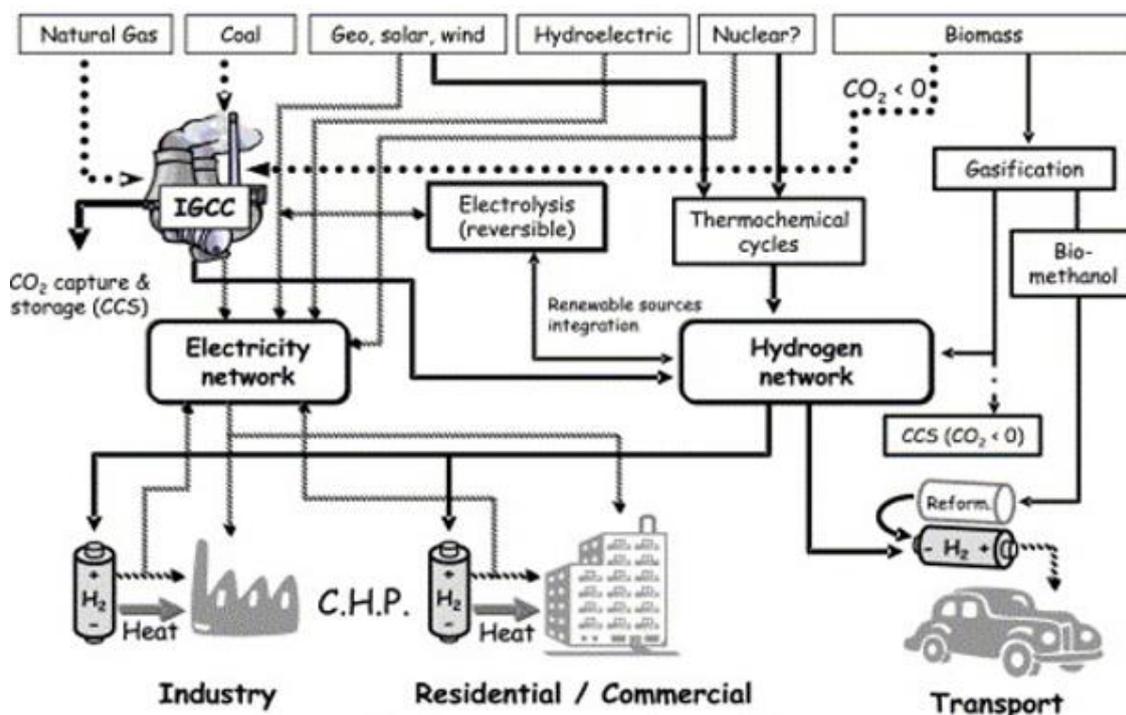
1.1. Vetores energéticos: a partir de eletricidade e fontes de hidrogênio

Os principais vetores são a eletricidade e o hidrogênio. Para a eletricidade, as baterias apresentam um rol fundamental,¹⁰ baseadas na sua capacidade para armazenar energia sobrando e liberação desta quando for necessário, ajustando-se bem aos requerimentos de um vetor. Além disto, as baterias são uma forma portátil de transportar energia. Como principal desvantagem, as baterias apresentam um alto potencial de toxicidade.¹¹ Igualmente os supercapacitores são considerados vetores energéticos de interesse pela alta capacidade de armazenamento de energia e seus rápidos ciclos de carga e descarga.¹² No entanto, como desvantagens aparecem a perda gradual de tensão, junto com a descarga espontânea, que esse tipo de sistema pode apresentar.

O outro vetor energético é o hidrogênio. Ele é o elemento mais simples e comum do universo, como uma participação no planeta terra de até 70% da crosta terrestre. No seu estado natural, sob condições ambientes de pressão e temperatura, é um gás incolor, inodoro e mais leve que o ar, o que faz com que seja desafiador no estado gasoso mediante o uso de cilindros comprimidos. Já no estado líquido, ocupa um volume 7000 vezes inferior. No entanto, requerem-se temperatura de 20 K. Assim, surgem alternativas como seu armazenamento na forma “sólida” através da formação de hidretos ou em materiais porosos como zeólitas ou carvões ativados.¹³ É difícil encontrar ao hidrogênio na forma livre. Como elemento ativo, procura combinar-se com outros elementos como o oxigênio, dando lugar à molécula de água, o C, dando lugar aos hidrocarbonetos presentes no carvão e no petróleo, com o N formado a amônia, a qual dá lugar à grande indústria dos fertilizantes, ou com mais elementos formando parte de moléculas orgânicas que, por exemplo, dão lugar à vida.¹⁴

Na atualidade, o hidrogênio é usado como matéria prima para fabricar fertilizantes, alimentos saturados, petroquímica, etc.. Apesar de todas estas indústrias possuírem um elevado grau de maturidade, não se aproveita o potencial energético do hidrogênio, para o que se sugerem, sejam eles usados em dispositivos tais como células combustíveis (CaC) onde é possível obter eletricidade, água pura e calor como produtos.

O beneficiamento do hidrogênio por todos os pontos de vista tem dado lugar à chamada economia do hidrogênio. Esta ideia surge de um projeto a longo prazo para mudar o cenário energético, para outro em que se combinará a limpeza do hidrogênio obtido de fontes com mínimas emissões de dióxido de carbono, com a eficiência das CaC para produzir eletricidade e calor.¹⁵ O esquema 1 apresenta, de forma esquemática, a rede de produção, transporte e armazenagem e aproveitamento energético da economia do hidrogênio.²



Esquema 1. Representação esquemática da economia do hidrogênio (Fonte: ref. ²)

Um fator fundamental que está promovendo a progressiva implantação parcial deste tipo de proposta energética é a já mencionada problemática ambiental. Países como a Índia, a França, a Noruega e o Reino Unido têm se comprometido firmemente à substituição dos veículos de combustão interna por carros elétricos para meados deste século.¹⁶ Outros países também estão planejando a implantação deste tipo de políticas. O desenvolvimento da economia do hidrogênio deve se sustentar em três pilares básicos: produção, distribuição e usos.¹⁷

A utilização do hidrogênio possui pontos favoráveis e algumas limitações. Como pontos fortes, cabe citar sua elevada densidade energética mássica comparado com outros combustíveis e baterias (ver Gráfico 4), a abundância com que se encontra na terra, bem como a limpeza dos produtos de combustão. Entre as limitações se encontra as questões de segurança, com limites de explosão dentro de uma faixa ampla de concentrações (4 a 75% vol.), armazenamento, devido à baixa densidade energética volumétrica, distribuição e custo. A produção mundial de hidrogênio é de aproximadamente 70 milhões de toneladas em 2018, crescendo de forma constante ao longo dos anos.¹⁸ Entretanto, o hidrogênio não se encontra livremente na natureza, sendo necessária sua produção a partir de processos químicos como a reforma a vapor de metano, reforma de hidrocarbonetos, gaseificação de carvão e eletrólise (ver Gráfico 5). Os processos de reforma (método eletroquímico), como também a gaseificação, utilizam como matéria prima combustíveis fósseis, sendo que contabilizam 96% da produção deste commodity, em comparação com o 4% de origem eletrolítico. A aplicação da economia do hidrogênio requer a desvinculação da produção de hidrogênio das fontes fósseis.

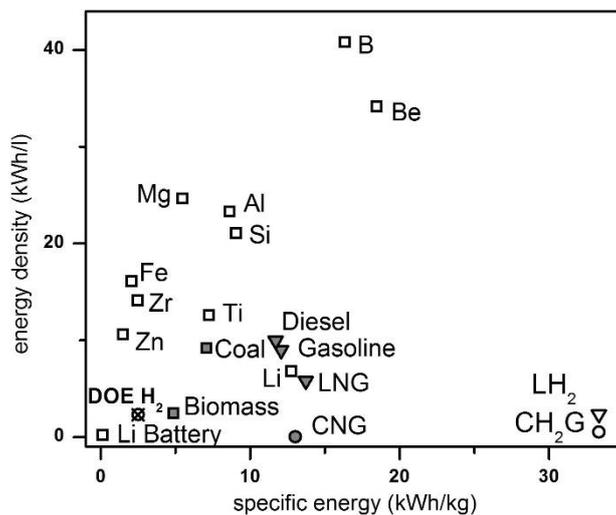


Gráfico 4. Densidade energética mássica e volumétrica de diferentes sistemas de armazenamento de energia

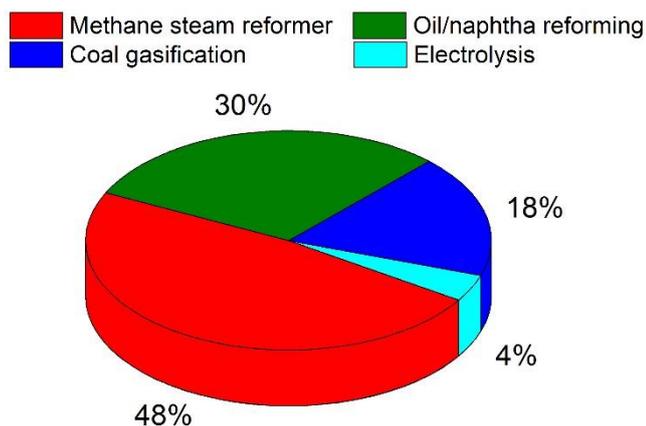
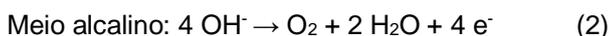
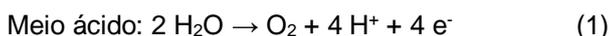


Gráfico 5. Origem do hidrogênio produzido

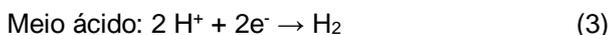
A biomassa pode ser considerada como alternativa para produzir hidrogênio através de vários processos, como a termo-conversão,¹⁹ conversão fotoquímica,^{20,21} fermentação escura,²² e eletrólise.^{23,24} A produção de hidrogênio a partir de processos termoquímicos, como a gaseificação, pirólise, reforma catalítica e reforma a vapor oxidativa com o subsequente craqueamento têm sido amplamente estudadas com aplicações comerciais já existentes.^{25,26} Apesar disso, estes métodos apresentam baixa eficiência térmica, altos custos e a necessidade de purificação das correntes geradas para remover o CO e CO₂ gerados no processo.²⁷ Os processos fotoquímicos e biológicos não têm alcançado ainda uma maturidade suficiente, logo a velocidade de produção de hidrogênio torna-se limitada.²¹ Já a eletrólise é uma tecnologia

mais madura para produção de hidrogênio. Esta tecnologia já começou no final do século XIX, em que Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk conseguiram produzir H₂ e O₂ com ajuda de eletrodos de ouro.²⁸ Desde então, a tecnologia vem se desenvolvendo extensamente, desde os eletrolisadores mais convencionais alcalinos (células de eletrólise alcalinas, CEA), às mais recentes que incluem células de eletrólise de óxido sólido (CEOS) e células de eletrólise de membrana polimérica, tanto de troca catiônica (CEMTC), quanto de troca aniônica (CEMTA).²⁹ As reações que ocorrem na eletrólise são apresentadas a seguir (Eqs. 1 a 4).

- Reação de oxidação da água (evolução de oxigênio):



- Reação de redução da água (evolução de hidrogênio):



Algumas das principais características de cada tipo de eletrolisador são apresentadas na Tabela 1.²⁹ Todas as tecnologias apresentam a limitação do alto custo associado às elevadas necessidades energéticas por causa do elevado sobre-potencial necessário para a reação de evolução de oxigênio acontecer (entorno de 1,7-1,8 V @ 1 A cm⁻²).³⁰ Uma alternativa muito atraente para suprir a necessidade energética é acoplar a eletrólise às fontes renováveis, sendo que aquela pode contrapor o problema da irregularidade das fontes renováveis.³¹ Outro problema que surge da operação a altos sobre-potenciais é a resistência à corrosão dos materiais, sendo necessário usar materiais mais caros baseados em Ti e Ir.

Tabela 1. Principais características dos diferentes tipos de eletrolisadores

Características	CEA	CEMTC	CEOS
Eletrólito	Solução de KOH 20-40% wt.	Polieletrólito (p. ex. Nafion®)	Ítria estabilizada com zircônia (YSZ)
Íons transportados	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Ânodos	Ni, liga NiMo	Pt, PtPd	Ni/YSZ
Catodo	Ni, liga NiCo	RuO ₂ , IrO ₂	Compostos de lantânio, estrôncio ou manganês do tipo perovskita sobre YSZ
Densidade de corrente (A cm⁻²)	0.2-0.4	0.6-2	0.3-2
Tensão de célula (V)	1.8-2.4	1.8-2.2	0.7-1.5

Temperatura de operação (°C)	60-80	50-80	650-1000
Velocidade de produção de hidrogênio (m³ H₂ h⁻¹)	< 760	< 40	< 40
Consumo de energia (kWh (m³ H₂)⁻¹)	4.5-6.6	4.2-6.6	> 3.7
Custos de capital (€ kW⁻¹)	1,000-1,200	1860-2320	> 2,000

Como alternativa para vencer esta limitação surgiu a possibilidade de oxidar álcoois ou ácidos orgânicos de cadeia curta no ânodo. Com eles, é possível reduzir drasticamente os sobrepotenciais requeridos a valores próximos ao zero (aprox. 0,1 V vs. ENH, 6 Gráfico 6). Este cenário pode melhorar notavelmente se ainda forem usados compostos orgânicos derivados do processamento da biomassa.

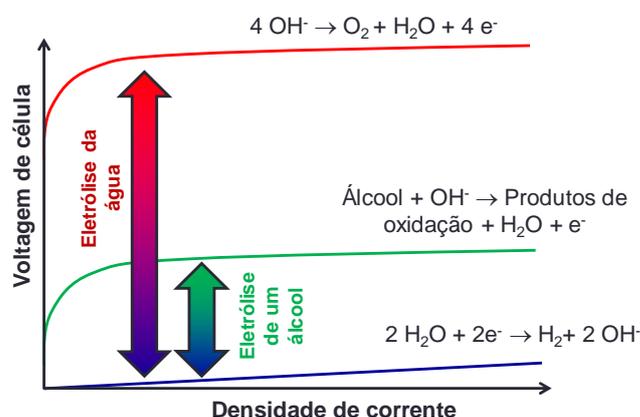


Gráfico 6. Representação esquemática das diferenças entre as tensões de célula na eletrólise da água e dos álcoois

Dentre o espectro de moléculas de pequeno tamanho oriundas do processamento da biomassa, as mais amplamente utilizadas são o metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol.

O primeiro trabalho apresentado da eletrólise de um álcool foi publicado em 2001 por Narayana e col.,³² mediante o uso de metanol para gerar hidrogênio. Desde então, vários grupos de pesquisa têm se focado no desenvolvimento de sistemas de reforma eletroquímica dos álcoois para obter hidrogênio de forma limpa e barata. O Departamento de Energia dos EUA (DOE) tem fixado umas metas como referência para poder tornar rentável a eletrólise. Os valores são apresentados na Tabela 2.

Apesar de ser atrativo o uso dos álcoois como matéria prima para a produção de hidrogênio mediante reforma eletroquímica, estes sistemas ainda apresentam algumas limitações. Há necessidade de desenvolver eletrocatalisadores mais ativos para a eletroxidação

dos álcoois, devido a sua cinética ser mais lenta, isso é intrínseco do processo e ao envenenamento sofrido pela superfície de Pt pela formação de resíduos carbonáceos durante a eletroxidação. A via de interessante para afrontar estas limitações, que são o foco dessa pesquisa: Operação a alta temperatura com etanol, com o intuito de melhorar a performance do sistema e, ao mesmo tempo, aumentar a eficiência coulômbica para conseguir maximizar a conversão do álcool ao produto final, dióxido de carbono, tendo como uma faixa de interesse 150 a 175 °C. A operação em meio líquido a temperaturas abaixo de 100 °C tem apresentado porcentagens de conversão a CO₂ inferiores a 10%.

Tabela 2. Objetivos para tornar rentável a eletrólise como fonte de hidrogênio

Características	Objetivo
Custos ponderados de produção de H ₂ (\$ kg ⁻¹)	2.30 ^a
Custos de capital do sistema completo em \$ kg ⁻¹	0.5
Custos de capital do eletrolisador em \$ kW ⁻¹	300 ^b
Eficiência energética do sistema ^c (kWh kg ⁻¹ e % com relação ao poder calorífico inferior)	75 – 44
Eficiência energética de um stack (kWh kg ⁻¹ e % com relação ao poder calorífico inferior)	77-43
Preço da eletricidade (\$ Kg ⁻¹)	0.037 ^e

^aOs custos ponderados equivalem ao mínimo preço de venda requerida para alcançar um 10% de taxa anual de retorno sobre a vida da planta; ^bCusto de substituição das células do eletrolisador cada 7 anos = 25% do total do custo de capital; ^cA eficiência energética do sistema é definida como a energia na produção de hidrogênio (base do poder calorífico inferior) dividido pela soma da energia das matérias-primas (baseado no poder calorífico inferior) mais outros consumos energéticos; ^dA eficiência do stack é definida como a energia necessária para a produção de hidrogênio (base do poder calorífico inferior) dividido pela energia consumida. Outros gastos energéticos não considerados (considerado valor de referência para verificações de cumprimento de objetivos); ^eCusto da eletricidade de 3,7 ¢/kWh ao longo do período de análise para alcançar o objetivo de 4,00 \$(galão equivalente de gasolina) para o hidrogênio produzido.

1.2. Etanol

O etanol, conhecido comercialmente como álcool, é hoje uma das principais fontes de energia no Brasil. É uma fonte de energia renovável, pouco poluente, e se aplicado nas CaC possibilita uma melhor eficiência energética, que a utilizada atualmente e com praticamente nenhuma emissão de compostos poluentes. Além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, o maior produtor de açúcar e o segundo maior produtor mundial de etanol, perdendo apenas para os EUA.

O etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar (como no Brasil), do amido de milho (como nos EUA), da beterraba e de outras matérias-primas, e tem sido usado por décadas como combustível para transporte em várias partes do mundo. Apresenta uma elevada densidade energética volumétrica, de forma que pode ser estocada compactamente e possui uma combustão limpa. O etanol é produzido amplamente no Brasil, o que diminuiu a necessidade do óleo importado e dos derivados de petróleo, contribui para a segurança energética e fornece

suporte econômico e mercados alternativos para as safras da matéria-prima. Quando o etanol substitui o petróleo, os benefícios ambientais incluem menores emissões de dióxido de carbono (CO₂) e ao contrário de outros combustíveis oxigenados, o etanol não é nocivo ao meio ambiente no caso de ocorrerem derramamentos ou vazamentos. Por possuir estes atributos, o etanol possui um futuro promissor como combustível alternativo, como combustível adicional para mecanismos de combustão interna ou como fonte para produzir hidrogênio, do que a gasolina, diesel, gás natural ou o metanol.

A demanda por etanol é crescente e a indústria do etanol responde com progressos, como uma tecnologia de produção mais eficiente e com uma maior capacidade de produção. Contudo, para sua utilização em massa, esse combustível precisa ser convertido em produtos como H₂O, aldeído e outros produtos secundários que são poucos nocivos ao meio ambiente e a produção de energia equivalente ou superior aos combustíveis fósseis utilizados atualmente. Por isso é necessário o desenvolvimento de tecnologia das CaC que conseguem aproveitar mais eficientemente a energia disponível no combustível.

Atualmente, as CaC apresentam uma evolução em durabilidade, diminuição dos custos e são uma das principais soluções energéticas ambientalmente amigáveis. É só uma questão de tempo para que as CaC's estejam fazendo parte da vida das pessoas como ocorreu anteriormente com os computadores pessoais.⁵ Pelas vantagens citadas anteriormente, o uso dos álcoois nas CaC e nos eletrolisadores é de grande interesse. Contudo, estes sistemas ainda apresentam algumas limitações. Dentre elas, cabe destacar a necessidade por eletrocatalisadores mais ativos e menos submetidos aos problemas de envenenamento que aparecem pela formação de resíduos carbonosos durante o processo de eletroxidação.³³ Um esquema básico do processo de eletroxidação do etanol é apresentado no gráfico 8, extraído de Lamy *et al.*³

Como pode ser observado, o processo de eletroxidação se inicia com a adsorção do C_α, seguido de duas desidrogenações consecutivas para gerar o acetaldeído, um dos subprodutos formados no processo. Esta espécie pode se desorver da superfície da Pt e sair ao meio eletrolítico, ou pode se readsorver sobre a Pt gerando a espécie acetil. Esta espécie adsorvida já contribui à desativação do catalisador, pois precisa para sua retirada da presença de grupos oxigenados -OH_{ads} adjacentes para formar ácido acético, produto final de reação que não é mais oxidado na superfície da platina.³⁴ Por outro lado, a espécie adsorvida acetil pode ser oxidada a CO₂ através da quebra da ligação C-C e posterior desidrogenação até formar a espécie -CO_{ads}, forte veneno da Pt. Para sua remoção são necessários potenciais mais elevados onde surjam espécies oxigenadas na superfície da Pt e auxiliem na renovação da superfície desta.

Existem várias vias de reduzir os efeitos negativos das espécies adsorvidas sobre a Pt e assim, promover a formação de CO₂, produto final da oxidação, que rende 12 elétrons frente aos 4 do ácido acético ou 2 do acetaldeído. Estudos prévios de Linares *et al.*^{35,36} demonstraram

a capacidade da Pt para oxidar em porcentagens em até 55% quando a temperatura do sistema é elevada acima de 100 °C. Isto demanda usar um eletrólito adequado, neste caso, o polímero polibencimidazol (PBI) impregnado com ácido fosfórico. Em ambos os estudos ficou evidenciado que o material Pt/C possui a maior capacidade de clivagem da ligação C-C frente a materiais bimetálicos como PtRu/C e Pt₃Sn/C tipicamente usados na eletroxidação de etanol.³⁷

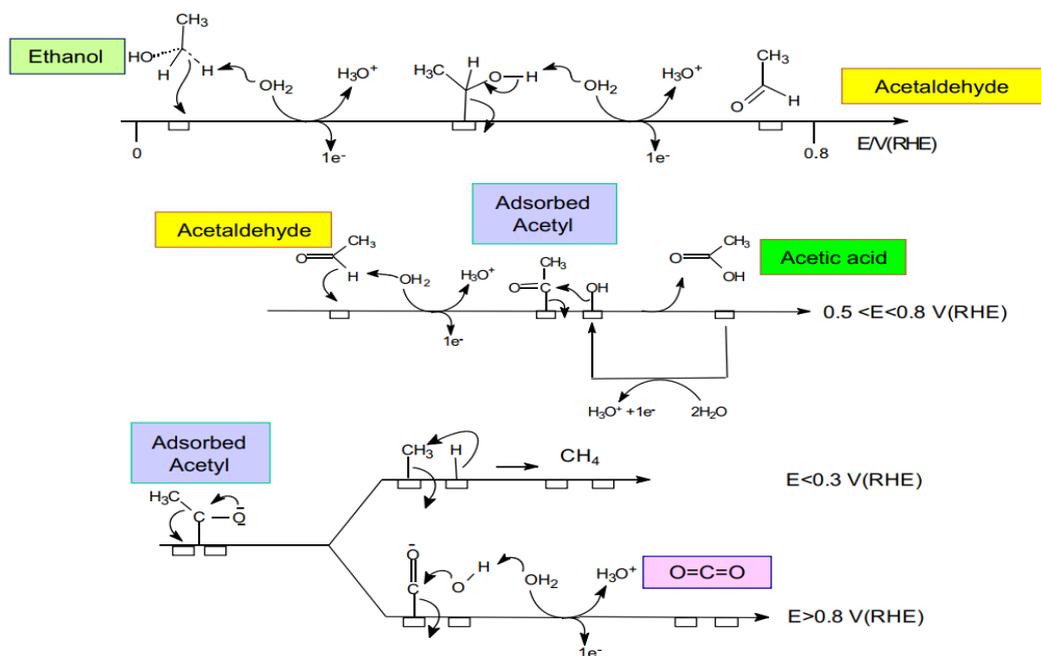


Figura 1. Mecanismo proposto para o processo de eletroxidação do etanol sobre platina (fonte: referência ³)

1.3. Célula a Combustível/eletrolisadores

Uma CaC pode ser definida como um reator eletroquímico em que se converte diretamente a energia química fornecida por um combustível e por um oxidante em energia elétrica e vapor de água, como descrito figura 2. A estrutura básica de uma CaC consiste em uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo, um de cada lado e ambos porosos e um circuito externo para passagem de elétrons. Em uma CaC usual, o ânodo (eletrodo negativo) é alimentado continuamente com um gás combustível, que será oxidado ao atingir o catalisador que reveste o eletrodo do ânodo e irá liberar H^+ que circularão através do eletrólito e elétrons que irão percorrer um circuito externo para a geração de energia ou para a promoção de uma reação química. Para este tipo de reação de oxirredução irá ter a formação de H2O, como mostrado no Gráfico 2. Se o etanol for usado como combustível, o esquema seria semelhante, com a diferença do uso do etanol como combustível líquido na forma de solução aquosa e a obtenção de seus produtos na saída do ânodo, na forma de acetaldeído, ácido acético ou CO2.

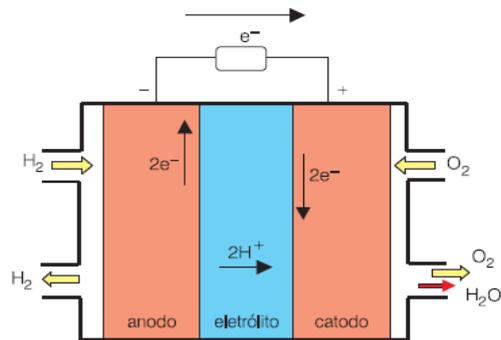


Figura 2. Esquema básico de uma célula a combustível (fonte: referência ⁴⁾)

Do ponto de vista prática, para obter potências mais elevadas, é comum que estes sistemas de CaC ou eletrolisadores precisem da colocação de células agrupadas em série ou em paralelo. Nas CaC, com o intuito de aumentar a potência, é comum o agrupamento em série formando os *stacks*.³⁸ Já no caso dos eletrolisadores, é comum a instalação em paralelo para aumentar a quantidade de H₂ a ser produzida.³⁹

Dentro dos componentes que formam parte da CaC, destaca-se o catalisador, o qual deve apresentar alta atividade, resistência a envenenamento, estabilidade mecânica, química e física, seletividade e regenerabilidade.⁴⁰ O catalisador historicamente mais usado nas células a combustível é a platina, especialmente em sistemas de baixa temperatura, por cumprir plenamente todas as características citadas. No entanto, quando usada para a oxidação de hidrocarbonetos, pode sofrer dos fenômenos de desativação mencionados acima, é comum combinar com outros metais menos nobres como o Ru, Sn, Rh, Ir, Cu, Ni, Co, dentre outros, na forma de materiais bi-, tri- ou até tetrametálicos.⁴¹ Nestes casos, a promoção pode vir de duas formas que podem atuar simultânea ou individualmente: i) efeito bifuncional, pela doação a potenciais inferiores aos valores da platina de espécies oxigenadas⁴², e/ou ii) efeito eletrônico, pela alteração do nível de preenchimento da banda *5d* da Pt com a conseguinte alteração das energias de adsorção⁴³. Apesar disso, é consenso observar na literatura que a presença do/s metal/ais auxiliar/es reduzam a capacidade do eletrocatalisador para oxidar completamente à molécula de etanol.^{34,44}

2. Objetivos

O desenvolvimento de um sistema de reforma eletroquímica de etanol para produção de hidrogênio verde em um sistema de membrana polimérica de alta temperatura baseado em PBI impregnado com H_3PO_4 .

Sobre este objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos no trabalho:

- Caracterização físico-química dos catalisadores comerciais objeto de estudo: 20, 40, 60 e 80% em peso Pt sobre Vulcan XC-72R e negro de platina.
- Análises eletroquímicas para estudar o comportamento dos catalisadores perante à EOEt.
- Análise dos produtos da EOEt para quantificação da seletividade, com foco na produção de CO_2 .
- Correlação de todos os parâmetros para melhor entendimento dos resultados.

3. Material e métodos

3.1. Caracterização dos catalisadores

A seguir, descrevem-se os produtos utilizados, os procedimentos experimentais e as instalações experimentais utilizadas na síntese dos catalisadores que serão posteriormente usados nos estudos de eletroxidação do etanol.

3.1.1. Produtos utilizados

Para os estudos de eletroxidação do etanol em alta temperatura com PBI impregnado com ácido fosfórico, utilizaram-se os seguintes catalisadores comerciais fornecidos pela empresa Novocell (Brasil), resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Eletrocatalisadores usados na eletroxidação de etanol a alta temperatura

Produto	Função	Origem	Pureza
20% Pt/C	Eletrocatalisador para a eletroxidação de etanol	Novocell	20% em peso de Pt
40% Pt/C			40% em peso de Pt
60% Pt/C			60% em peso de Pt
80% Pt/C			80% em peso de Pt
Negro de Pt			Pt pura

As análises físico-químicas foram realizadas com a utilização dos produtos listados na Tabela 4.

Tabela 4. Produtos utilizados nas análises físico-químicas

Produto	Função	Origem	Pureza
Ar sintético	Atmosfera para realização das análises termogravimétricas	White-Martins	99,999 %

3.1.2. Preparação das amostras para a caracterização físico-química

Para realizar as medidas de difração de raios-X, colocou-se a quantidade necessária de catalisador no porta-amostras. Para realizar as análises termogravimétricas, colocou-se uma massa aproximada de 5 mg de catalisador no porta-amostras de alumina e pesada.

Para obter as imagens de microscópio eletrônico, colocou-se uma massa de 0,1 mg de catalisador dispersos em 5 mL de álcool isopropílico com o auxílio de um banho de ultrassom.

Após a completa dispersão, a grade suporte utilizada para esta análise foi impregnada com uma gota desta mistura e deixada até a completa secagem do solvente. Finalmente, para realizar a análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia as amostras foram preparadas em um porta-amostras de alumínio com fitas de adesivo de grafite para permitir a condução eletrônica.

3.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores

Nesta seção, serão descritas as instalações experimentais, materiais e procedimentos operacionais seguido para a caracterização eletroquímica que permite avaliar o desempenho dos diferentes materiais preparados.

3.2.1. Instalações experimentais

a) Célula de vidro de três eletrodos

Para realizar as medidas eletroquímicas iniciais foi utilizado uma célula de vidro de três eletrodos. Eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo são os três eletrodos que compõem essa célula. O eletrodo de trabalho utilizado é de carbono reticulado vítreo revestido lateralmente por Teflon, conforme mostra o Figura . Sobre este eletrodo se depositará a amostra em estudo.

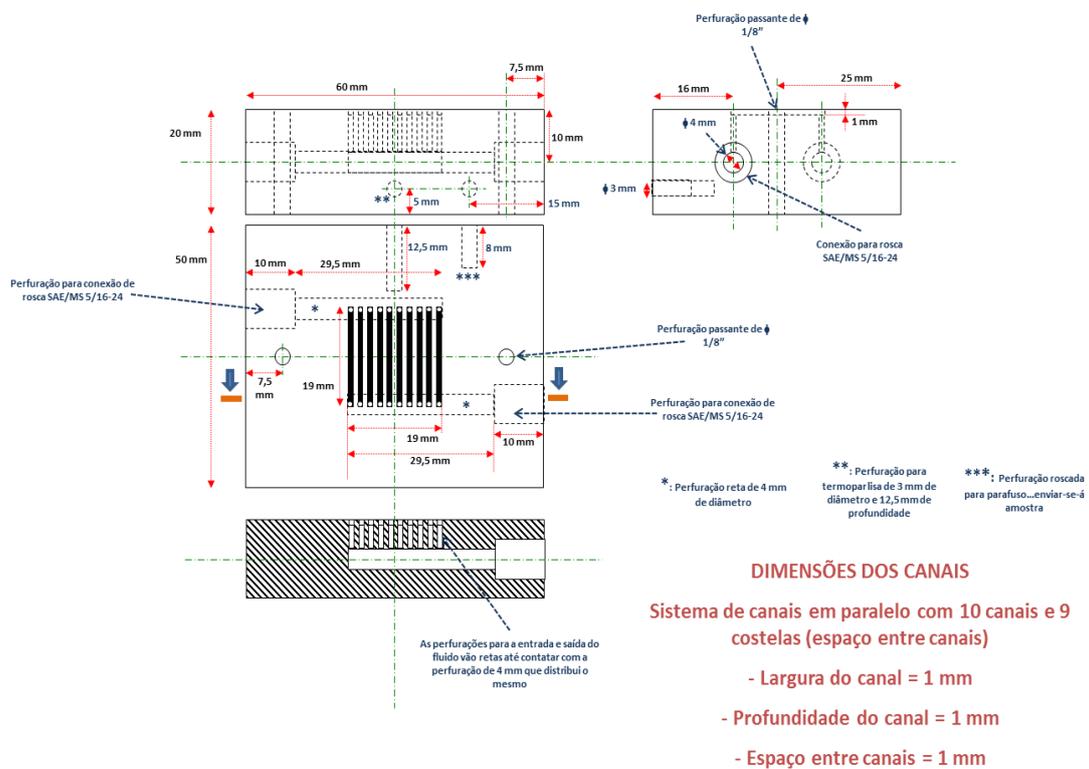


Figura 3. Eletrodo de trabalho utilizado de carbono reticulado vítreo revestido em Teflon

O eletrodo de referência que será utilizado para as medidas com etanol em meio fosfórico é o eletrodo de Ag/AgCl, cujo potencial de é de 0,222 V vs. ENH para uma solução saturada de KCl como eletrólito. Nas medidas em meio alcalino, é utilizado um eletrodo caseiro de mercúrio/óxido de mercúrio. Esse eletrodo foi especificamente usado pois é o indicado para trabalho em meio alcalino,⁴⁵ e o seu potencial padrão é de 0,140 V vs. ENH. Por último, o contra-eletrodo utilizado é de rede de platina, para fechamento do circuito. Para cumprir com o objetivo desse eletrodo, sem que ocorra interferências de reações secundárias ou alguma outra limitação, a rede de platina foi submetida a um processo de platinização eletroquímica antes da sua utilização. O sistema foi conectado em um potenciostato/galvanostato utilizando conexões de cabos de cobre.

b) Célula unitária para ensaios de reforma eletroquímica

O desenho esquemático da célula unitária utilizada no trabalho pode ser visto no Esquema 2. Sua produção foi feita sob encomenda pela Mersen do Brasil, Carbono Lorena. A monocélula utilizada foi fabricada em grafite impregnada com resina fenólica, com a intenção de eliminar a porosidade do carbono. A geometria dos canais apresentou-se na forma paralela e para permitir a entrada e saída das correntes envolvidas utilizou-se conexões de Nylon 66 da marca Swagelok®. A célula teve a temperatura controlada por um sistema de controle de temperatura NOVUS N1020 (Novus Automoção, Brasil) que regulava a potência aplicada através de cartuchos calefatores acoplados a célula. A medida de temperatura era realizada por um termopar tipo K conectado a célula.



Esquema 2. Desenho esquemático da célula unitária utilizada no trabalho

A célula foi fechada utilizando espaçadores de grafite de 0,35 mm de espessura, sendo aplicados um torque de 3 N m. Quanto ao isolamento elétrico, foram utilizados peças de poli(eteretercetona) (PEEK) reforçados com fibras de vidro, o que possibilita trabalhar com temperaturas de até 260 °C sem danificar o material. A célula foi fechada utilizando placas de aço inoxidável 304, garantindo uma selagem uniforme das placas de grafite. A figura 5 mostra a imagem da célula unitária descrita.

A Figura 4 apresenta um esquema básico de um eletrolisador tipo PEM previsto para alta temperatura. Seus componentes são o reservatório de combustível, com um sistema de

condensação acoplado para recircular o etanol não reagido. O combustível é alimentado com ajuda de uma bomba peristáltica até um vaporizador para permitir a entrada do combustível ao eletrolisador (Foto 1) em fase vapor. É importante evitar vaporizações súbitas e condensações dentro do eletrolisador, pois no primeiro caso poderiam aparecer sobrepressões elevadas que poderiam danificar os eletrodos e caso houver condensação, o líquido poderia lixiviar o ácido fosfórico impregnado no PBI. Do lado do comburente, apenas é fechada uma das saídas para evitar a entrada de ar e deixada a saída liberada para coleta do hidrogênio gás gerado.

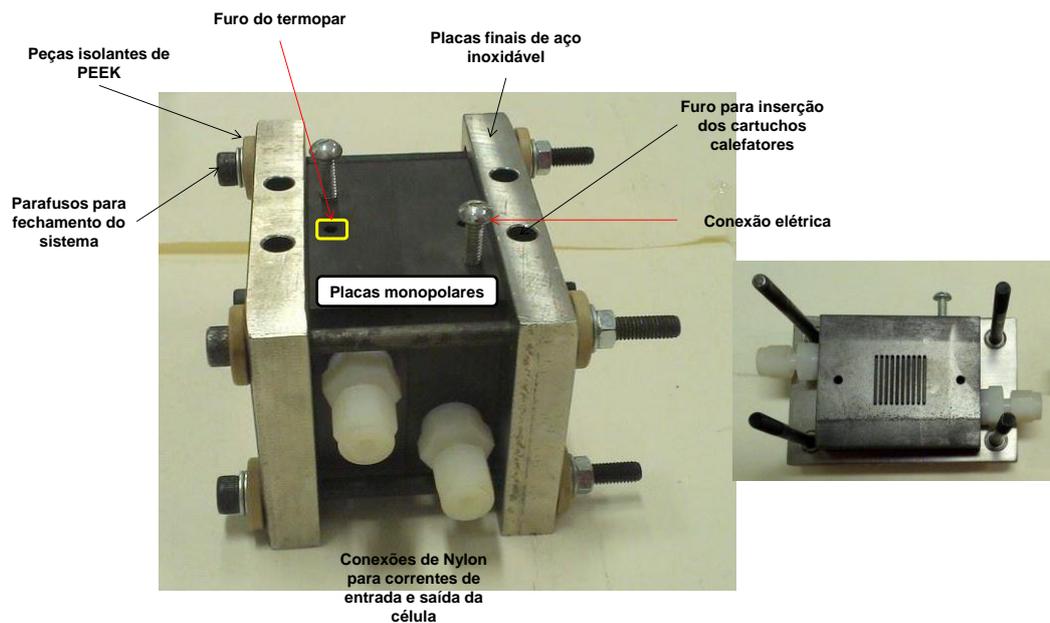


Foto 1. Imagem da célula unitária utilizada

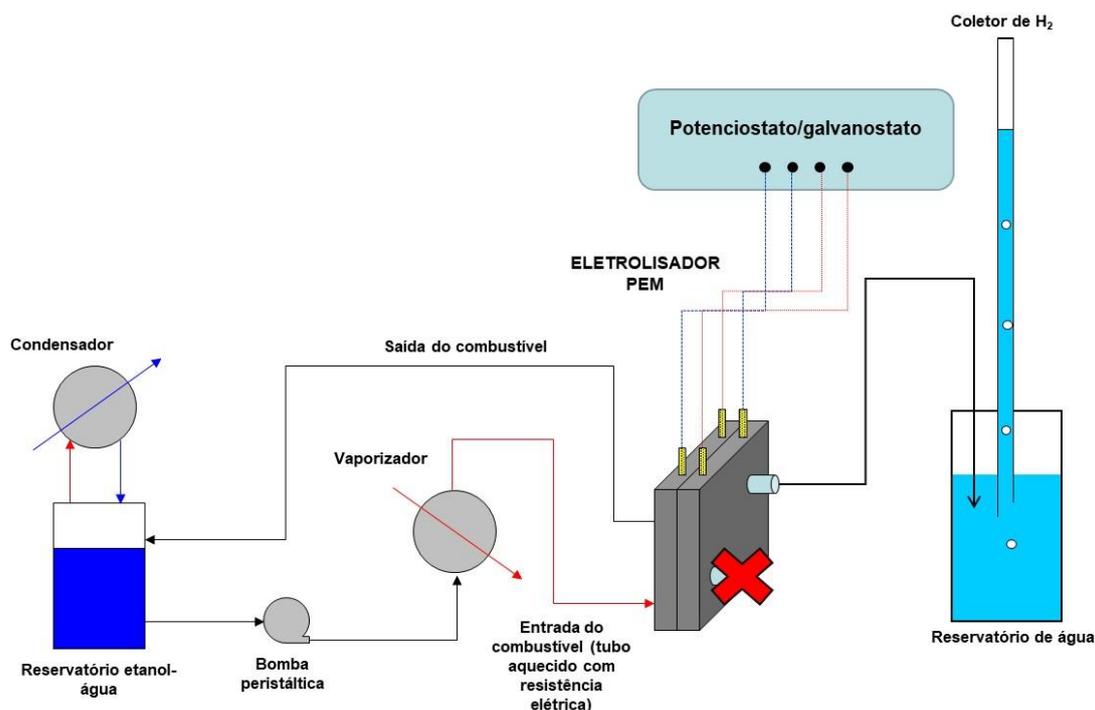


Figura 4. Instalação experimental para os ensaios de eletrólise de etanol e captura de hidrogênio em sistema de reformação de alta temperatura.

3.2.2. Produtos utilizados

a) Célula de Vidro de três eletrodos

Na Tabela 5 são apresentados os produtos utilizados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.

Tabela 5. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores comerciais de 20, 40, 60, 80% de Pt sobre negro de fumo Vulcan XC-72R e negro de Pt	Eletrocatalisadores para oxidação de etanol	Novocell	-
Álcool isopropílico	Dispersante dos catalisadores	Synth	P.A.
Etanol	Combustível	Vetec	95% P.A. ACS
Ácido ortofosfórico	Eletrólito	Vetec	85% P.A. ACS
Eletrodo de Ag/AgCl		Metrohm	-
Grade de platina	Contra-eletrodo	Alfa Aesar	-

b) Célula unitária

Para a realização dos ensaios na célula unitária foi necessário usar os produtos que listados a seguir, na Tabela 6.

Tabela 6. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula unitária

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores comerciais de 20, 40, 60, 80% de Pt sobre negro de fumo Vulcan XC-72R e negro de Pt	Eletrocatalisadores para oxidação de etanol	Novocell	-
Álcool isopropílico	Solvente utilizado para preparar a tinta catalítica catódica	Synth	P.A.
Etanol	Combustível	Vetec	95% P.A. ACS
Ácido ortofosfórico	Eletrólito	Vetec	85% P.A. ACS
Tecido de carbono	Camada difusora do ânodo	BASF Fuel Cells	-
Tecido de carbono com camada microporosa	Camada difusora do cátodo	Novocell	
Água ultrapura	Solvente utilizado para preparar a tinta catalítica anódica		
Emulsão de Nafion®	Aglutinante do catalisador na preparação dos eletrodos	Ion Power	5% em uma mistura de álcoois alifáticos
Membrana de polibenzimidazol (PBI)	Membrana polimérica utilizada na célula unitária	Danish Power System	-

3.2.3. Procedimentos operacionais

Nessa seção são descritos os procedimentos operacionais para realização das medidas na célula de vidro de três eletrodos e na célula unitária.

a) Célula de Vidro de três eletrodos

O sistema eletroquímico para análise em célula de vidro foi preparado através da pesagem de 4 mg de catalisador e disperso em 1 mL de álcool isopropílico, com o auxílio de um banho de ultrassom por 20 minutos. Dessa solução retirou-se 10 μL , com o auxílio de uma micropipeta automática e depositou-se sobre o eletrodo de trabalho. A cada adição esperava-se secar totalmente o material para realizar a próxima.

As medidas eletroquímicas se iniciaram com a realização de um branco em uma solução de H_3PO_4 1 mol L^{-1} , seguida das análises com uma solução de H_3PO_4 1 mol L^{-1} e 5 mol L^{-1} de etanol. As medidas foram repetidas por até três vezes até a obtenção de curvas repetitivas. Por último foram realizadas medidas cronoamperométricas por um período de uma hora para cada batelada de catalisadores. Esta sequência experimental foi realizada para todos os catalisadores sintetizados com independência do combustível e eletrólito utilizados.

b) Célula unitária

A preparação do eletrodo foi iniciada cortando dois quadrados de 4 cm^2 de camada difusora. Sobre essa camada foram depositados a camada catalítica anódica e catódica utilizando um pincel. Para o ânodo, preparou-se uma tinta a partir da massa necessária de catalisador sintetizado para uma carga fina de metal de 2 mg cm^{-2} , e adicionou posteriormente a quantidade necessária de Nafion[®] em uma proporção de 10% em peso frente a massa total de carbono no catalisador. A partir desse critério e considerando que todos os catalisadores apresentavam uma carga de metal depositado de 20% em relação ao suporte, a massa de catalisador usada para a preparação da tinta foi de 40 mg. Como a solução de Nafion[®] apresentava uma concentração de 5%, a massa utilizada foi de 72 mg. Essa mistura foi homogeneizada com o auxílio de uma espátula após a adição de 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico. Posteriormente a mistura foi colocada em ultrassom por 15 minutos e após este período foi levada para a estufa até secagem completa por 70°C. Após a secagem do material preparado, adicionou-se novamente 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico fazendo com que a tinta preparada apresentasse certa viscosidade. A tinta apresentando certa viscosidade fará com que o catalisador não atravesse os poros da camada difusora, se depositando somente na parte superior. Esse processo foi realizado sobre uma placa de aquecimento ligada a temperatura de 70 °C com o intuito de acelerar a evaporação do solvente. O processo foi repetido em várias bateladas até toda a tinta preparada for depositada na camada difusora.

Para o cátodo, o procedimento de preparação e deposição é bem parecido. A diferença é o catalisador utilizado sempre será Pt/C comercial 20% com carga metálica de 1 mg cm^{-2} , mantendo a proporção de Nafion[®]. Desse modo, a massa de catalisador usada na preparação

da tinta foi de 20 mg e a massa de Nafion® foi de 36 mg para todos os sistemas. Outra diferença em relação ao ânodo é que a camada difusora utilizada possui uma camada protetora microporosa, permitindo assim que o volume de álcool isopropílico utilizado seja maior já que o catalisador terá mais dificuldades para atravessar os poros.

A célula é montada logo após a preparação dos eletrodos. Cortou-se um pedaço de membrana de PBI previamente impregnada com ácido fosfórico 85% em peso, de tamanho 2,5 cm x 2,5 cm, colocando-a entre os eletrodos preparados, formando um “sanduíche”. A célula foi organizada do seguinte modo: colocou-se dois bastões de cobre em dois furos presentes na placa de aço inoxidável com o objetivo de servir de guia para que todos os elementos que compõem a monocélula estejam alinhados. Sobre a placa de aço inoxidável colocou-se o espaçador de grafite, a placa de grafite, o sanduíche formado pelos eletrodos e a membrana de PBI entre eles, a placa de grafite, o espaçador de grafite e finalmente, a placa de aço inoxidável, fechando a célula. A célula foi fechada utilizando 4 parafusos em cada ponta com a ajuda de um torquímetro, sendo aplicado um torque de 3 N m.

Para as análises na célula foi preparada uma solução de combustível etanol: água em uma proporção volumétrica 1:2. A solução de combustível foi impulsionada com ajuda de uma bomba peristáltica até o vaporizador e, seguidamente, introduzida na célula a combustível. As medidas na célula unitária foram realizadas com a ajuda do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N cuja corrente máxima de operação é 2 A. As curvas de polarização foram realizadas no modo de voltametria de varredura linear, sendo repetidas no mínimo três vezes até apresentar curvas reproduzíveis.

3.3. Identificação e quantificação dos produtos de oxidação do etanol

3.3.1. Instalação experimental

O equipamento para realizar a medição dos produtos de eletrooxidação do etanol foi um espectrômetro de massas Espectrômetro de massas Dycor Dymaxion com faixa de 1-100 AMU. Este equipamento consta de um tubo capilar aquecido por onde captura os compostos alvo na fase gasosa. Eles são enviados à câmara de ionização onde é aplicado um campo elétrico com ajuda de um filamento de tungstênio ou rênio, aquecido à incandescência para emissão de elétrons. Os elétrons colidem com a amostra gerando íons positivos, cuja ionização ainda é mais favorecida pela ação de um campo magnético. Essas espécies carregadas positivamente podem ser monitoradas no espectrômetro de massa. É importante que o sistema se encontre bem isolado termicamente e aquecida a 300 °C aproximadamente para evitar condensação de espécies.

3.3.2. Produtos utilizados

Para a análise de espectrometria de massa foram utilizados os reagentes padrão listados na . Todos eles se referem

Produto	Função	Origem	Pureza
Etanol		Vetec	95% P.A. ACS
Ácido acético glacial	Padrões	Vetec	100% P.A.
Acetadeído		Sigma-Aldrich	≥99,5%
Acetato de etila		Vetec	99,5 P.A. ACS

Tabela 7. Produtos usados na preparação das soluções padrões

3.4.3. Procedimento operacional

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas na saída da célula unitária. Para isto, foi realizada uma adaptação na forma de conexão em T que permitia a amostragem do vapor exaustão de saída da célula. Para poder monitorar os produtos de oxidação do etanol foram rastreadas as massas que se apresentam na Tabela 8.

Tabela 8. Massas monitoradas para seguir os produtos de oxidação do etanol

m/z	Composto alvo	Origem da m/z
22	CO ₂	Ionização dupla do CO ₂ (CO ₂ ²⁺)
28	CO ₂	Fragmentação do CO ₂ e ionização do CO sobranete (CO ⁺)
29	Acetaldeído	Fragmentação da molécula e ionização do fragmento CHO ⁺
31	Etanol	Fragmentação da molécula e ionização do fragmento CH ₃ O ⁺
44	CO ₂	Ionização simples do CO ₂ (CO ₂ ⁺)
60	Ácido acético	Ionização simples da molécula de ácido acético (CH ₃ COOH ⁺)
88	Acetato de etila	Ionização simples da molécula de ácido acético (CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ ⁺)

Para realizar as medidas, foram consideradas as massas que produzem o máximo de intensidade de cada composto, de acordo com a metodologia sugerida por Wang *et al.*,⁴⁶. Contudo, algumas dessas massas possuem contribuições de várias moléculas, de forma que devem ser considerados os seguintes aspectos:

- Acetaldeído: fragmento considerado: $m/z = 29$. Este fragmento se corresponde com o máximo. No entanto, recebe influência do etanol. O valor desta será quantificado a seguir.
- Ácido acético: fragmento considerado: $m/z = 60$. Este fragmento não se corresponde com o principal, cuja massa é 43. Contudo, com base na calibração do equipamento injetando ácido acético, existe uma relação entre massas de 1,11.
- Acetato de etila: fragmento considerado: $m/z = 61$. O fragmento principal se corresponde com a massa 43. Da calibração, extrai-se um fator de correção de 8,31.
- CO_2 : fragmento considerado: $m/z = 22$, que se corresponde com o máximo. O fragmento principal se corresponde com a massa 44. Da calibração, extraiu-se um fator de correção de 128,5.

Por outro lado, é importante ressaltar que o etanol impacta de forma direta na massa 29. De acordo com as curvas de calibração, a contribuição da massa (principal) 31 do etanol na massa 29 é 0,181. Desta forma, a contribuição correspondente ao consumo de etanol, quantificado pela queda na massa 31 pode ser corrigida na massas 29. A contribuição de cada composto será feita a partir das porcentagens relativas em função das intensidades dos sinais máximos de cada composto (acetaldeído, 29; acetato de etila, 43; ácido acético, 43 e; CO_2 , 44).

3.4. Técnicas analíticas

3.4.1. Técnicas analíticas para caracterização dos eletrocatalisadores

a) Análises termogravimétricas

Com o objetivo de avaliar, dentre outras características, a estabilidade térmica de um determinado material foram feitas análises termogravimétricas (ATG). Essa análise é realizada em atmosfera controlada, verificando a massa da amostra a partir de medidas de temperatura programadas, podendo ser realizada de duas maneiras:

- Em rampa, onde a amostra é aquecida progressivamente em uma atmosfera inerte ou reativa já com a temperatura inicial e final prefixada.
- Em degrau, onde a amostra é mantida em condições isotérmicas (temperatura constante) durante certo intervalo de tempo.

Nos dois casos, a ATG irá mostrar as variações que a massa do material experimenta. No caso deste trabalho, as medidas realizadas foram em rampa uma vez que este tipo de análise permite avaliar a estabilidade térmica do material com maior eficácia. A variação na massa do material analisado pode estar associada tanto a processos físicos, como a evaporação, ou a

processos químicos provenientes de uma reação química. De qualquer maneira, também será possível observar a partir desta análise, a temperatura que o processo inicia.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG60 da Shimadzu Corporation (Japão), sendo utilizadas um porta-amostras de alumina. A análise foi realizada em atmosfera de ar partindo da temperatura de 25 °C até 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

b) Difração de Raios-X

Foram feitas análises de Difração de raios-X (DRX). A partir desta técnica é possível obter informações a respeito de:⁴⁷

- Grau de cristalinidade de uma amostra.
- Orientação dos cristais, sempre que a amostra seja cristalina.
- Fases presentes na amostra.
- Tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra.

O equipamento utilizado para obter os difratogramas desejados foi um difratômetro D8 Focus da Bruker (Japão). Foram feitas varreduras sendo realizadas varreduras entre ângulos 2θ de 10° a 90°, passos de 0,02° a uma velocidade de 0,2° min⁻¹. A radiação incidente correspondeu à transição K_α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

c) Microscopia eletrônica de transmissão

A formação da imagem em um microscópio eletrônico de transmissão baseia-se na interação de um feixe de elétrons de alta voltagem (10 – 120 kV) com um espécime cortado em espessuras nanométricas (cortes ultrafinos). Ao atingir a amostra, o feixe é capaz de atravessar o material, sendo os elétrons transmitidos e projetados em uma tela fosforescente ou dispositivo de aquisição de imagem (câmera de alta resolução).

A interação desse feixe de elétrons com o material ocasiona a emissão de raios-X característicos que fornecem informações sobre a composição química elementar da amostra. Possui, ainda, um suporte para tomografia eletrônica 3D, o qual é capaz de obter volumes de imagens em torno de seu eixo Y, permitindo a reconstrução.

Os elétrons saem da amostra pela superfície com inferior uma distribuição de intensidade e direção principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo espaciais dos átomos na amostra, A partir dessa técnica é possível obter as seguintes informações:

- morfologia de estruturas cristalinas;
- micro-texturas;
- observação de defeitos cristalinos não possíveis ser observados por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura, como defeitos de empilhamento.

- Pode ser aplicado ainda na análise de precipitados de dimensões nanométricas, dispersos sobre uma matriz.

3.4.1. Técnicas analíticas para caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

As técnicas analíticas que foram utilizadas neste trabalho foram a voltametria cíclica e cronoamperometria para os estudos realizados na célula de vidro de três eletrodos e a voltametria de varredura linear e medidas cronopotenciométricas para os estudos realizados na célula unitária. O equipamento utilizado para realizar todas as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB III (Metrohm Autolab BV, Holanda).

a) Voltametria Cíclica e Voltametria de Varredura Linear

A voltametria cíclica e de varredura linear estão descritas no mesmo capítulo pois seus fundamentos apresentam similaridade. São técnicas potenciodinâmicas em que o potencial do eletrodo de trabalho irá variar de forma linear em relação ao eletrodo de referência, variando de um potencial inicial E_0 até um potencial final E_f . O Gráfico apresenta o perfil esperado para essas curvas.

Medidas de voltametria de varredura linear podem ser realizadas em qualquer sentido, tanto para potenciais maiores, chamados de anódicos, quando menores, chamadas de catódicos. Já na voltametria cíclica, as varreduras são feitas ciclicamente em ambos os sentidos. Durante o processo monitora-se a corrente elétrica frente a um contra-eletrodo que tem como função fechar o circuito elétrico. O resultado é um voltamograma (corrente *versus* potencial) tal como apresentado na Gráfico .

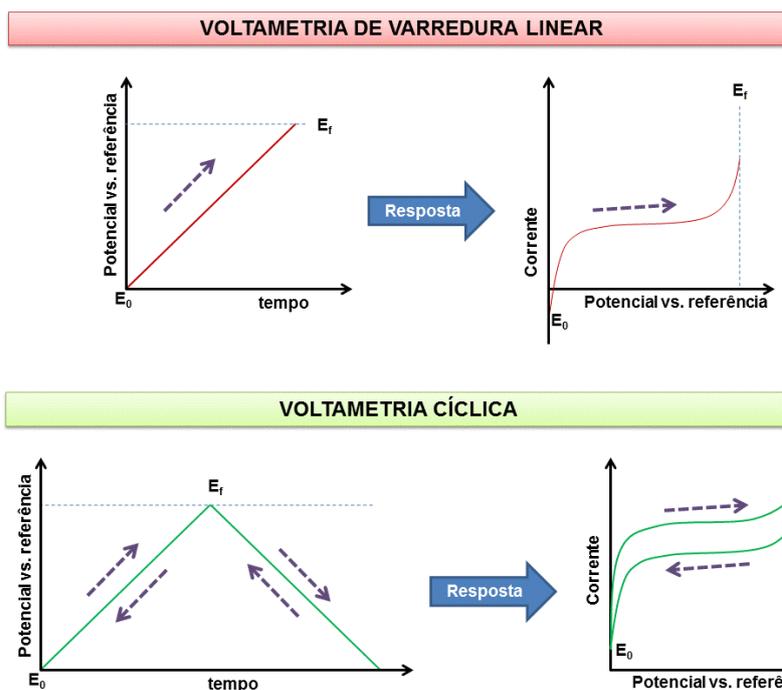


Gráfico 7. Curva potencial-tempo de uma voltametria de varredura linear e cíclica e de voltamograma obtido após aplicação de um perfil de potencial de varredura linear e voltametria cíclica.¹

A velocidade de varredura é a variação do potencial em função do tempo e é uma variável fundamental em análises eletroquímicas. Processos de oxidação/redução são detectados pelo aumento da corrente ou aparição de picos nos voltamogramas. Essa corrente pode ser relacionada a velocidade das reações eletroquímicas e a aparição de limitações no transporte de matéria através do surgimento de correntes limites.

Também é possível realizar esse tipo de medida de forma alternativa através da inversão das variáveis, ou seja, controlar a variação da corrente e monitorar o potencial frente ao eletrodo de referência. Nesse caso, a corrente é variada de maneira controlada seguindo um perfil similar ao apresentado na Gráfico . Esse tipo de medida é utilizado para elucidar mecanismos adsorptivos.⁴⁸

b) Cronoamperometria

A cronoamperometria é fundamentada no monitoramento da corrente elétrica em função do tempo a partir da aplicação de um potencial. Esta técnica é corriqueiramente utilizada para determinar os coeficientes de difusão de espécies eletroativas no meio reacional até a superfície do eletrodo através do seguimento da evolução temporal da corrente.⁴⁹ Já na eletrocatalise, esta técnica é utilizada para avaliar a estabilidade do material com o tempo, sendo possível analisar a queda da atividade do material e o envenenamento dos catalisadores com o tempo.⁵⁰ Ressalta-

se que uma vez aplicado o potencial, este permanecerá constante ao longo de toda a corrida. A **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** mostra uma representação esquemática de medidas cronoamperométricas.

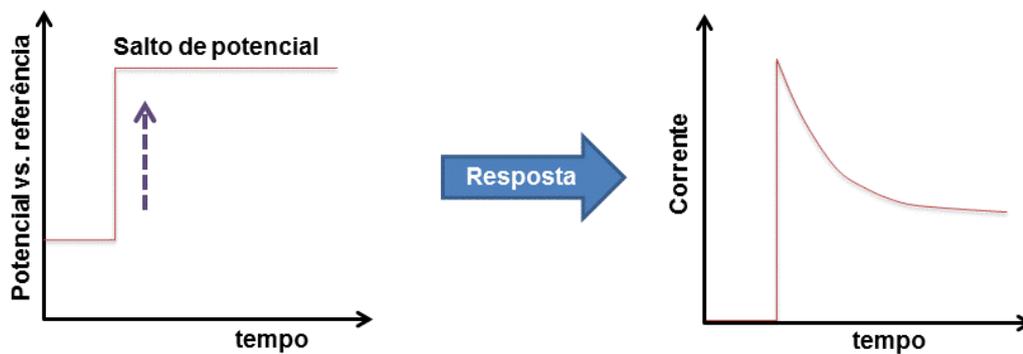


Gráfico 8. Curva potencial-tempo e corrente-tempo de um processo cronoamperométrico.¹

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Para a caracterização dos catalisadores comerciais, foram realizadas a termogravimetria e, assim identificar a carga de platina suportada em carbono ativado. Para maiores entendimentos deste processo, podemos ter como referência a massa inicial, em mg, colocado na “panelinha”, que está representada no topo da barra de cada um dos gráficos de 20, 40, 60 e 80 de carga de platina suportada em carbono ativado. Quando a temperatura ultrapassa de 550°C, existe uma perda de carbono de suporte pela combustão à altas temperaturas e a massa final corrobora a deposição da carga metálica de Pt sobre o suporte de negro de fumo, para cada um dos catalisadores. O Gráfico 9 apresenta as análises termogravimétricas dos diferentes catalisadores.

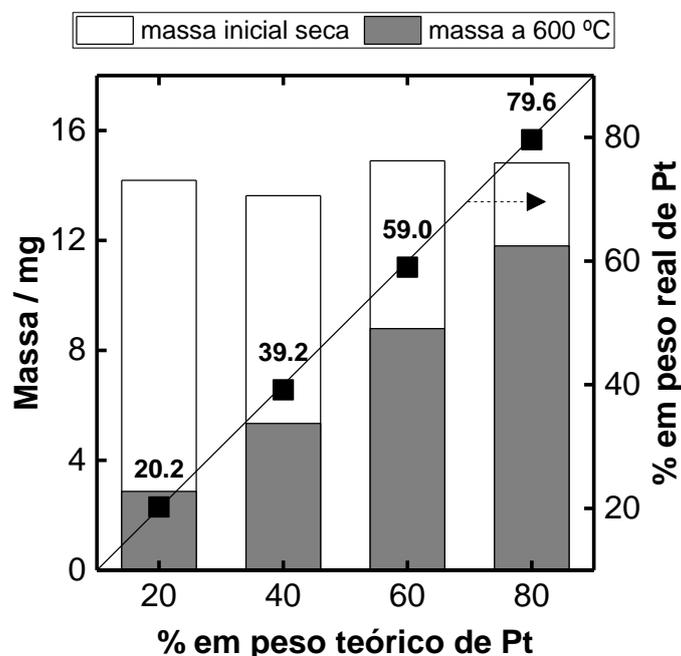


Gráfico 9. Resultados da análise termogravimétrica dos catalisadores comerciais em função da carga metálica de platina

Os resultados correspondentes às análises de raios-X dos diferentes catalisadores comerciais são apresentados no Gráfico 10. Como pode ser observado, todos os materiais apresentaram os picos correspondentes às difrações das facetas cristalinas típicas do arranjo cúbico centrado na face (fcc) da Pt: 39,9° (111); 46,2° (200); 67,6° (220); 81,3° (311); e 85,7° (222). A apresenta os valores médios do tamanho dos cristalitos estimados a partir da aplicação da equação de Scherrer. Como já era esperado, o aumento da carga metálica leva consigo um aumento do tamanho médio do cristalito. Este fenômeno é devido à menor superfície disponível

de suporte de carvão para dispersar os nanocristais metálicos, o que é evidenciado com o notável aumento que apresenta o material de negro de Pt.

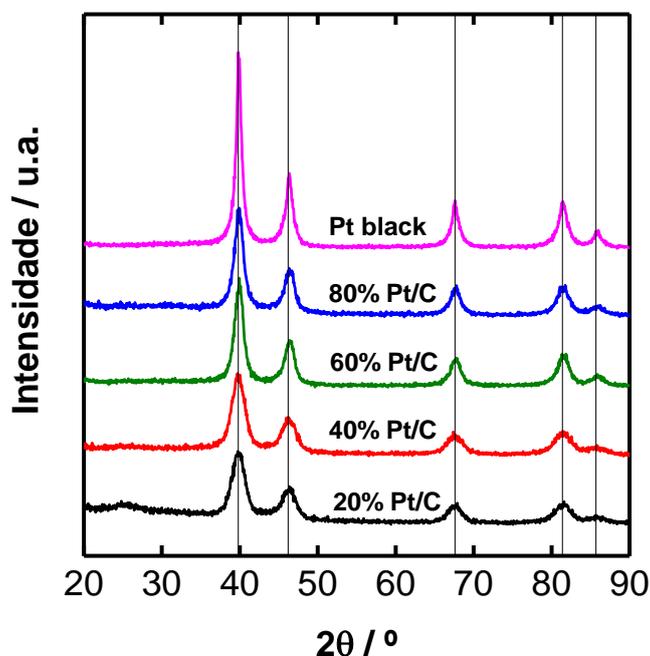


Gráfico 10. Difratogramas dos diferentes catalisadores comerciais

Carga metálica de Pt em % em peso	Diâmetro médio do cristalito / nm	Tamanho médio das partículas / nm
20	3,1	4,0
40	3,9	4,4
60	4,6	5,1
80	5,8	7,5
100	8,4	<i>Não avaliado</i>

Tabela 9. Tamanho médio dos cristalitos e das partículas (dados oriundos das imagens de MET) dos materiais comerciais de Pt/C

A figura 5 apresenta as correspondentes imagens de MET dos diferentes catalisadores, bem como o gráfico 17 apresenta as correspondentes distribuições dos materiais, com exceção do negro de Pt pela impossibilidade de discernir entre as nanopartículas. Como esperado,

conforme aumenta a porcentagem metálica depositada sobre o carbono, há um incremento no tamanho do tamanho das partículas além de uma distribuição mais heterogênea destas. A cada vez maior carga metálica, combinado com a menor área superficial do suporte disponível, conduz às tendências observadas. A recolhe também os valores correspondentes ao tamanho médio das nanopartículas.

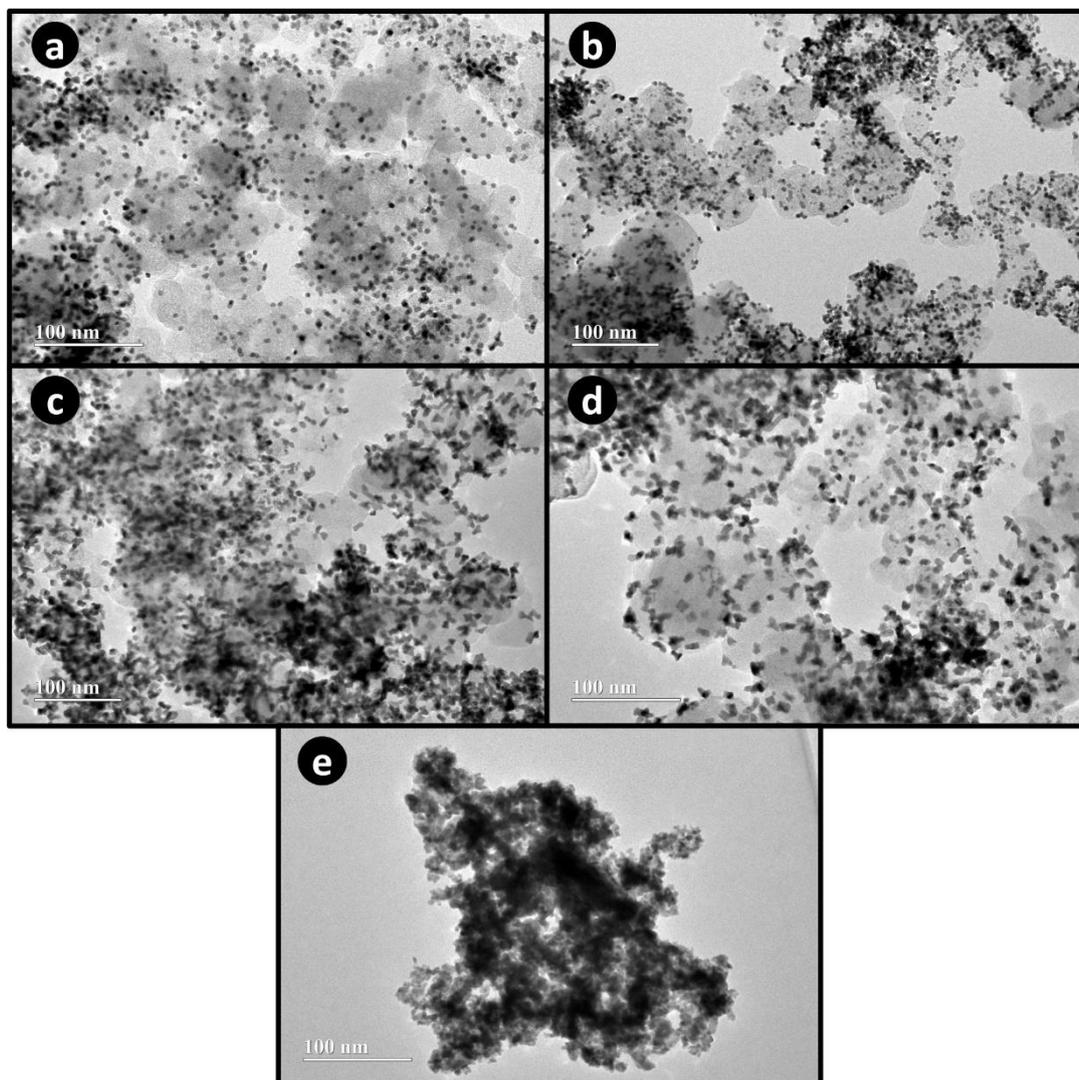


Figura 5. Imagens de MET dos catalisadores: a) 20% Pt/C, b) 40% Pt/C, c) 60% Pt/C, d) 80% Pt/C, e e) negro de Pt

4.2. Desempenho eletroquímicos dos eletrocatalisadores

4.2.1. Ensaio na célula de vidro de três eletrodos

O Gráfico 11 apresenta os correspondentes voltamogramas dos catalisadores comerciais utilizados no presente estudo. Como pode ser observado, existem várias regiões nos voltamogramas associadas a diferentes processos eletroquímicos em função do potencial. Na varredura anódica (sentido positivo, correntes positivas), a região entre -0,2 e 0,15 V (vs.

Ag/AgCl, os potenciais deste apartado sempre se referirão a este eletrodo de referência) corresponde ao processo de dessorção de hidrogênio, com uma sequência de picos associada a cada uma das facetas da platina (111), (110) e (100) respectivamente. Em seguida, para os potenciais acima de 0,55 V aparece um incremento na corrente associado à formação do (hidr)óxido de platina. Já na varredura catódica (sentido negativo, correntes negativas), observa-se um pico acentuado associado à redução dos óxidos de Pt formados na superfície, em valores próximos a 0,5 V, e, finalmente, na região de potenciais entre 0,25 e -0,2 V se produz a adsorção do hidrogênio sobre as diferentes facetas cristalinas expostas.⁵¹ Um aspecto importante a destacar é um leve deslocamento para potenciais maiores (menores sobrepotenciais para o processo de redução das espécies oxigenadas na superfície da Pt). Tal comportamento já foi observado por Taylor et al.⁵²

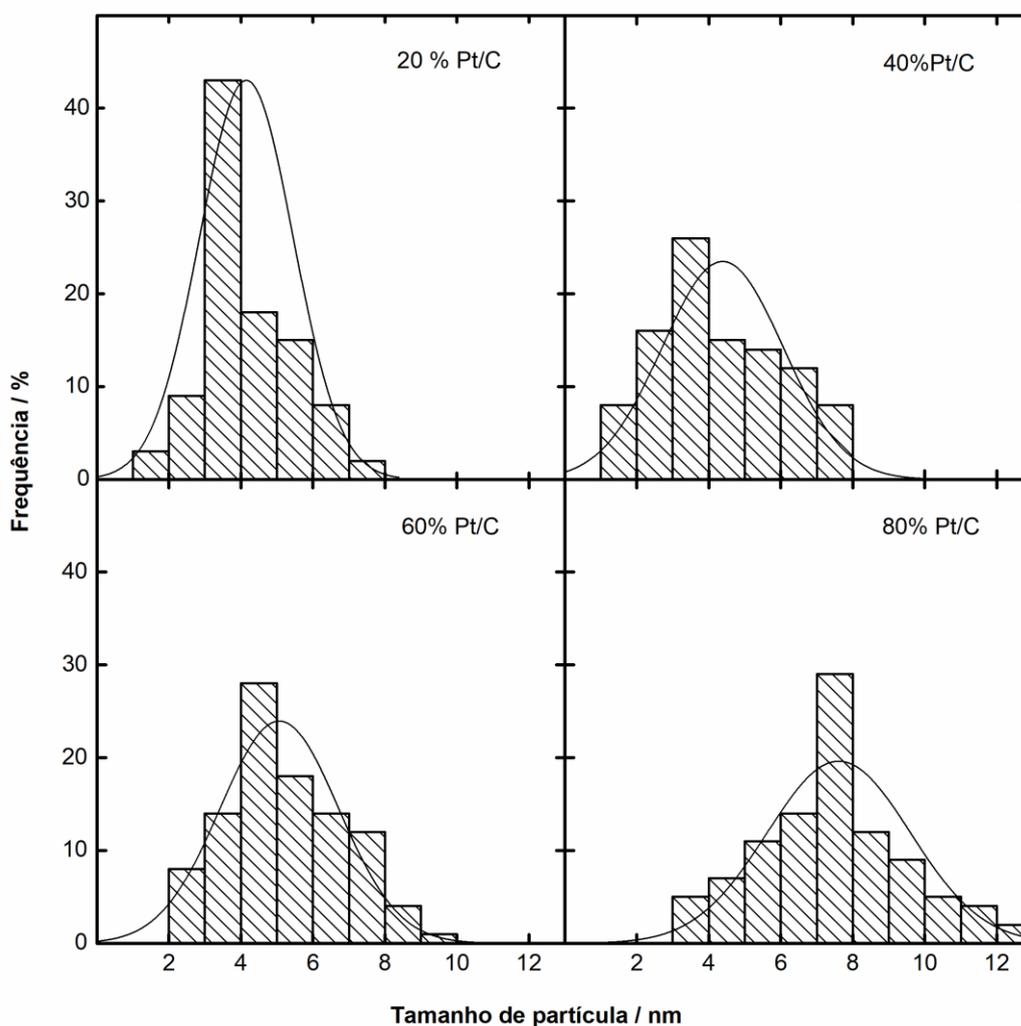


Gráfico 11. Distribuição de tamanho de partícula dos diferentes catalisadores

A partir dos voltamogramas do Gráfico 12 é possível estimar a área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) dos diferentes catalisadores. Para seu cálculo, utiliza-se a

equação 6, onde A é a área abaixo da curva da região de desorção de hidrogênio após subtrair a contribuição da dupla camada, u é a velocidade de varredura e C_{Pt} é a carga específica associada à platina, com um valor de $2,1 \text{ C m}^{-2}_{Pt}$. Após normalização com relação à massa de platina (m_{Pt}), é possível estimar a ASEA, cujos valores são apresentados na . Como esperado, existe uma queda na ASEA conforme se aumenta a carga metálica de platina, devido à menor dispersão do catalisador sobre o suporte de carbono.

$$ASEA(\text{m}^2\text{g}^{-1} \text{ de Pt}) = \frac{A(V \cdot A)}{u(V \cdot \text{s}^{-1})C_{Pt}(\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \text{ de Pt})m_{Pt}(\text{g de Pt})} \quad (6)$$

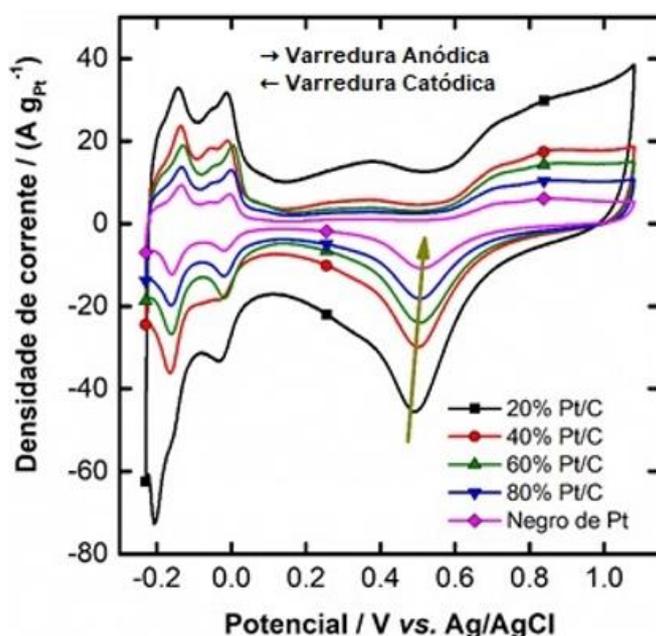


Gráfico 12. Voltamogramas dos diferentes catalisadores comerciais em H_3PO_4 1 mol L^{-1}

Carga metálica de Pt em peso(mg)	ASEA / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ de Pt
20	41,6
40	31,0
60	27,6
80	19,6
Negro de Pt	12,6

Tabela 10. ASEA dos diferentes catalisadores comerciais

O Gráfico 13 apresenta as varreduras para potenciais mais positivos da eletroxidação de etanol em termos mássicos e normalizados em função da ASEA. Como pode ser observado, o catalisador 20% Pt/C aparece como o mais ativo em termos mássicos, o que se deve ao menor tamanho de partícula deste material, pelo que expõe uma maior área comparado aos outros catalisadores. Estes seguem a sequência de menor atividade quanto maior seja a porcentagem de Pt na formulação catalítica. Já em termos da atividade normalizada com relação à ASEA (Graf. 13b), é possível observar um incremento até uma carga metálica de 60% Pt/C, enquanto os materiais de 80% Pt/C e negro de Pt apresentam uma redução desta, o que se reflete em uma queda do máximo de corrente. Outra característica interessante são os valores do potencial de partida (potencial *onset*), cujo valor se incrementa conforme aumenta a porcentagem de Pt no catalisador, especialmente na transição de 20 para 40% Pt/C. Este comportamento pode ser entendido em função da crescente oxofilicidade das nanopartículas de Pt, permitindo a formação das espécies oxigenadas necessárias para iniciar a oxidação do etanol a menores potenciais.^{53,54} Já no caso dos máximos de densidade de corrente, a máxima atividade se alcança para o material 60% Pt/C, com um tamanho de partícula intermediário em comparação com os outros materiais. No caso de porcentagens inferiores de Pt, a maior oxofilicidade das nanopartícula, que, a princípio, seria benéfica, pode limitar o desempenho devido à competição entre a adsorção dissociativa do etanol e seus intermediários (especialmente o acetaldeído) e o envenenamento da superfície pelas espécies oxigenadas que se formam conforme aumenta o potencial, além de uma adsorção mais intensa dos intermediários formados.^{55,56} Em comparação ao catalisador 60% Pt/C, a menor oxofilicidade dos materiais de 80% Pt/C e negro de Pt diminui a oferta de espécies oxigenadas necessárias para promover a oxidação do etanol. Isto, em combinação com a menor ASEA, pode levar à desativação a potenciais menores dos materiais 80% Pt/C e negro de Pt.⁵⁷ O Gráfico apresenta as varreduras para potenciais negativos, com tendências similares às apresentadas nas varreduras anódicas, enquanto o Gráfico 15 apresenta os resultados cronoamperométricos que confirmam a boa predisposição do material 60% Pt/C para a eletro-oxidação de etanol.

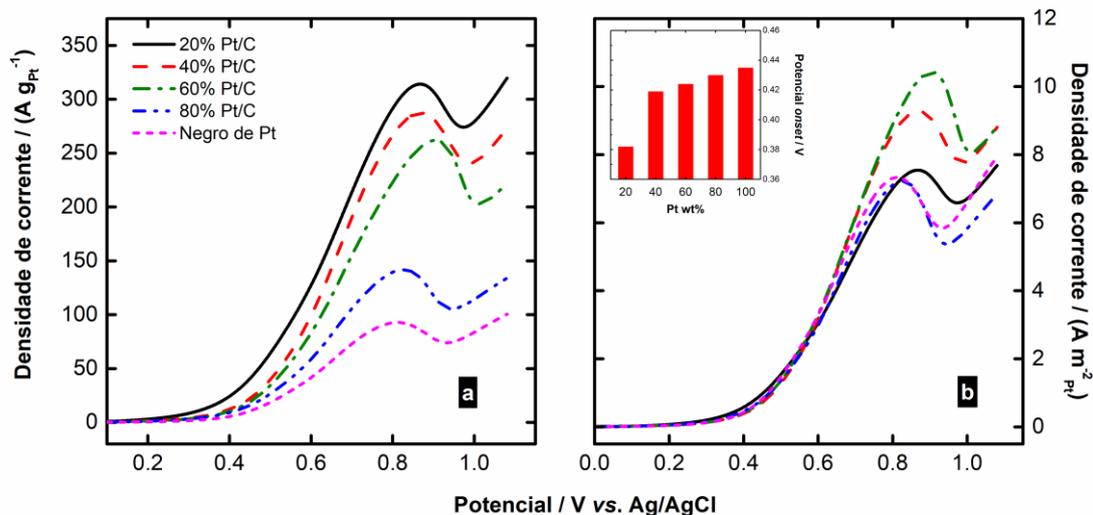


Gráfico 13. Curvas de eletro-oxidação de etanol para os diferentes catalisadores em 1 mol L⁻¹ H₃PO₄ e 5 mol L⁻¹ etanol (varredura anódica): a) normalizado pela ASEA, b) normalizado pela massa de Pt

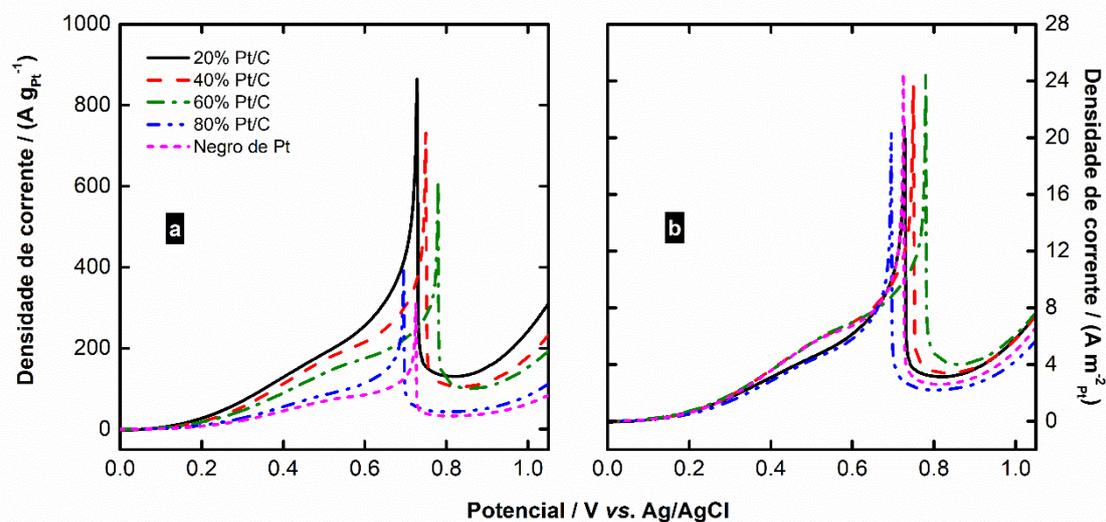


Gráfico 14. Curvas de eletro-oxidação de etanol para os diferentes catalisadores em 1 mol L⁻¹ H₃PO₄ e 5 mol L⁻¹ etanol (varredura catódica): a) normalizado pela ASEA, b) normalizado pela massa de Pt

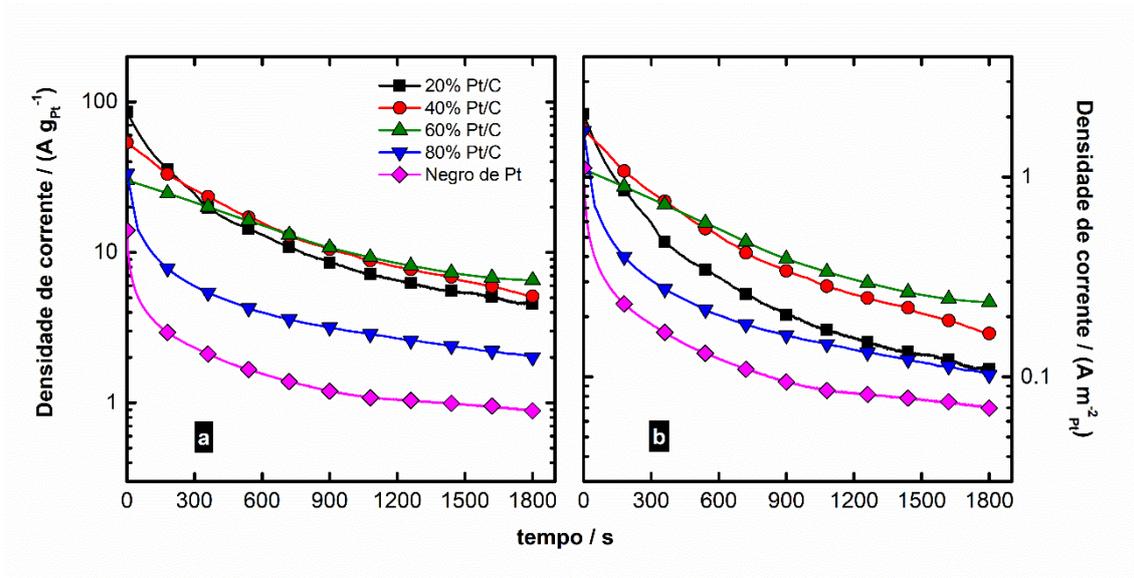


Gráfico 15. Cronoamperometrias para eletro-oxidação de etanol para os diferentes catalisadores em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ e 5 mol L^{-1} etanol ($0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$): a) normalizado pela ASEA, b) normalizado pela massa de Pt

4.2.2. Ensaio na célula unitária

Os resultados correspondentes ao reformador eletroquímico de etanol de alta temperatura são apresentados no Gráfico 16. Como pode ser observado, a sequência de performance segue a ordem negro de Pt << 80% Pt/C < 20% Pt/C < 40% Pt/C < 60% Pt/C. É importante destacar que dado que todos os catalisadores possuem a mesma quantidade de Pt, caberia esperar um comportamento similar ao apresentado no Gráf. 13a. Entretanto, o desempenho de um eletrodo de difusão é mais complexo que o correspondente da célula de vidro de três eletrodos, já que outros fenômenos, especialmente a transferência de massa, podem ter um papel fundamental. Nesta linha, uma possível explicação para os diferentes comportamentos observados pode ser considerada a partir das limitações mais intensas para a transferência de massa neste sistema comparado a célula unitária. Neste sentido, uma estimativa da espessura das camadas catalíticas, feita com ajuda de um paquímetro, é apresentada na .

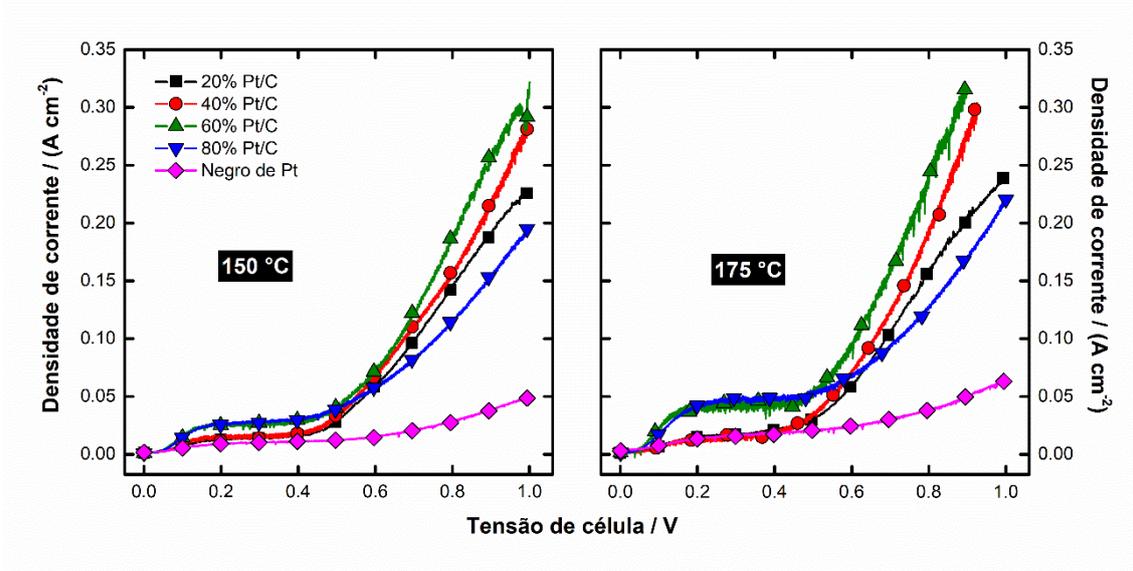


Gráfico 16. Curvas de densidade de corrente vs. tensão da célula para os diferentes eletrocatalisadores no reformador eletroquímico com PBI impregnado com H_3PO_4

Pt wt. %	Espessura / μm
20	410
40	282
60	126
80	52
100	5

Tabela 11. Espessuras estimadas das camadas catalíticas

Como pode ser observado, existe um notável decréscimo na espessura da camada difusora ao aumentar a porcentagem de Pt na formulação do catalisador, o que permite um transporte de massa mais eficiente. Isto poderia ajudar a explicar o melhor desempenho do material 60% Pt/C comparado aos materiais com uma porcentagem inferior de Pt, além da performance similar do material 80% Pt/C comparado aos materiais 20 e 40% Pt/C. Finalmente, o negro de Pt apresenta o desempenho mais baixo devido à reduzida área eletroquimicamente ativa. Além disto, do ponto de vista prático, a preparação de eletrodos com negro de Pt, pelas próprias características do material, é desafiadora devido à quantidade muito pequena de material para depositar sobre a camada difusora, o que impede a obtenção de uma camada catalítica uniforme.

4.2.3. Identificação e quantificação dos produtos de eletroxidação

O Gráfico 17 apresenta a seletividade dos produtos de eletro-oxidação do etanol. Como pode ser observado, porcentagens de CO₂ na faixa de 20 a 40% são quantificadas a 150 °C, incrementando-se até 30-50% a 175 °C. Isto reflete o efeito promotor que a temperatura exerce sobre a ruptura da ligação C-C do etanol.^{52,58} Ademais, existe uma tendência geral à redução na porcentagem de CO₂ e um leve aumento do ácido acético conforme aumenta a tensão da célula. A voltagens maiores, mais espécies oxidadas são formadas na superfície da Pt, o que justifica o incremento na porcentagem de ácido acético. Além disto, embora a formação de CO₂ requer de espécies oxigenadas para oxidar as espécies (CH_x)_{ads} e CO_{ads} formados após a clivagem da ligação C-C (nas voltagens de célula inferiores, onde se observa a maior porcentagem de CO₂, o baixo recobrimento da Pt por espécies oxigenadas é o suficiente para permitir a oxidação das espécies (CH_x)_{ads} e CO_{ads} a CO₂),⁵⁹ um recobrimento excessivo pode reduzir a disponibilidade de centros ativos de Pt adjacentes necessários para a adsorção dissociativa do etanol. Isto favorece a desidrogenação do etanol para formar acetaldeído e, em menor medida, a formação de ácido acético da oxidação da espécie CH₃CO_{ads} com ajuda das espécies -OH_{ads} anexas.⁵⁸⁻⁶⁵ Com relação à influência da porcentagem de Pt no catalisador, pode ser observado que, em termos gerais, a máxima porcentagem é detectada para um valor de 60% Pt/C. A maior oxofilicidade dos materiais de 20 e 40% Pt/C pode ser responsável pelos menores porcentagens de CO₂ comparado ao material 60% Pt/C, onde o menor recobrimento por espécies oxigenadas desfavorece a oxidação completa do etanol até CO₂ em favor de espécies C₂, principalmente acetaldeído. Esta tendência não é seguida para os materiais 80% Pt/C e negro de Pt. Uma possível explanação reside no chamado mecanismo de dessorção-readsorção-reação descrito por Rao *et al.*⁵⁸ e Sun *et al.*⁶³ (descrito com mais detalhe por Seidel *et al.*):⁶⁶ a operação com camadas catalíticas mais grossas favorece a readsorção dos intermediários formados na eletro-oxidação do etanol que podem ser então oxidados a CO₂. Nas camadas catalíticas mais final, este mecanismo se encontra desfavorecido, contrabalanceando o efeito positivo da menor oxofilicidade da superfície da Pt. Além disto, uma redução excessiva deste parâmetro pode ser prejudicial, já que estas espécies são necessárias para a oxidação completa do etanol.

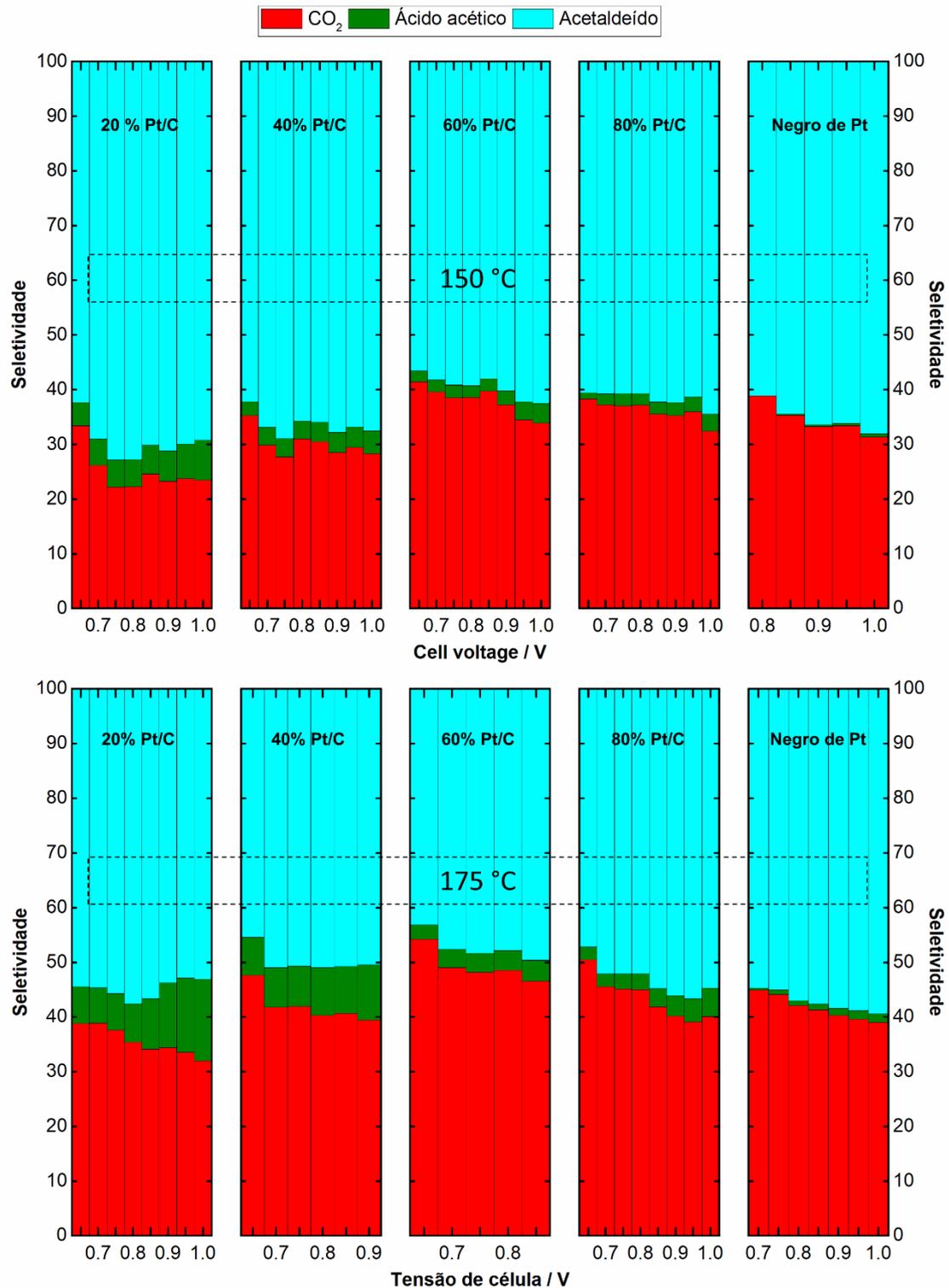


Gráfico 17. Distribuição dos produtos em função da carga de metal no catalisador e da temperatura utilizada no reformador eletroquímico

A partir da combinação dos dados obtidos para a distribuição de produtos, a Figura 6 apresenta uma representação esquemática de todas as tendências apresentadas. Na procura

pela maximização na porcentagem de dióxido de carbono e, portanto, a maior eficiência faradaica, é interessante a operação com cargas metálicas intermediárias (60% Pt/C) que, pela combinação de uma oxofilicidade não excessiva junto com uma camada catalítica suficientemente grossa para ainda permitir que ocorra o mecanismo de dessorção/readsorção/reacção, favorece a conversão completa do etanol a CO₂. No caso da tensão da célula, é recomendável a operação em voltagens intermediárias onde, além de ter certa performance do reformador para produzir hidrogênio, evite-se o recobrimento massivo da superfície da Pt por espécies oxidadas, o que limita a clivagem da ligação C-C. Finalmente, a temperatura possui um efeito promotor devido à maior energia disponível para a quebra da ligação C-C.

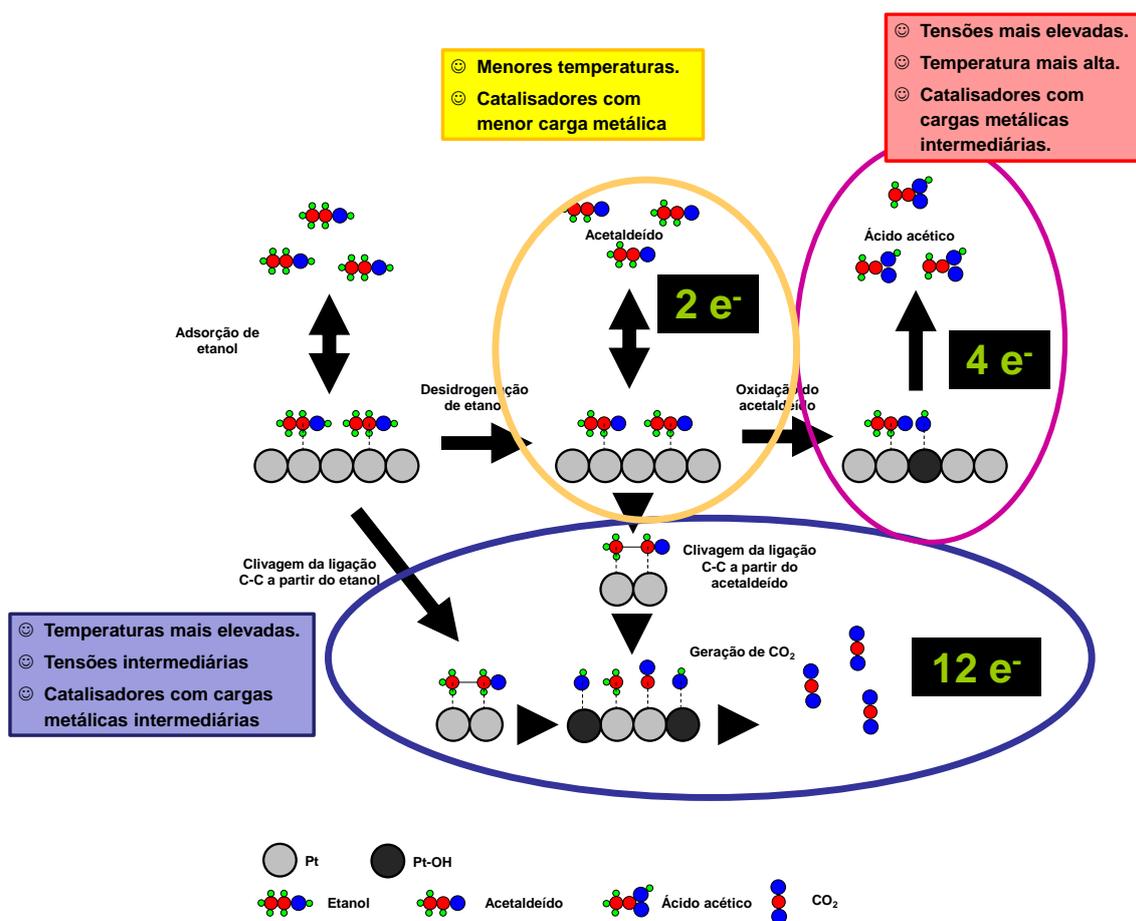


Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de eletro-oxidação do etanol no reformador de alta temperatura

O Gráfico 18 apresenta uma comparação de desempenhos de cada catalisador a diferentes temperaturas em termos de demanda de energia, produção de H₂ e a razão entre o H₂ produzido e o etanol consumido (parâmetro diretamente relacionado à distribuição de produtos como resultado do número de elétrons envolvidos na eletro-oxidação do etanol). Quanto maior for este parâmetro, mais eficiente é o reformador eletroquímico.

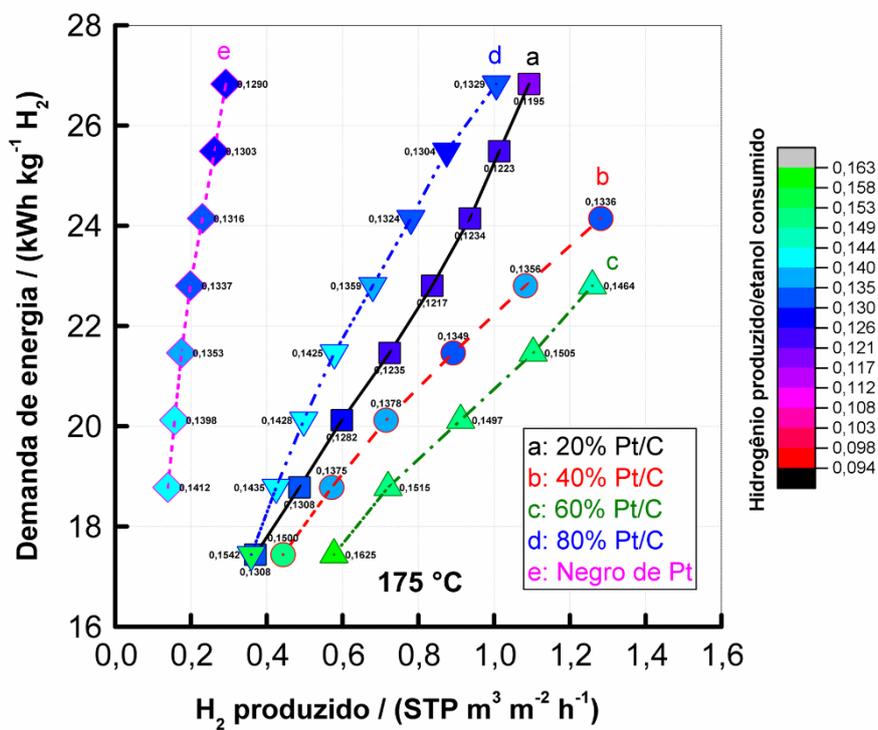
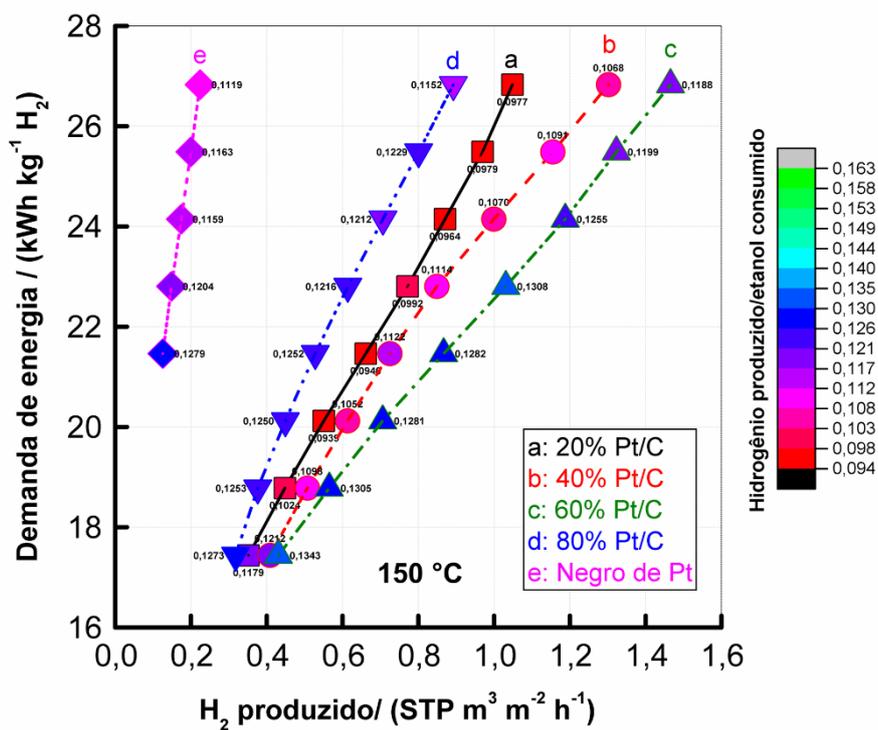


Gráfico 18. Demanda de energia, produção de hidrogênio e razão H₂ gerado/etanol consumido (base mássica) para as diferentes porcentagens de Pt na formulação do catalisador no reformador eletroquímico

Como pode ser observado, a condição mais favorável de todas corresponde com a porcentagem 60% Pt/C, produzindo a maior quantidade de H₂ para uma determinada demanda energética com a maior eficiência (máxima produção de H₂ por etanol consumido), como resultado da maior capacidade de quebra da ligação C-C. Podemos afirmar que o incremento da temperatura melhora levemente a produção de hidrogênio, assim como a eficiência para produção deste devido à mais alta performance e maiores porcentagens de CO₂. Ademais, a operação às voltagens menores (0,65 e 0,7 V) permite a operação nas condições mais eficientes para produção de H₂, embora o fluxo deste seja menor. Em termos práticos, isto suporia a necessidade de uma maior área de eletrodo para uma determinada produção. Este fato incrementaria os custos de capital de investimento em troca de menor consumo de energia, o que desenha uma condição em que deve ser realizado um estudo econômico que defina as melhores condições de projeto e de operação. São, portanto, necessárias análises técnico-econômicas que considerem o consumo de energia e combustível, a área do eletrodo, assim como os serviços auxiliares (estrutura elétrica, bombas, trocadores, etc.).

Uma breve discussão comparativa com outros estudos que incluam a análise da distribuição dos produtos in células a combustível de etanol direto e reformadores eletroquímicos revela porcentagens similares de CO₂ (20 a 55%) para células de etanol direto sob condições de operação semelhantes (Pt/C, temperaturas, concentrações de etanol e voltagens/correntes de célula).^{35,36,46} A temperaturas inferiores (< 100 °C, faixa típica de operação dos materiais perfluorosulfonados), os estudos baseados no uso de Pt/C para células de etanol direta,^{58-60,63,67-69} ou como reformadores eletroquímicos,^{64,65} conseguem mostrar porcentagens de CO₂ acima de 80%. Entretanto, estas elevadas seletividades apenas se alcançam para sistemas que operam com concentrações abaixo de 1 mol L⁻¹ de etanol. A operação com estas concentrações mais limitadas reduz a capacidade de produção de hidrogênio para um determinado volume de combustível comparado ao uso de soluções mais concentradas como é o caso do reformador eletroquímico apresentado neste trabalho. Isto também leva consigo a necessidade de uma reposição de combustível menos frequente, um fator interessante para a operação com estes sistemas por períodos mais longos. Finalmente, comparado com o uso de materiais binários PtRu ou PtSn, estes apresentam melhores desempenhos em termos de corrente.⁷⁰ No entanto, a completa oxidação do etanol para formar CO₂ ocorre em menor grau, o que reduz a eficiência da produção de H₂. Isto, em combinação com o uso de solução de etanol mais diluídas reduz o potencial para produção de H₂ para um determinado volume de solução de combustível.

5. Conclusões

No estudo da influência da carga metálica em catalisadores comerciais para o eletrolisador de etanol baseado em PBI impregnado com ácido fosfórico, resulta de forma evidente a influência da carga metálica de Pt no desempenho eletroquímico do sistema eletroquímico. Apresenta-se um ótimo para uma carga metálica de 60% em peso Pt/C, em que é combinado uma melhora nas propriedades ao transporte de massa com uma boa dispersão do catalisador, sem que exista um envenenamento tão severo pela tendência à formação de espécies Pt-OH_{ads} observada nos materiais com menor tamanho de partícula (e, portanto, menor carga metálica). Igualmente, esta porcentagem se apresenta como a de maior seletividade na formação de CO₂ associado a um possível favorecimento do fenômeno de oxidação parcial-readsorção-oxidação completa das espécies formadas durante a eletroxidação do etanol. Esta tendência independe da tensão aplicada e da temperatura do sistema que estavam entre 150-175°C.

6. Perspectivas futuras

As perspectivas futuras deste trabalho, possui o interesse em realizar estudos focados na estabilidade do sistema para períodos prolongados de operação, com a utilização de catalisadores baixa carga de platina como base de um sistema de reforma eletroquímica. Assim estudando a evolução da corrente produzida ao longo do tempo, bem como a distribuição dos produtos, majoritariamente na formação de CO_2 , produzidos em células à combustível em altas temperaturas.

Também pode ser de interesse explorar estruturas do tipo casca-núcleo, com foco na modificação do núcleo com metais alternativos como o Ru, Sn, Fe, Ni, Co, Rh que possam alterar as propriedades eletrônicas da casca de Pt, observando-se o impacto sobre a produção de hidrogênio e a seletividade dos produtos. Com isto, é possível reduzir a carga de Pt a ser colocado no catalisador, possibilitando-se assim a redução de custos do sistema.

Finalmente, é de importância estudar a estabilidade do ácido fosfórico contido na membrana na operação com uma corrente de combustível com um alto teor de vapor de água, fenômeno que poderia favorecer o lixiviado do ácido fosfórico, atentando contra a estabilidade por longos tempos do sistema.

7. Produção científica

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação de mestrado, foi publicado o seguinte manuscrito na revista *Journal of the Brazilian Chemical Society*: Alves, B.; De Paula, D.; Crisafulli, R.; Linares, J. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* 2022, doi: [10.21577/0103-5053.20220066](https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220066).

8. Referências Bibliográficas

1. Frota Junior, E. F. Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto em meio alcalino, University of Brasilia: Brasília, **2015**.
2. Marbán, G.; Valdés-Solís, T. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1625.
3. Lamy, C.; Jaubert, T.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*J. Power Sources* **2014**, *245*, 927.
4. Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A. ;*Quim. Nova* **2005**, *28*, 664.
5. Staffell, I.; Scamman, D.; Velazquez Abad, A.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R. ;*Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 463.
6. EPE *Balço Energético Nacional 2019*; Rio de Janeiro, **2019**.
7. Zerrahn, A.; Schill, W.-P.; Kemfert, C. ;*Eur. Econ. Rev.* **2018**, *108*, 259.
8. Blanco, H.; Faaij, A. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *81*, 1049.
9. Orecchini, F. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1951.
10. Novakovic, B.; Nasiri, A. In *Electric Renewable Energy Systems*; Rashid, M. H., Ed.; Academic Press: Boston, 2016; pp. 1–20.
11. Kim, T.; Song, W.; Son, D.-Y.; Ono, L. K.; Qi, Y. ;*J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 2942.
12. Chen, G. Z. ;*Int. Mater. Rev.* **2017**, *62*, 173.
13. Viswanathan, B. In *Energy Sources*; Viswanathan, B., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; pp. 185–212.
14. Robertson, M. Hydrogen - Element information, properties and uses <https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen> (accessed Feb 11, 2020).
15. Dou, Y.; Sun, L.; Ren, J.; Dong, L. In *Hydrogen Economy*; Scipioni, A.; Manzardo, A.; Ren, J., Eds.; Academic Press, 2017; pp. 277–305.
16. Petroff, A. These countries want to ditch gas and diesel cars <http://money.cnn.com/2017/09/11/autos/countries-banning-diesel-gas-cars/index.html> (accessed Jun 17, 2018).
17. Moliner, R.; Lazaro, M. J.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Suelves, I. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19500.
18. IEA The Future of Hydrogen <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>

(accessed Feb 12, 2020).

19. Tchapda, A. H.; Pisupati, S. V. ;*Energies* **2014**, 7, 1098.
20. Melo, M. de O.; Silva, L. A. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 1399.
21. Sharma, A.; Arya, S. K. ;*Biotechnol. Reports* **2017**, 15, 63.
22. Kumar, G.; Shobana, S.; Nagarajan, D.; Lee, D.-J.; Lee, K.-S.; Lin, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chang, J.-S. ;*Curr. Opin. Biotechnol.* **2018**, 50, 136.
23. Caravaca, A.; de Lucas-Consuegra, A.; Calcerrada, A. B.; Lobato, J.; Valverde, J. L.; Dorado, F. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 134–135, 302.
24. Liu, W.; Cui, Y.; Du, X.; Zhang, Z.; Chao, Z.; Deng, Y. ;*Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 467.
25. Cormos, C.-C. ;*Fuel Process. Technol.* **2015**, 137, 16.
26. Mohanty, P.; Pant, K. K.; Mittal, R. Hydrogen generation from biomass materials: Challenges and opportunities. *WIREs Energy Environ.* **2015**, 4, 139–155.
27. Zhang, P.; Guo, Y.-J.; Chen, J.; Zhao, Y.-R.; Chang, J.; Junge, H.; Beller, M.; Li, Y. ;*Nat. Catal.* **2018**, 1, 332.
28. de Levie, R. ;*J. Electroanal. Chem.* **1999**, 476, 92.
29. Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 30470.
30. Marshall, A. T.; Sunde, S.; Tsytkin, M.; Tunold, R. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 2320.
31. Andrews, J.; Shabani, B. In *Procedia Engineering*; 2012; Vol. 49, pp. 15–25.
32. Narayanan, S. R.; Chun, W.; Jeffries-Nakamura, B.; Valdez, T. I. Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions **2002**, 11.
33. Marinkovic, N. S.; Li, M.; Adzic, R. R. ;*Top. Curr. Chem.* **2019**, 377, 11.
34. Antoniassi, R. M.; Oliveira Neto, A.; Linardi, M.; Spinacé, E. V ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 12069.
35. Linares, J. J.; Rocha, T. A.; Zignani, S.; Paganin, V. A.; Gonzalez, E. R. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 620.
36. Linares, J. J.; Zignani, S. C.; Rocha, T. A.; Gonzalez, E. R. ;*J. Appl. Electrochem.* **2013**,

- 43, 147.
37. Torrero, J.; Peña, M. A.; Retuerto, M.; Pascual, L.; Rojas, S. ;*Electrochim. Acta* **2019**, 319, 312.
 38. Wu, D.; Peng, C.; Yin, C.; Tang, H. ;*Electrochem. Energy Rev.* **2020**, 3, 466.
 39. Santos, D. M. F.; Sequeira, C. A. C.; Figueiredo, J. L. ;*Quim. Nova* **2013**, 36, 1176.
 40. Yu, X.; Yuan, J.; Sundén, B. ;*J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2011**, 8.
 41. Lamy, C. In *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells*; John Wiley & Sons, Ltd, 2017; pp. 75–111.
 42. Rigdon, W. A.; Huang, X. ;*J. Power Sources* **2014**, 272, 845.
 43. Gorzkowski, M. T.; Lewera, A. ;*J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 18389.
 44. Wang, H.; Jusys, Z.; Behm, R. J. ;*J. Power Sources* **2006**, 154, 351.
 45. Thacker, R. ;*J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 180.
 46. Wang, J.; Wasmus, S.; Savinell, R. F. ;*J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4218.
 47. Smith, F. *Industrial applications of X-ray diffraction*; 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1999.
 48. Heineman, W. R.; Kissinger, P. T. In *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Eds.; New York, NY, USA, 1996; pp. 127–140.
 49. Hamnett, A. In *Handbook of Fuel Cells*; Vielstich, W.; Gasteiger, H. A.; Lamm, A.; Yokokawa, H., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
 50. Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowsky, J. *Electrocatalysis: Theoretical Foundations and Model Experiments*; Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowsky, J., Eds.; 1st ed.; Wiley, 2014.
 51. Rheinländer, P. J.; Herranz, J.; Durst, J.; Gasteiger, H. A. ;*J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, F1448.
 52. Taylor, S.; Fabbri, E.; Levecque, P.; Schmidt, T. J.; Conrad, O. ;*Electrocatalysis* **2016**, 7, 287.
 53. Perez, J.; Paganin, V. A.; Antolini, E. ;*J. Electroanal. Chem.* **2011**, 654, 108.
 54. Frelink, T.; Visscher, W.; van Veen, J. A. R. A. R. ;*J. Electroanal. Chem.* **1995**, 382, 65.

55. Mukerjee, S.; McBreen, J. ;*J. Electroanal. Chem.* **1998**, *448*, 163.
56. Li, X.; Qiu, X.; Yuan, H.; Chen, L.; Zhu, W. ;*J. Power Sources* **2008**, *184*, 353.
57. Tang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Gao, Y.; Liu, C.; Xing, W.; Lu, T. ;*J. Power Sources* **2006**, *162*, 124.
58. Rao, V.; Cremers, C.; Stimming, U.; Cao, L.; Sun, S.; Yan, S.; Sun, G.; Xin, Q. ;*J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B1138.
59. Seweryn, J.; Lewera, A. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 129.
60. Wnuk, P.; Lewera, A. ;*Electrochim. Acta* **2020**, *330*, 135256.
61. Altarawneh, R. M.; Pickup, P. G. ;*J. Power Sources* **2017**, *366*, 27.
62. Gomes, J. F.; Bergamaski, K.; Pinto, M. F. S. S.; Miranda, P. B. ;*J. Catal.* **2013**, *302*, 67.
63. Sun, S.; Halseid, M. C.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. J. ;*J. Power Sources* **2009**, *190*, 2.
64. Altarawneh, R. M.; Majidi, P.; Pickup, P. G. ;*J. Power Sources* **2017**, *351*, 106.
65. Altarawneh, R. M.; Pickup, P. G. ;*J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F861.
66. Seidel, Y. E.; Schneider, A.; Jusys, Z.; Wickman, B.; Kasemo, B.; Behm, R. J. ;*Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 167.
67. Nakagawa, N.; Kaneda, Y.; Wagatsuma, M.; Tsujiguchi, T. ;*J. Power Sources* **2012**, *199*, 103.
68. James, D. D.; Bennett, D. V.; Li, G.; Ghumman, A.; Helleur, R. J.; Pickup, P. G. ;*Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 1877.
69. Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Lamy, C.; Léger, J.-M. ;*J. Power Sources* **2006**, *158*, 18.
70. Wala, M.; Simka, W. ;*Molecules* **2021**, *26*, 2144.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília 14/06/2022
Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: Bruno Pontes

Programa: PPGW

Nome completo: Bruno Pontes Correa Alves

Título do Trabalho: Estudo da influência da carga metálica

de platina em eletrocatalisadores de platina suportados em carbono
na conversão de etanol em CO₂ e sua aplicação em reformadores
Nível: Mestrado Doutorado eletroquímicos.

Orientador/a: José Joaquim Limares Leão