

Universidade de Brasília



Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)

Dissertação de Mestrado

**Catalisadores de  $Pt_xCu_y/C$  submetidos a tratamento ácido para remoção superficial do cobre e sua aplicação em eletroreformadores de etanol de membrana polimérica de alta temperatura visando a produção mais eficiente de hidrogênio**

**Dryade Ferreira de Paula**

**Orientador: Dr. José Joaquín Linares León**

**Brasília, DF**

**2022**

**Catalisadores de  $Pt_xCu_y/C$  submetidos a tratamento ácido  
para remoção superficial do cobre e sua aplicação em  
eletroreformadores de etanol de membrana polimérica de alta  
temperatura visando a produção mais eficiente de hidrogênio**

Orientador: Dr. José Joaquín Linares León

Coorientador: Dr. Rudy Crisafulli

Brasília, 202

Dedico este trabalho aos meus avós, Wanda de Paula, José de Paula (*in memorian*), Almerinda Ferreira (*in memorian*), Raimundo Ferreira (*in memorian*); que tanto sonharam e me incentivaram a seguir meus sonhos.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre me guiar nos meus desafios e anseios. Ele sempre esteve à frente de tudo.

Agradeço a minha família por todo suporte e incentivo, por segurarem a minha mão em toda e qualquer dificuldade e por nunca me deixarem cair. A eles todo o meu amor e obrigado por todo tempo dedicado a mim até hoje.

Agradeço ao meu orientador, José Linares, e ao meu coorientador, Rudy Crisafulli por toda paciência, confiança, ensinamentos e amizade. Aqui fica a expressão de minha eterna gratidão.

Agradeço aos meus amigos de infância e de graduação, também por todo apoio nos meus sonhos, por aguentarem minhas crises de choro, mas também de riso, por me abraçarem sempre que possível e vibrarem comigo em qualquer situação.

À equipe da Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ-UnB) por todo suporte com as análises necessárias. Da mesma forma, agradeço ao IRCELYON - Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon - Université Claude Bernard Lyon, pelo apoio cordialmente prestado para análises.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro prestado.

*"Se tudo o que existe são átomos, isso nos torna  
menores ou nos deixa mais importantes?"*

*Carl Sagan*

## Resumo

A aplicação de materiais bimetálicos baseados em Pt com um segundo metal mais lábil (Cu), submetidos a tratamento ácido para remoção superficial deste último, tem se apresentado como uma promissória alternativa para produzir H<sub>2</sub> a partir do eletro reforma de etanol, em uma célula eletrolítica de membrana polimérica (polibencimidazol impregnado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) de alta temperatura (150 °C), através do incremento da seletividade de CO<sub>2</sub> dentro dos produtos de oxidação do etanol. Para isto, neste trabalho de mestrado, tem sido preparados materiais Pt<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/C com diferentes frações intermetálicas (originalmente 3:1, 1:1, 1:3), submetidos a tratamento com ácido nítrico para remoção (lixiviação) superficial do cobre através do ataque ácido. Como resultado, as partículas nanométricas metálicas (como atestam as imagens de microscopia eletrônica) parecem formar arranjos de estrutura *quase-casca-núcleo*, com uma superfície muito enriquecida em Pt e um núcleo constituído pela liga PtCu, tal como atestam os resultados de difratometria de raios-X e a espectroscopia de fotoemissão de raios-X. Em seguida, os materiais foram testados eletroquimicamente, destacando-se a exposição de uma maior área eletroquimicamente ativa quanto maior é a fração de Cu original no material, além da forma equivalente dos *stripping* de CO comparados à Pt, ambos os fatos atribuídos à remoção quase completa do Cu e exposição de uma área maior de Pt na superfície. No caso da eletro-oxidação de etanol, observa-se uma melhora no desempenho em termos de alcançar correntes superiores nos materiais com uma maior proporção de Cu na formulação inicial do catalisador. Esta tendência se mimetiza nas medidas da célula de eletrólise, com o conseguinte aumento na produção de hidrogênio, o que acompanhado de uma maior seletividade na produção de CO<sub>2</sub>, propicia um cenário favorável para o uso deste tipo de materiais, especialmente a formulação com maior quantidade de cobre (PtCu<sub>3</sub>/C após tratamento químico). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

**Palavras-chave:** PtCu, etanol, hidrogênio, eletrólise, tratamento químico, CO<sub>2</sub>

## Abstract

The application of Pt-based bimetallic materials with a more labile second metal (Cu), under acid treatment for surface removal of the Cu has been presented as a promissory alternative route to produce hydrogen ( $H_2$ ) from electroformation of ethanol in an electrolytic cell of polymeric membrane polybenzimidazole (PBI) impregnated with phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) at high temperatures ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ), by increasing the selectivity of  $CO_2$  within the ethanol oxidation products. For that purpose, in this master's project  $Pt_xCu_y/C$  materials have been prepared with different intermetallic fractions (originally 3:1, 1:1, 1:3), subjected to treatment with nitric acid for surface removal (leaching) of copper through the acid attack. As a result, the nanometric metallic particles (as evidenced by electron microscopy images) appear to form quasi-shell-nucleus structure arrangements, with a surface enriched in Pt and a core constituted by the PtCu alloy, as attested by the results of X-ray diffraction and X-ray photoemission spectroscopy. At that time, the materials were electrochemically tested, highlighting the exposure of a larger electrochemically active area, the greater the original Cu fraction in the material. In addition to the equivalent form of CO stripping compared to Pt, both facts attributed to the almost of Cu and exposure of a larger area of Pt on the surface. In the case of ethanol electro-oxidation, an improvement in performance is observed in terms of achieving higher currents in materials with a higher proportion of Cu in the initial catalyst formulation. This trend is mimetized in the measurements of the electrolysis cell, with the consequent increase in the hydrogen production, which accompanied by a greater selectivity in the production of  $CO_2$ , provides a favorable scenario for the use of this type of materials, especially the formulation with greater quantity of copper ( $PtCu_3/C$  after chemical treatment). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

**Keywords:** PtCu, ethanol, hydrogen, electrolysis, dealloying, chemical treatment,  $CO_2$ .

## Lista de Figuras

Figura 1. Evolução no consumo dos combustíveis fósseis entre 1965 e 2020 .....	5
Figura 2. Evolução da participação das energias renováveis mundialmente no período 1965-2020.....	6
Figura 3. Mix energético no Brasil em 2021 .....	7
Figura 4. Representação esquemática da economia do hidrogênio (adaptada de Zhang et al.) <sup>34</sup> .....	10
Figura 5. Esquema básico de em eletrolisador de membrana polimérica .....	16
Figura 6. Mecanismo de oxidação do etanol (adaptado da referência 61) .....	18
Figura 7. Representação esquemática do processo de <i>dealloying</i> conduzindo a formação de partículas ocas ou estruturas casca-núcleo pela dissolução do metal não nobre (na figura o cobre) .....	22
Figura 8. Imagem do sistema usado para o tratamento térmico .....	24
Figura 9. Representação esquemática do arranjo dos elementos integrantes do eletroreformador .....	30
Figura 10. Curvas de calibração dos diferentes compostos identificados durante a análise dos produtos de saída do eletroreformador de etanol .....	32
Figura 11. Representação esquemática do dispositivo experimental usado. Adaptado da referência 14 .....	33
Figura 12. Imagem das placas de grafite usadas no eletroreformador .....	33
Figura 13. Composição metálica, separando por metal, dos catalisadores preparados (nomeação pela razão nominal dos metais).....	34
Figura 14. Variação da razão atômica entre Pt e Cu em função do tratamento RSML..	35
Figura 15. Difratoograma dos materiais originais (—: picos de difração da Pt, - - - -: picos do Cu <sub>2</sub> O, e - - - -: picos do CuO) .....	36
Figura 16. Difratoogramas dos materiais tratados termicamente em atmosfera redutora (—: picos de difração da Pt, - - - -: picos do Cu <sub>2</sub> O, e - - - -: picos do CuO) .....	38
Figura 17. Difratoogramas dos materiais submetidos ao tratamento RSML .....	39

Figura 18. Comparação entre os materiais PtCu1TTC e PtCu1DC para os sinais Pt4f e Cu2p.....	40
Figura 19. Comparação entre os materiais PtCu2TTC e PtCu2DC para os sinais Pt4f e Cu2p.....	42
Figura 20. Comparação entre os materiais PtCu3TTC e PtCu3DC para os sinais Pt4f e Cu2p.....	43
Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica dos diferentes catalisadores. A direita, apresentam-se as imagens de alta resolução .....	45
Figura 22. Histogramas dos tamanhos de partícula dos diferentes catalisadores (No caso do material CuC não foi realizada a distribuição de tamanho de partículas devido à falta de dispersão destas) .....	47
Figura 23. Branco voltamperométricos dos materiais antes e depois do processo de RSML (eletrólito 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais) .....	48
Figura 24. Brancos voltamperométricos dos diferentes catalisadores preparados (eletrólito 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais, com exceção do material CuC que foi normalizado vs. a massa de Cu).....	49
Figura 25. Curvas de eletro-oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvida para os diferentes catalisadores (eletrólito 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais) .....	50
Figura 26. Voltamperogramas dos diferentes catalisadores para a eletro-oxidação de etanol (eletrólito 1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e 5 mol L <sup>-1</sup> de etanol a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais, com exceção do material CuC, normalizado com relação à massa de Cu) .....	52
Figura 27. Curvas cronoamperométricas dos diferentes materiais (eletrólito 1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e 5 mol L <sup>-1</sup> de etanol a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais, com exceção do material CuC, normalizado com relação à massa de Cu) .....	53
Figura 28. Curvas de polarização a 150 °C do eletroreformador de etanol: (a) normalizadas vs. a área geométrica dos eletrodos, (b) normalizadas vs. a massa de Pt aplicada (combustível: mistura etanol:água 1:2 em volume, eletrólito polimérico de PBI impregnado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , vazão de combustível ao vaporizador de 1 mL min <sup>-1</sup> ).....	54

Figura 29. Cronoamperometria no eletroreformador a uma tensão de 0,7 V (combustível: mistura etanol:água 1:2 em volume, eletrólito polimérico de PBI impregnado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , vazão de combustível ao vaporizador de 1 mL min <sup>-1</sup> ). O <i>inset</i> apresenta as curvas normalizadas frente à massa de Pt.....	55
Figura 30. Fluxo de hidrogênio produzido em função da potência aplicada ao eletroreformador para cada tipo de catalisador (combustível: mistura etanol:água 1:2 em volume, eletrólito polimérico de PBI impregnado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , vazão de combustível ao vaporizador de 1 mL min <sup>-1</sup> ).....	56
Figura 31. Distribuição dos produtos de oxidação na saída do ânodo do eletroreformador .....	57
Figura 32. Eficiência coulômbica em função do H <sub>2</sub> produzido para os diferentes materiais .....	58

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Diferentes tipos de vetores energéticos e o mecanismo de transferência de energia .....	8
Tabela 2. Principais características dos diferentes tipos de eletrolisadores .....	12
Tabela 3. Porcentagem de cobre removida dos catalisadores após o tratamento de RSML assim como a notação a ser usada em diante .....	35
Tabela 4. Principais parâmetros extraídos dos difratogramas .....	37
Tabela 5. Principais parâmetros extraídos dos difratogramas .....	38
Tabela 6. Principais parâmetros extraídos dos difratogramas .....	39
Tabela 7. Principais informações a extrair dos espectros de XPS do material PtCu1 ....	41
Tabela 8. Principais informações a extrair dos espectros de XPS do material PtCu2....	41
Tabela 9. Principais informações a extrair dos espectros de XPS do material PtCu3....	41
Tabela 10. Valores da ASEA para os diferentes catalisadores .....	51

## Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
1. Introdução e Objetivos	1
2. Referencial teórico	5
2.1. Demanda Energética	5
2.2. Vetores energéticos	7
2.3. O hidrogênio	10
2.4. Etanol	13
2.5. Uso do etanol em eletrolisadores	14
2.5.1. Eletrolisadores	15
2.5.2. O eletrocatalisador e a eletro-oxidação do etanol	17
2.6. Método <i>dealloying</i>	19
3. Materiais e Métodos	23
3.1 Síntese dos eletrocatalisadores	23
3.2. Tratamento Térmico	23
3.3. RSML químico	24
3.4. Caracterização físico-química dos materiais	24
3.4.1. Quantificação da carga metálica e a relação entre os metais nos materiais bimetálicos	24
3.4.2. Cristalinidade, tamanho médio do cristalito e grau de liga	25
3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	26
3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão	27
3.5. Caracterização eletroquímica	28
3.6. Ensaio de eletroreforma na célula unitária	29

4. Resultados e Discussão	34
4.1. Composição dos catalisadores	34
4.2. Análise de difração de raios-X	36
4.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	40
4.4. Distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio. Microscopia eletrônica de transmissão	44
4.5. Caracterização Eletroquímica na célula de vidro de três eletrodos	47
4.5.1. Brancos voltamperométricos	47
4.5.2. Curvas de oxidação de monocamada de CO previamente adsorvida	50
4.5.3. Curvas voltamperométricas de eletro-oxidação de etanol	52
4.5.4. Cronoamperometria para a eletro-oxidação de etanol	53
4.6. Medidas no eletroreformador de etanol	54
4.7. Distribuição dos produtos de oxidação do etanol no eletroreformador	56
5. Conclusões	59
6. Considerações Futuras	0
7. Referências Bibliográficas	1

## 1. Introdução e Objetivos

O contínuo crescimento da população humana acompanhado de cada vez mais altas demandas de bens de consumo e ócio têm ininterrompidamente aumentado nossa demanda energética. Este incremento natural de nossas necessidades, no entanto, tem gerado um grave problema de sustentabilidade em função de nosso perfil de fontes de energia, fundamentalmente baseado em fontes fósseis, carvão, petróleo e gás natural. A queima destes combustíveis para a geração de energia elétrica tem elevado, especialmente durante o século XX e no presente século XXI, os níveis de CO<sub>2</sub> acima dos 400 mg L<sup>-1</sup>, em função de um incremento exponencial que ainda continua nos tempos atuais. Além do CO<sub>2</sub>, a queima destes combustíveis também produz gases que podem produzir chuva ácida (NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>), além de ter uma forte dependência dos países produtores de petróleo, cuja realidade sociopolítica passa por frequência por fortes instabilidades.<sup>1</sup>

Este conglomerado de circunstâncias tem feito com que os diferentes governos, principalmente nos países europeus e nos EUA, tenham apostado por políticas de promoção de energias mais limpas e sustentáveis, com um rol destacado para as energias solar e eólica, embora outros tipos de energias renováveis (mini-hidráulica, ondomotriz, geotérmica) também interpretem um papel destacado, junto com os biocombustíveis (etanol, biodiesel, diesel verde, etc.).<sup>2,3</sup> Além dos recursos renováveis, existem outros componentes com um papel crucial na transição, estabelecimento e amadurecimento a um modelo energético sustentável, os vetores energéticos, cuja função é armazenar a energia quando houver uma oferta de energia que supere à procura, e permita sua transferência espaço-temporal a locais de alta procura energética em momentos de subprodução.<sup>4</sup>

Dentre os diferentes vetores de energia, destaca-se o hidrogênio, das quais principais vantagens se derivam de possuir a densidade mássica mais elevada dentre os combustíveis, bem como sua combustão limpa. Entretanto, algumas limitações ainda põem em causa uma aplicação mais ampla deste gás, dentre elas o desafio do armazenamento, o transporte, a segurança e sua obtenção.<sup>5</sup> Este último aspecto é abordado neste trabalho de mestrado.

Nos dias atuais, a maior parte da produção do hidrogênio procede de fontes fósseis, com especial destaque para o gás natural, o carvão e como subproduto de outros processos, como por exemplo, nas refinarias. No entanto, este hidrogênio, chamado de

cinza pela sua origem fóssil, não seria admissível na transição energética a uma nova realidade baseadas em fontes renováveis.<sup>6</sup> O hidrogênio verde, produzido a partir dos processos de eletrólise, fundamentalmente da água, apresenta-se como a alternativa sustentável.<sup>6</sup> Contudo, a participação atual deste tipo de hidrogênio na produção total deste recurso (90 Mton em 2020) é escasso, apenas ocupando um 0,03% desta.<sup>7</sup> Um dos motivos desta baixa participação da eletrólise na produção de hidrogênio é devida ao alto custo de obtenção, estabelecido fundamentalmente pela elevada voltagem necessária para a eletrólise ocorrer de forma efetiva (força eletromotriz (fem) necessária de 1,229 V de acordo com os potenciais padrão das semirreações de redução e oxidação da água).<sup>8</sup>

Neste sentido, uma alternativa para reduzir a alta demanda de energia dos eletrolisadores é a substituição da água no ânodo pela oxidação de uma molécula orgânica, por exemplo, álcoois de baixo peso molecular, de forma equivalente às células a combustível de álcool direto. Estes eletrolisadores de moléculas orgânicas com fins de obtenção de hidrogênio também são chamados de reformadores eletroquímicos ou eletro reformadores, pois o processo global equivale a um processo convencional de reforma catalítica com produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como produtos finais.<sup>9</sup> Os eletrolisadores de membrana polimérica ainda apresentam a vantagem de separar os compartimentos anódicos e catódicos, permitindo, outrossim, produzir hidrogênio de altíssima pureza (> 99.99%), frente aos reformadores catalíticos onde os dois produtos citados aparecem misturados, requerendo de posteriores etapas de purificação. Além disto, estes sistemas se aproveitam das vantagens naturais das células a combustível de membrana polimérica (versatilidade, rápida resposta a mudanças súbitas na demanda, robustez, etc.).<sup>10</sup> A substituição da reação de oxidação da água no ânodo pela oxidação de uma molécula orgânica, com especial interesse nos álcoois oriundos da biomassa (etanol, foco deste trabalho, e glicerol), permite reduzir a voltagem teórica requerida de 1,229 V da eletrólise da água para valores próximo a 0 V, devido aos potenciais padrão de oxidação dos álcoois serem próximo a zero).<sup>11</sup>

Apesar das aparentes vantagens dos eletro reformadores, ainda existem algumas limitações que devem ser abordadas. Focando-nos no etanol, a reação de eletro-oxidação desta molécula nas temperaturas típicas das células eletrolíticas de membrana polimérica possui uma cinética limitada, associada à dificuldade de eletro-oxidar esta molécula a baixas temperaturas, o que gera uma série de resíduos carbonáceos que se adsorvem fortemente sobre a superfície catalítica, o que leva a um processo de desativação, além

das baixas conversões ao produto final, CO<sub>2</sub>, o que também limita a eficiência da reação eletroquímica, reduzindo-se, desta forma, a eficiência coulômbica do eletroreformador.<sup>12</sup> Uma alternativa para tentar vencer esta limitação é o aumento da temperatura, com o uso de membranas poliméricas estáveis acima de 100 °C, como é o caso do polibencimidazol impregnado com ácido fosfórico, capaz de operar até 200 °C.<sup>13</sup> O uso deste eletrólito tem se mostrado eficiente para aumentar a seletividade a CO<sub>2</sub> como produto final, alcançando-se valores acima de 50% em eletro reformadores de etanol.<sup>14</sup>

Outra linha de ação para melhorar a atividade dos eletro catalisadores é através do processo cuja denominação em inglês é *dealloying*. Embora não exista uma tradução fácil para o português, tentativamente poderia ser traduzido como *remoção superficial de um metal em uma liga* (RSML). Este processo consiste em uma corrosão/dissolução química (ou eletroquímica) superficial de um metal lábil que forma parte de uma liga com um metal mais nobre (por ex., a Pt usada maioritariamente no eletro catálise). A remoção dos átomos do metal mais lábil da superfície conduz a formação de uma superfície irregular enriquecida no metal nobre, com um núcleo que ainda mantém a liga, dando lugar a uma estrutura do tipo quase-casca-núcleo e onde, a liga presente no núcleo altera a estrutura eletrônica da Pt superficial.<sup>15,16</sup> Isto pode alterar as forças de adsorção das moléculas durante o processo electrocatalítico, podendo modificar mecanismos e/ou seletividades, além do rendimento do processo eletro-oxidativo. Este princípio pode ser aplicado à eletro-oxidação de etanol como via extra para vencer as limitações acima discutidas.<sup>17</sup>

Diante destes desafios, o presente trabalho de mestrado tem por objetivo a preparação de catalisadores bimetálicos baseados em Pt como metal nobre e Cu como metal auxiliar lábil, seu tratamento ácido para remoção superficial do Cu e sua aplicação em eletro reformadores de membrana polimérica de polibencimidazol impregnado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Com isto, visa-se maximizar a seletividade do processo de eletro-oxidação do etanol para CO<sub>2</sub> com o intuito de maximizar a eficiência coulômbica da produção de hidrogênio no eletro reformador. Para alcançar este objetivo global, são necessários cumprir os seguintes objetivos parciais:

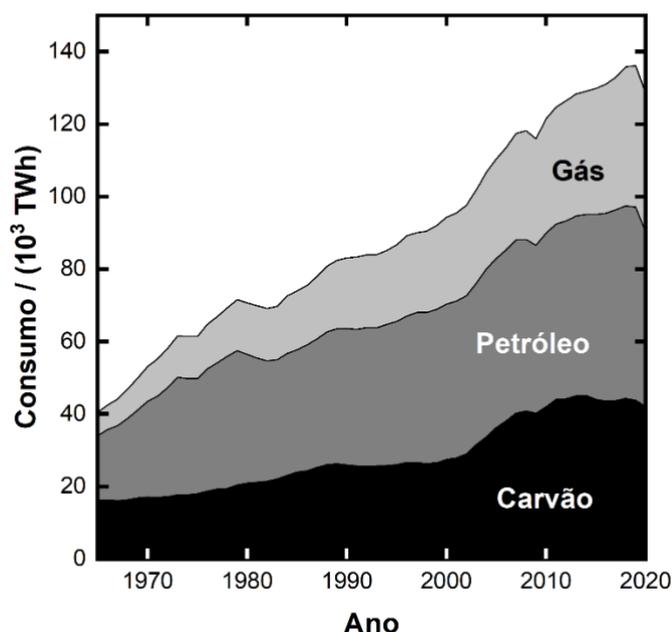
- Síntese dos materiais PtCu suportados em carbono com diferentes proporções Pt:Cu (3:1, 1:1 e 1:3).
- RSML do Cu mediante tratamento químico nos materiais preparados.
- Realização da caracterização morfológica dos materiais.

- Realização dos testes de caracterização do desempenho para o processo de eletro-oxidação de etanol dos materiais preparados em célula de três eletrodos.
- Ensaio no eletro reformador para verificar a performance eletroquímica, a produção de hidrogênio e a quantificação dos produtos de reação.
- Quantificação dos produtos formados a partir da reação de oxidação do etanol.

## 2. Referencial teórico

### 2.1. Demanda Energética

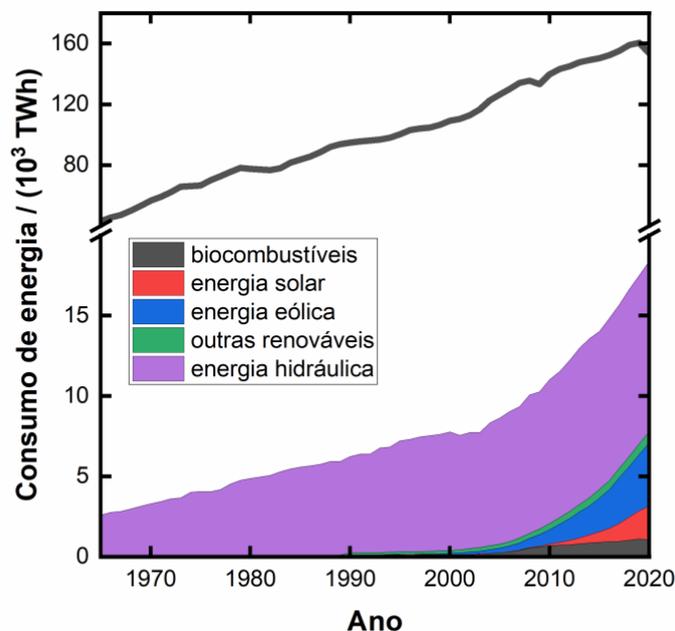
O desenvolvimento humano desde os primórdios até hoje exige um desenvolvimento acelerado em todos os setores presentes no círculo de vivência. Isto tem demandado de um uso intensivo dos recursos naturais, incluindo-se aqueles de origem fóssil, como são o petróleo, o gás natural e o carvão. A Figura 1 apresenta os dados de evolução do consumo dos três principais combustíveis fósseis, carvão, petróleo e gás natural.<sup>18</sup> Como pode ser observado, existe um crescimento continuado destes recursos nos últimos 55 anos, apesar de conhecermos as consequências derivadas do uso deste combustível, o que, de fato, demonstra a alta dependência que a sociedade moderna tem com relação a este tipo de matéria-prima. A queda observada no ano de 2020 se associa à pandemia de Covid-19.



**Figura 1.** Evolução no consumo dos combustíveis fósseis entre 1965 e 2020

O uso da matéria fóssil acarreta duas problemáticas: o esgotamento de matéria prima e a emissão de poluentes, principalmente na emissão de grandes quantidades de gás carbônico (CO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).<sup>19</sup> O primeiro deles provoca diretamente o efeito estufa com a consequente elevação da temperatura

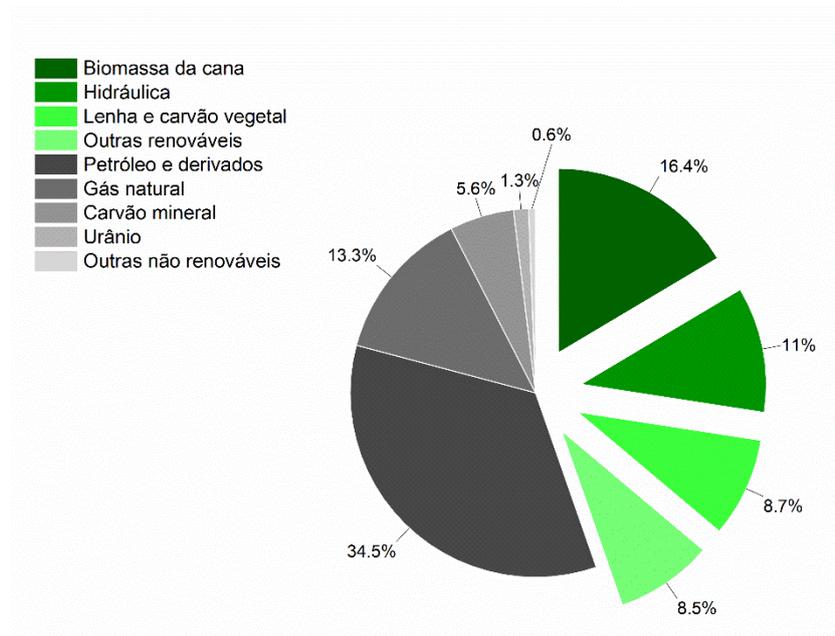
média do planeta desde o começo do século passado. Os outros dois provocam chuva ácida e o nevoeiro (*smog*) fotoquímico. De acordo com os dados estatísticos da petroleira BP recolhidos em seu anuário,<sup>20</sup> a participação mundial das energias renováveis ainda é escassa (evolução desde 1965 até 2020 apresentado na Figura 2) apesar de uma tendência mantido ao longo dos anos em uma maior participação. Para o ano de 2040 é estimado que existam 9 bilhões de pessoas no mundo, e que para suprir o consumo requerido, com o conseguinte aumento na demanda de energia, o que ainda reforça mais a ideia de redução de dependência dos combustíveis fósseis.



**Figura 2.** Evolução da participação das energias renováveis mundialmente no período 1965-2020

Já no Brasil, apesar da dependência com os combustíveis fósseis ainda superar a metade do mix de energias, a contribuição das fontes não dependentes do C chegou a 44,7% % em 2021 (mix energético apresentado na Figura 3),<sup>21</sup> com uma notável participação da energia hidráulica. Isto supõe uma grande vantagem do ponto de vista da independência energética. Apesar deste panorama privilegiado, a busca por fontes de energias sustentáveis ainda é de interesse no panorama nacional com o intuito de reduzir as emissões de efeito estufa ainda presentes no uso dos combustíveis fósseis, permite uma distribuição distribuída de energia mais acessível, pensando em locais remotos onde as fontes renováveis, especialmente a fotovoltaica e mini eólica são possíveis, e diminui a

participação das grandes usinas elétricas fortemente dependentes do regime de chuvas. De fato, essa busca pela redução das emissões de CO<sub>2</sub> e seus impactos sobre a atmosfera é a grande premissa do acordo de Paris para reduzir o aumento da temperatura global terrestre.<sup>4</sup>



**Figura 3.** Mix energético no Brasil em 2021

## 2.2. Vetores energéticos

Apesar das grandes vantagens apresentadas pelas energias renováveis, sua própria natureza lhes impõe uma grande limitação, a irregularidade do recurso. Isto pode levar a um desajuste entre a oferta e a procura quando integradas na rede elétrica, sobrecarregando a rede em momentos de baixa demanda com uma alta oferta de energias renováveis, ou não atendendo à procura em momento de alta procura com baixa oferta de fontes renováveis, obrigando assim a usar fontes fósseis como as usinas termelétrica de queima de carvão ou gás natural.<sup>22</sup>

Para ajudar a resolver este eventual descompasso, emerge a figura dos vetores energéticos. De acordo com Orecchini,<sup>23</sup> um vetor energético é um material (gasoso, líquido ou sólido) usado para transportar e/ou armazenar energia, em espaço e tempo. Portanto, consegue disponibilizar energia para seu uso a uma distância determinada ou intervalo de tempo transcorrido com relação à fonte primária. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de vetores energéticos, bem como o mecanismo de transporte de energia

**Tabela 1.** Diferentes tipos de vetores energéticos e o mecanismo de transferência de energia

<b>Vetor energético</b>	<b>Mecanismo de transferência de energia</b>
Eletricidade	Energia elétrica
Hidrogênio	Energia química
Fluídos de troca de calor	Energia térmica
Transmissão mecânica	Energia mecânica

Dentro do conjunto de vetores apresentados, destacam-se a eletricidade e o hidrogênio. No primeiro caso, as baterias exercem um papel fundamental, visto que apresentam capacidade de armazenamento de energia, podendo esta ser usada à demanda, o que se ajusta aos padrões de um vetor energético. Contudo, muitos dos materiais usados nas baterias são tóxicos e apresentam uma vida útil limitada. Os principais tipos de baterias são de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico, níquel-zinco, íon lítio, sódio-enxofre. Os supercapacitores também são capazes de armazenar energia elétrica. Usam-se em comum com as baterias durante momentos de pico de demanda. Contudo, não se trata de uma tecnologia ainda suficiente, sendo necessárias melhoras no tempo de vida útil, tensão, faixa de temperaturas de operação e densidade energética. Os dois tipos de supercapacitores mais importantes são os eletrolíticos e de dupla camada.<sup>24</sup>

O outro grande vetor energético é o hidrogênio (H<sub>2</sub>), sendo este considerado o maior e mais importante de todos.<sup>4</sup> O elemento hidrogênio é o mais simples e mais abundante existente, estando presente em 90% das moléculas existente e ocupando 70% da massa involucrada. Na natureza, encontra-se na forma de molécula diatômica que, nas condições padrão de pressão e temperatura, em estado de agregação gasoso, incolor, insípido e inodoro. Possui a maior densidade energética em base mássica, com um valor do poder calorífico inferior (PCI) de 119900 kJ kg<sup>-1</sup>, três vezes superior ao valor correspondente ao petróleo. Contudo, por se encontrar em condições padrão em fase gasosa e com seu baixo peso molecular (2 kg kmo<sup>-1</sup>), possui uma densidade energética volumétrica muito reduzida de 10,05 kJ m<sup>-3</sup> (também referida ao PCI, densidade de 0,083 kg m<sup>-3</sup> em condições padrão). Isto, de fato, torna-se uma dificuldade no armazenamento desta molécula, sendo necessário sua pressurização no estado gasoso, sua liquefação (ponto de ebulição de 20,3 K) ou sua inclusão/adsorção em materiais como os hidretos

ou outros materiais adsorventes (exemplo nanotubos de carbono, zeólitas, estruturas metalorgânicas, etc.).<sup>25</sup>

O H<sub>2</sub> é encontrado facilmente na água, ar, hidrocarbonetos. Sua produção pode ser feita a partir de diversas matérias primas, mas, quando produzido a partir de fontes renováveis e com auxílio de tecnologias renováveis, o hidrogênio passa a ser classificado como um combustível renovável e ecológico. Além disso, quando queimado na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>), são produzidos apenas calor e água (H<sub>2</sub>O). Na presença de nitrogênio (N<sub>2</sub>), são produzidos óxidos de nitrogênio, porém em quantidades pequenas o suficiente para o hidrogênio continuar sendo classificado como menos poluente do que combustíveis fósseis tradicionais.

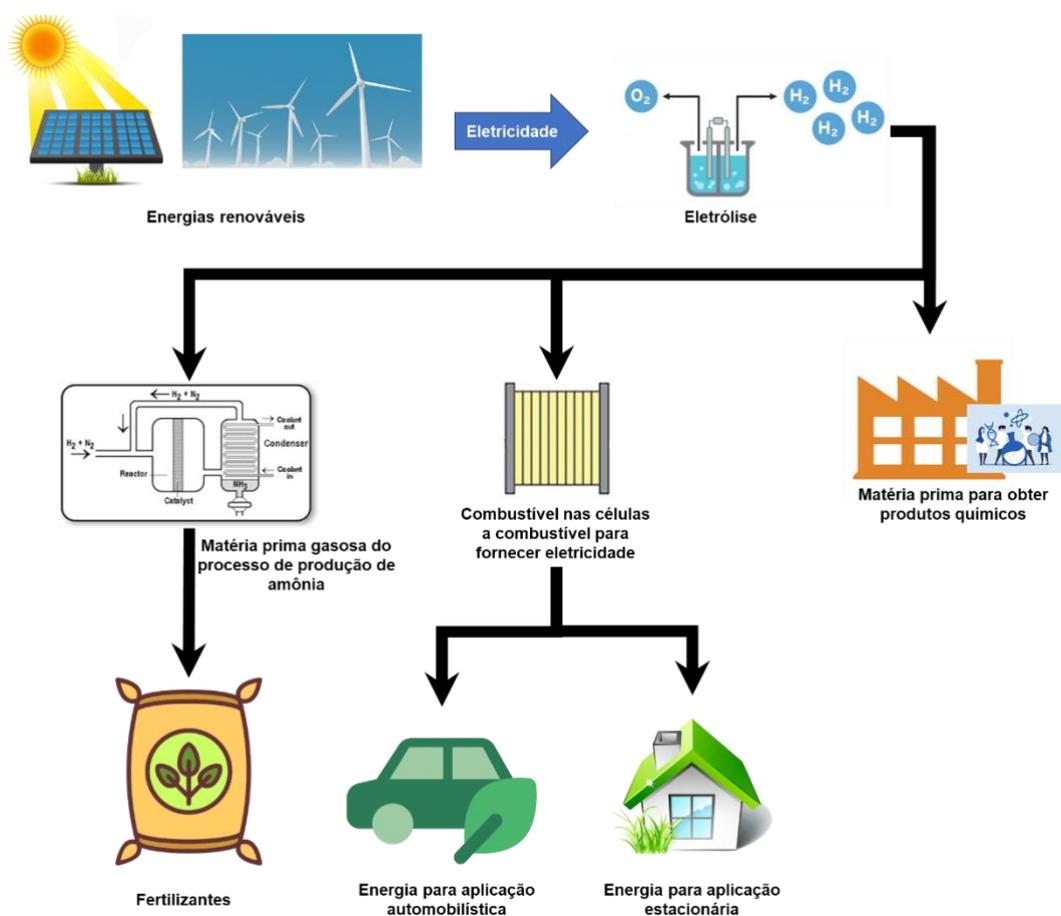
O hidrogênio cumpre um papel fundamental como matéria prima para fertilizantes, petroquímica, produção de alimentos saturados entre outros mais. Apesar deste espectro de aplicações, o potencial energético do hidrogênio não é totalmente aproveitado. Neste sentido, emergem as células a combustível (CaC) com possível via de aproveitamento para obter eletricidade, água e calor como produtos.<sup>26</sup>

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 renováveis com mínimas emissões de dióxido de carbono com a eficiência das CaC para produzir eletricidade e calor. Uma representação esquemática da economia do hidrogênio é apresentada na Figura 4.

O caminho na direção de uma realidade mais baseada no hidrogênio tem tido, nos últimos tempos, um impulso fundamental em diferentes propostas da União Europeia,<sup>27</sup> Reino Unido,<sup>28</sup> e EUA.<sup>29</sup> No Brasil, recentemente tem sido implementado o comitê gestor que irá marcar as diretrizes de promoção do hidrogênio como ator dentro do setor energético.<sup>30</sup> Este programas firmemente visam, nos anos vindouros, substituir os veículos de combustão interna por carros elétricos.<sup>31</sup> Contudo, para poder aplicar estas mudanças é necessário dar atenção aos pilares básicos da economia do hidrogênio, sua produção, seu transporte e o armazenamento.<sup>32</sup>

A economia do hidrogênio apresenta suas vantagens e limitações. Dentre as vantagens temos como fundamental a alta densidade energética mássica do hidrogênio, quando comparado a outros combustíveis e baterias, sua abundância na terra e a produção

de produtos “limpos” após sua queima. Uma grande limitação para a economia do hidrogênio é seu armazenamento, sendo necessário desenvolvimento de estruturas por questões de segurança. Há a possibilidade de explosões mesmo em diferentes concentrações de hidrogênio devido a sua baixa densidade no estado gasoso, tornando necessário um sistema de armazenamento de grande volume e pressão. Para armazenamento em seu estado líquido, deve ser utilizado sistemas que consigam operar em temperaturas bastante baixas. Além da questão de segurança, a capacidade de armazenamento é importante, pois define a autonomia de veículos.<sup>33</sup>



**Figura 4.** Representação esquemática da economia do hidrogênio (adaptada de Zhang et al.)<sup>34</sup>

### 2.3. O hidrogênio

Apesar de poder ser encontrado de diversas formas na natureza, o hidrogênio não está presente na sua forma livre. Desta forma, sua produção é então necessária com auxílio de processos químicos: reforma do metano, gaseificação de carvão, reforma de

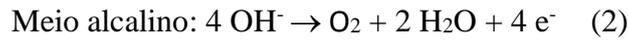
hidrocarbonetos, eletrólise, entre outros. Segundo dados da Agência Internacional da Energia, a produção mundial de H<sub>2</sub> em 2020 foi de 90.000 toneladas.<sup>7</sup> Apesar do relativamente pequeno incremento ocorrido no período 2000-2020, onde apenas se incrementou a demanda de H<sub>2</sub> em um 20%, com a implantação das políticas de incentivo ao H<sub>2</sub>, há uma previsão de aumento em 2050 de até 250.000 toneladas em um cenário de cumprimento dos compromissos energético dos diferentes países. Um cenário mais ambicioso ainda se desenha para um panorama energético de emissão zero, onde a demanda pode superar as 500.000 toneladas anuais.<sup>7</sup> O grande problema do cenário atual de produção reside na escassa participação do hidrogênio verde frente às alternativas baseadas em fontes fósseis. Seguimento evidente que a alternativa da economia do hidrogênio requer da desvinculação na maior medida possível da produção deste recurso na forma “fóssil”. Na busca pelo hidrogênio sustentável, os dois processos que mais intensivamente estão sendo desenvolvidos são aqueles baseados na biomassa, fundamentalmente pela fermentação ou termo-conversão,<sup>35</sup> bem como o processo de eletrólise da água.<sup>36</sup>

Os processos de termoconversão englobam a pirólise, reforma catalítica e oxidativa, gaseificação, baseados em tecnologias mais desenvolvidas. Contudo, estes métodos apresentam algumas limitações como a baixa eficiência térmica, alto custo e a necessidade de purificação para remoção do CO e CO<sub>2</sub> que são gerados.<sup>37</sup> Os processos biológicos (fermentação escura e fotofermentação) não têm alcançado suficiente maturidade tecnológica e apresentam umas taxas de produção de hidrogênio limitada, reduzindo a eficiência do sistema.<sup>38</sup>

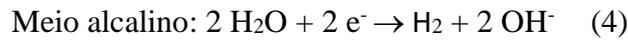
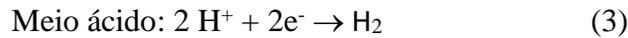
A eletrólise é um processo já mais elucidado, até mesmo para a produção do hidrogênio. Esta tecnologia já começou a finais do século XIX, em que Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk conseguiram produzir H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> com ajuda de eletrodos de ouro.<sup>39</sup> Desde então, 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 de troca catiônica (CEMPTC).<sup>40</sup> 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 2.<sup>18</sup>

Em geral, todas as tecnologias apresentadas, em maior ou menor grau de maturidade tecnológica, apresentam a limitação estabelecida inicialmente pela fem, fixada em 1,23 V vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) em condições padrão. Além disto, a reação anódica de evolução de oxigênio requer um sobrepotencial elevado na quebra da molécula de água, incrementando-se assim a tensão da célula a valores de 1,7-1,8 V para ter uma produção de hidrogênio considerável (a 1 A cm<sup>-2</sup>). Isto intensifica o consumo de energia desta tecnologia.<sup>41</sup> Além disto, a aplicação de altos potenciais no ânodo demanda a utilização de materiais altamente resistentes à corrosão, sendo comumente utilizados materiais baseados em Ru, Ir, Ti, Sn, Sb, Pb de elevado custo.<sup>36</sup>

**Tabela 2.** Principais características dos diferentes tipos de eletrolisadores

<b>Características</b>	<b>CEA</b>	<b>CEMPTC</b>	<b>CEOS</b>
<b>Eletrólito</b>	Solução de KOH 20-40% wt.	Polieletrólito (p. ex. Nafion®)	Ítria estabilizada com zircônia (YSZ)
<b>Íons transportados</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Ânodos</b>	Ni, liga NiMo	Pt, PtPd	Ni/YSZ
<b>Catodo</b>	Ni, liga NiCo	RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub>	Compostos de lantânio, estrôncio ou manganês do tipo perovskita sobre YSZ
<b>Densidade de corrente / (A cm<sup>-2</sup>)</b>	0.2-0.4	0.6-2	0.3-2

<b>Tensão de célula / V</b>	1.8-2.4	1.8-2.2	0.7-1.5
<b>Temperatura de operação / °C</b>	60-80	50-80	650-1000
<b>Velocidade de produção de hidrogênio (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>)</b>	< 760	< 40	< 40
<b>Consumo de energia / (kWh (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>)</b>	4.5-6.6	4.2-6.6	> 3.7
<b>Custos de capital / (€ kW<sup>-1</sup>)</b>	1,000-1,200	1860-2320	> 2,000

Uma das alternativas para vencer simultaneamente os dois problemas citados é o uso de compostos orgânicos como combustível para o processo de eletro-oxidação, especialmente álcoois de cadeia curta e ácido fórmico. Esta tecnologia chama-se **reforma eletroquímica, eletroreforma ou eletrólise dos hidrocarbonetos**. O uso destes permite notavelmente reduzir os sobrepotenciais anódicos (aprox. 0,1 V vs. ENH). Além disso, os problemas associados à corrosão são minimizados.<sup>42</sup> O primeiro trabalho apresentado da eletrólise de um álcool foi publicado em 2001 por Narayana e col.,<sup>43</sup> 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.<sup>42,44</sup> Apesar do atrativo no uso dos álcoois como matéria prima para a produção de hidrogênio mediante reforma eletroquímica, estes sistemas ainda apresentam algumas limitações. Há necessidade de desenvolver eletro catalisadores mais ativos para a eletro-oxidação dos álcoois, devido à lenta cinética intrínseca do processo e ao envenenamento sofrido pela superfície de Pt (catalisador mais usado) pela formação de resíduos carbonáceos durante a eletro-oxidação.

## 2.4. Etanol

O etanol atualmente faz parte do grupo de biocombustíveis mais utilizados no Brasil e no mundo. Por biocombustível, entende-se ao combustível gerado a partir de

material biológico, especialmente fontes renováveis de carvão. Estes são classificados em primeira geração, referindo-se àqueles obtidos de matérias primas mais acessíveis e facilmente transformáveis. Os principais expoentes são o etanol e o biodiesel. Já os biocombustíveis de segunda geração abrem o espectro a materiais lignocelulósicos que são processados para dar lugar aos biocombustíveis, e os de terceira geração derivados das algas.<sup>45</sup>

Focando-nos no etanol, sua utilização começou a ser introduzida com o Programa Nacional do Álcool.<sup>46,47</sup> O projeto tinha como objetivo reduzir o consumo de matéria fóssil a partir da implantação do álcool na economia. Como resultado chegou a gerar milhões de empregos e absorver 8% da área cultivada do país. A implantação do programa só foi possível porque o Brasil é considerado um dos líderes mundiais em produção de bioetanol, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Esse posto é devido à alta capacidade agrícola para a produção em massa dos insumos necessários. Neste sentido, cabe destacar que a principal via de produção do bioetanol é a partir do processo de fermentação da biomassa, especialmente a cana-de-açúcar, milho, embora possam ser usados outros insumos como soja, trigo, beterraba.<sup>48</sup>

Como combustível, o etanol possui uma densidade energética elevada de 6,4 kWh L<sup>-1</sup>, superior aos valores do metanol, ácido fórmico, e hidrogênio gasoso comprimido e líquido. Em termos mássico, sua densidade energética é de 8,3 kWh Kg<sup>-1</sup>, ainda superando aos álcoois, embora perca para a molécula de hidrogênio.<sup>49</sup> Pelo seu estado de agregação normal, líquido, é de relativamente fácil manuseio, não tóxico e seguro. Sua distribuição pode facilmente usar as redes já existentes para os derivados do petróleo, gasolina e diesel. Além disto, sua combustão gera uma menor quantidade de dióxido de carbono inferior aos combustíveis tradicionais com uma marca de carbono mínima, apresentando-se como um material mais inócuo para o meio ambiente.<sup>50</sup> Por todas as premissas citadas, o etanol é um combustível interessante para ser usado tanto nas células a combustível,<sup>51</sup> quanto nos eletrolisadores para obtenção sustentável de hidrogênio.<sup>52</sup>

## **2.5. Uso do etanol em eletrolisadores**

Antes da abordagem do uso do etanol em eletrolisadores, serão descritas as tecnologias dos eletrolisadores

### 2.5.1. Eletrolisadores

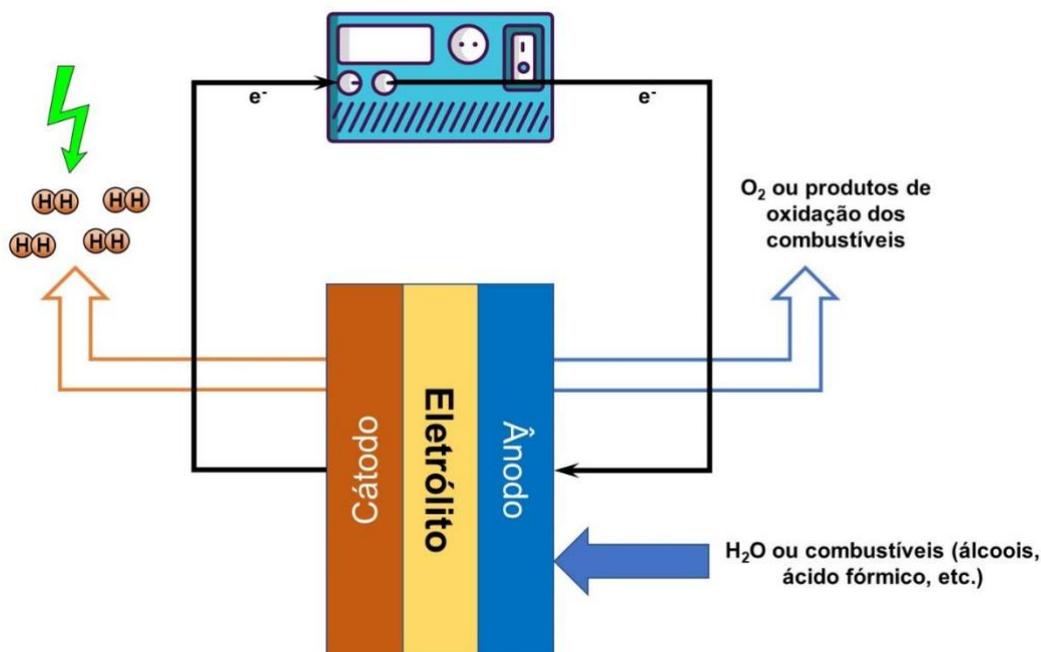
Por serem dispositivos relativamente equivalentes, define-se de forma genérica como um reator eletroquímico onde através da aplicação de uma corrente elétrica é possível a realização de uma transformação química. Dentre esses processos encontra-se a reação de lise da água para formar seus componentes básicos,  $H_2$  e  $O_2$ , de forma inversa às CaC. Na Tabela 2 já foram apresentados os diferentes tipos de eletrolisadores mais abordados científica e tecnologicamente. Portanto, os próximos parágrafos se debruçam no tipo de eletrolisador abordado neste trabalho, os de membrana polimérica.

Em paralelo com as CaC, estes eletrolisadores são constituídos por três componentes principais: camada de difusão, camada catalítica (eletrodos) e eletrólito polimérico. Estruturalmente, o eletrolisador é formado por dois eletrodos, ânodo e cátodo, e, entre eles, o eletrólito. Com isto, forma-se a denominada MEA (*membrane-electrode assembly*, em inglês), que é o conjunto formado pela membrana eletrólito e as camadas de difusão e catalítica.<sup>53,54</sup> Uma representação esquemática é apresentada na Figura 5.

De forma geral, o ânodo é alimentado com o combustível, que pode ser água no caso da eletrólise de água ou um álcool no caso da reforma eletroquímica, sendo obtido como produto  $O_2$  no primeiro caso, ou os produtos de oxidação dos hidrocarbonetos no segundo caso. O espectro de produtos varia em função do combustível usado, podendo ir desde  $CO_2$  ou outras moléculas orgânicas, como pode ser acetaldeído ou ácido acético no caso do etanol, ácido glicólico ou oxálico no caso do etilenoglicol, ácidos glicérico, tartrônico, mesoxálico, gliceraldeído e dihidroxiacetona, dentre outros, evidenciando outra vantagem dos reformadores eletroquímicos. A obtenção destes produtos, alguns deles de maior valor agregado que o combustível original, pode ser considerado mais um aliciente para o desenvolvimento deste tipo de sistemas.<sup>55</sup>

No cátodo do sistema, diferentemente das CaC cujo produto é água, produz-se a reação de redução que conduz à formação de hidrogênio. Esta reação depende do meio utilizado. Em meio ácido, ocorre a redução dos prótons para formar  $H_2$ , enquanto em meio a molécula de água é reduzida a  $H_2$ . Entre os dois eletrodos se situa a membrana polimérica de troca iônica. Os íons mais comumente trocados são os prótons (membranas de troca catiônica) e os ânions hidroxila (membranas de troca aniônica). Nas primeiras, o fluxo de íons se produz do ânodo para o cátodo, enquanto nas segundas a circulação se produz no sentido inverso. Pela importância deste processo, as membranas poliméricas

possuem um papel fundamental na boa performance, devendo ser minimizada sua resistência ôhmica e sua permeação às espécies reativas envolvidas no eletrolisador, evitando-se assim os indesejados fenômenos de cruzamento e depolarização dos eletrodos.<sup>56</sup>



**Figura 5.** Esquema básico de em eletrolisador de membrana polimérica

Os eletrodos são formados por uma camada difusora, geralmente um material carbonoso poroso que deve permitir o acesso do combustível/comburente e saída dos produtos de oxidação/redução, fornecer suporte mecânico e ser condutor eletrônico para conectar a célula eletroquímica ao exterior. Sobre a camada difusora, deposita-se a camada catalítica, formada pelo catalisador da reação geralmente disperso sobre um suporte de negro de fumo. Além da atividade catalítica, a camada deve permitir o transporte dos elétrons gerados/consumidos nas semirreações, assim como o trânsito das cargas iônicas, o que se consegue com a adição de uma certa quantidade de emulsão de eletrólito polimérico (ionômero), formando uma estrutura tridimensional de máxima importância.<sup>57</sup>

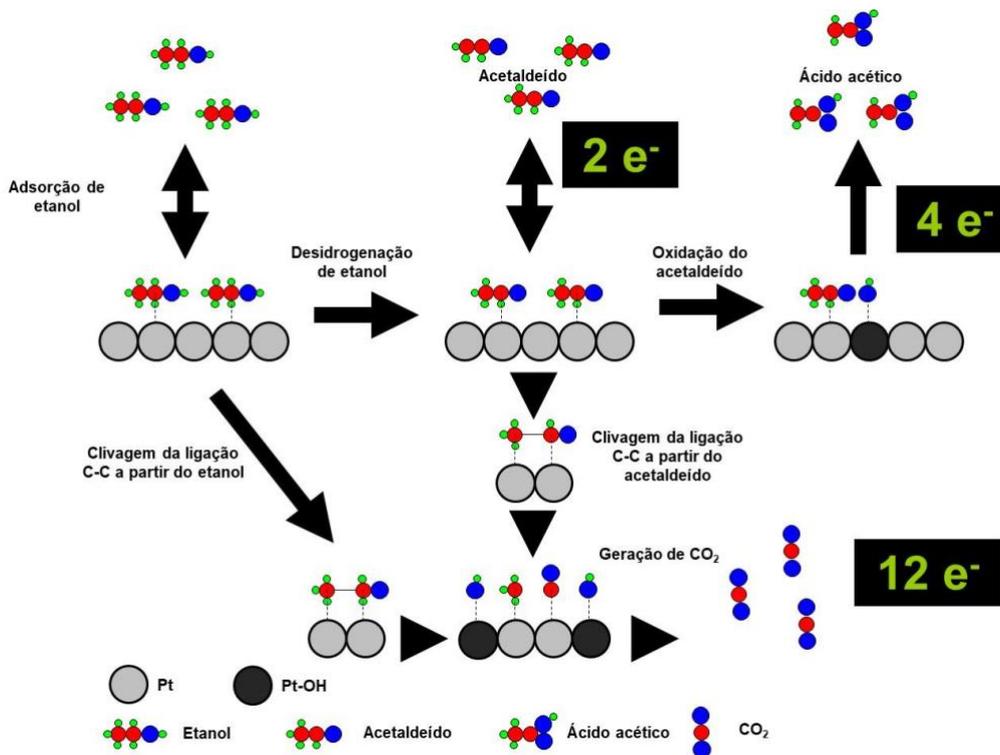
### 2.5.2. O eletrocatalisador e a eletro-oxidação do etanol

Um eletrocatalisador de um sistema de CaC/eletrólise precisa cumprir quatro premissas básicas:<sup>58</sup>

- Atividade: deve permitir que o reativo se adsorva sobre sua superfície fortemente para a reação acontecer sem que exista bloqueio.
- Seletividade: maximizando a conversão ao produto desejado.
- Estabilidade: suportar as condições de operação, meio ácido/básico, formação de espécies radiculares.
- Capacidade para não resultar envenenado com os possíveis venenos que acompanhem ao combustível.

Historicamente, o catalisador mais utilizado em células à combustível de membrana polimérica é platina, já que combina todas estas características em sistemas cuja temperatura máxima de operação convencionalmente é de 90-110 °C. Além disso, para aumentar a área superficial, dispersa-se sobre um suporte carbonoso, geralmente negro de fumo (Vulcan XC-72 da Cabot Corp. ou similares, área superficial de 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).<sup>59</sup> Estas premissas se cumprem para as reações clássicas das CaC, oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio para formar água. Entretanto, quando se substitui o hidrogênio por uma molécula orgânica (ou na presença de CO na corrente de combustível) o cenário muda. Se usado metanol, etanol, glicerol, etc. como combustível, a Pt sofre de envenenamento pela formação de resíduos carbonosos sobre sua superfície, com especial intensidade de espécies do tipo carbonila (-CO<sub>ads</sub>). Isto resulta evidente pela notória queda de desempenho quando alimentado H<sub>2</sub> contendo poucas dezenas de ppm de CO. Este fenômeno se deve à forte energia de adsorção do CO sobre a Pt, o que inativa os centros ativos até elevados sobrepotenciais em que se formam espécies oxigenadas Pt-OH<sub>ads</sub> que ajudam à completa oxidação da molécula de CO a CO<sub>2</sub> e liberam os centros ativos. No processo de oxidação dos álcoois (metanol, etanol, glicerol, etc.), durante o mecanismo de oxidação, formam-se espécies da mesma natureza (Pt-CO<sub>ads</sub>) ou similares (ex. Pt-CH<sub>3</sub>CO<sub>ads</sub> para o etanol) que resultam em um envenenamento massivo da superfície do catalisador.<sup>60</sup>

Focando-nos na reação de eletro-oxidação de etanol em meio ácido, a Figura 6 apresenta o mecanismo de oxidação do etanol proposto em literatura.



**Figura 6.** Mecanismo de oxidação do etanol (adaptado da referência 61)

Como pode ser observado, existem duas vias básicas de oxidação, com e sem clivagem da ligação C-C da molécula de etanol. Como pode ser observado, existem duas vias básicas de oxidação, com e sem clivagem da ligação C-C da molécula de etanol. Na primeira das vias, ocorre em primeiro lugar a desidrogenação do etanol para formar acetaldeído que, de fato, pode ser o primeiro produto da reação, ou se readsover sobre a superfície da Pt e ser oxidado a ácido acético. Neste caso, é necessário o auxílio de espécies oxigenadas vizinhas para completar esta oxidação. O ácido acético então se constitui como produto da rota chamada de C<sub>2</sub> (não envolve clivagem da ligação C-C). A segunda via mostra a oxidação total a CO<sub>2</sub>, implicando a clivagem da ligação C-C, formando-se intermediário (CH<sub>x</sub>)<sub>ads</sub> e CO<sub>ads</sub>. A primeira espécie após sucessivas desidrogenações e oxidações evolui também a CO<sub>2</sub>. Como no caso do ácido acético, requer-se também do auxílio de espécies oxigenadas anexas aos centros ativos com resíduos carbonosos adsorvidos, o que ocorre, no caso da Pt, a potenciais acima de 0,6 V.<sup>62</sup>

Para vencer esta limitação, propõe-se a adição de um segundo metal auxiliar com base em dois possíveis mecanismos que podem atuar individual ou em conjunto (mais habitual):<sup>63</sup> i) efeito eletrônico, em que o segundo metal altera o nível de energia da última

camada (5d) da Pt por fornecer ou retirar densidade eletrônica, o que modifica as energias de adsorção das espécies formadas sobre a Pt; ii) efeito bifuncional, em que esse metal auxiliar, menos nobre, consegue fornecer espécies oxigenadas a um potencial inferior à Pt para assim conseguir dar continuidade ao processo de oxidação. Neste sentido, destacam-se metais como o Ru, Sn, Rh, Ni, Co, Cu, dentre outros, formando materiais bi-, tri- e até tetrametálicos com performances melhoradas. Este segundo metal pode se encontrar formando uma liga com a Pt ou na forma de óxido.

Outra possível via de contornar este processo e melhorar a cinética do processo de eletro-oxidação de etanol é o aumento da temperatura. Para isto é necessário a utilização de eletrólitos poliméricos resistentes a temperaturas maiores que os clássicos materiais perfluorosulfonados (Nafion<sup>®</sup>), como é o caso do polibencimidazol (PBI) impregnado com ácido fosfórico (até 200 °C). Com isto, consegue-se não só melhorar a cinética de oxidação do etanol pelo efeito intrínseco da temperatura, senão também fornecer mais energia ao sistema para permitir a clivagem da ligação C-C, fator limitador nos sistemas baseados em Nafion<sup>®</sup> cuja máxima conversão a CO<sub>2</sub> chega a 10%. Isto, de fato, faz com que a eficiência faradaica do processo seja limitada (aproveitamento parcial dos 12 e<sup>-</sup> disponíveis no etanol, 16,6% para o acetaldeído e 33,3% para o ácido acético). Já na alta temperatura, é possível alcançar conversões de até 55% de CO<sub>2</sub> a 175 °C, conduzindo a eficiências faradaicas acima de 50%, em uma clara melhora na performance do sistema.<sup>14,61</sup>

## 2.6. Método *dealloying*

O método RSML se fundamenta em um processo de corrosão seletiva do metal mais lábil de uma liga (*alloy* em inglês) presente na superfície. Com isto, é possível formar materiais nanoporosos com uma ampla gama de aplicações em catálise, biosensores, CaC, dentre outros.<sup>64</sup> Além disso, materiais nanoporosos apresentam uma grande área de superfície, controle seletivo do tamanho dos poros, uniformidade, rigidez física estabilidade mecânica, térmica, bem como estabilidade catalítica.<sup>65</sup> Segundo a IUPAC, materiais microporosos são aqueles que possuem poros menores a 2 nm, os quais podem surgir, de fato, mediante o processo de RSML. Este processo é conhecido como um método de corrosão ou lixiviação seletiva, no qual o metal lábil de uma liga será removido dela por corrosão.<sup>42</sup> Este método é bastante conhecido devido aos resultados de

materiais nanoporosos metálicos com grande superfície ativa apenas do metal mais nobre da liga original, esta estrutura é comumente chamada de *skeletal-type* ou casca-núcleo.

Existem duas vias para a realização do processo RSML: a) a via química, que consiste em submeter ao material a uma solução ácida ou básica para que ocorra o processo da corrosão seletiva superficial do material mais lábil; b) a via eletroquímica, onde é aplicado um potencial ao material para que sirva de incentivo para que a corrosão seletiva superficial da liga ocorra.

Existem três pontos característicos para um material que passou pelo processo de RSML: a escala de comprimento, o limite de separação e o potencial crítico. A escala de comprimento ( $\lambda$ ) ou tamanho característico traz informações sobre a porosidade do material formado. Esta envolve a taxa de dissolução ( $k_{diss}$ ) do metal menos nobre e a sua superfície de difusão ( $k_{SD}$ ). Erlebacher em seu estudo simulou a relação apresentada na equação 5.<sup>66</sup>

$$\lambda \propto \frac{k_{SD}}{k_{diss}} \quad (5)$$

De acordo com a equação, quanto menor é a superfície de difusão do metal mais nobre, menor será o tamanho da escala e conseqüentemente menor será o tamanho do poro do material. Pode ocorrer que no RSML, uma pequena fração do metal menos nobre ainda se mantenha na casca da nanopartícula devido a sua lenta difusão. O mecanismo do RSML começa com a dissolução de um átomo do metal menos nobre.<sup>67</sup> A saída deste átomo deixa uma vacância e assim os átomos do metal menos nobre próximos ficam mais expostos para a dissolução, mecanismo este que vai até restar apenas uma superfície composta de átomos de metal nobre. A flutuação ou fluidez de cada átomo de metal nobre depende da sua difusividade, e estes tendem a formar aglomerados com minimização da energia. Quanto maior a formação de aglomerado de metal nobre, mais os átomos do metal menos nobre ficarão expostos ao meio e assim se dissolverão. Isto de fato pode levar a uma estrutura tipo oca (*skeletal-type*) ou caso houver dissolução parcial do metal lábil, a uma estrutura casca-núcleo.

O limite de partição é a característica que representa a fração mínima de metal lábil que deve estar presente na liga para que a RSML ocorra. É descrito também como o

fenômeno de passivação de um metal, quando há formação de uma película protetora contra a continuação da corrosão. Abaixo do limite de partição, as camadas mais externas do metal menos nobre são dissolvidas, mas nenhuma reorganização do metal mais nobre ocorre.

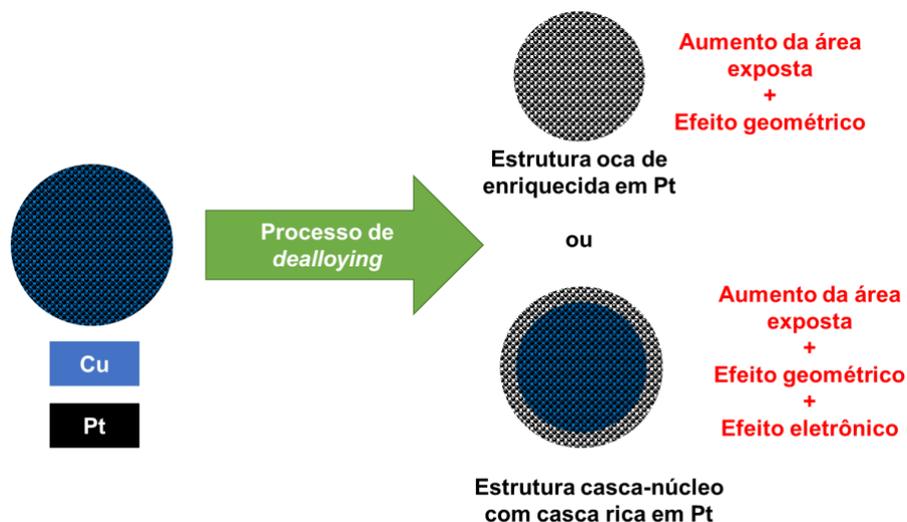
O potencial crítico diz sobre o potencial limite do eletrodo que deve ser superado para que a corrosão do metal lábil aconteça. Este potencial é dependente da composição metálica da liga e para ser descoberto é necessário a realização de experimentos como a varredura de potencial ou varredura com potencial controlado.

É possível fazer o controle do tamanho de poros e, conseqüentemente, do tamanho do comprimento de ligação através da modificação dos parâmetros operacionais do processo de RSML, tais como o tempo de reação, escolha do metal nobre, a solução corrosiva e o potencial do processo. Desta forma, podem ser obtidos diferentes padrões de partículas, desde ocas até casca-núcleo.

Quanto à atividade catalítica, materiais submetidos ao tratamento de RSML apresentaram resultados promissores. Fu *et al.*<sup>68</sup> sintetizaram materiais de PtCu mediante RSML por tratamento ácido e em seguida a atividade catalítica para redução do oxigênio foi testada por meio de voltametria cíclica. O material se mostrou mais ativos em termos mássicos e com maior estabilidade para a reação de redução do oxigênio do que catalisadores de Pt/C comerciais. O aumento da performance foi atribuído à estrutura casca-núcleo resultante do material, resultando em uma maior rugosidade e menor tamanho de partícula (área exposta ativa eletroquimicamente), assim como no efeito eletrônico do segundo metal que formou a estrutura casca-núcleo.

Mani *et al.*<sup>69</sup> testaram materiais de PtCu/C para uso em cátodos em células a combustível de membrana polimérica, na ocasião também para a redução de oxigênio. Os materiais, preparados por RSML químico e eletroquímico foram comparados. O processo de corrosão química se mostrou mais eficaz para a remoção de átomos de Cu do que por desalojamento eletroquímico. Porém, todos ambos os materiais obtidos pelas duas vias apresentaram uma melhora catalítica na superfície em termos de atividade mássica (até 4 vezes) e específica (até 10 vezes) quando comparado a um catalisador comercial. Por trás desta melhora, encontra-se os efeitos eletrônicos, geométricos (exposição de facetas cristalinas com diferentes energias de adsorção), assim como o aumento da área

superficial. A Figura 7 representa esquematicamente os resultados do processo de *dealloying*.<sup>70</sup>



**Figura 7.** Representação esquemática do processo de *dealloying* conduzindo a formação de partículas ocas ou estruturas casca-núcleo pela dissolução do metal não nobre (na figura o cobre)

Da mesma forma que o efeito foi apresentado para a semirreação de redução de oxigênio, existem trabalhos que demonstram analogamente o efeito promotor que apresenta o uso deste tipo de estruturas na melhora da semirreação de eletro-oxidação de etanol. Dada a complexidade da reação, o efeito de aumento da área exposta já resulta benéfico pelo aumento concomitante da corrente esperável.<sup>71-75</sup> Os efeitos geométricos ainda poderiam ser considerados mais interessante, pois a exposição de facetas cristalinas de altos índices de Miller são mais favoráveis para a clivagem da ligação C-C da molécula de etanol e, portanto, caberia esperar um incremento na seletividade para o CO<sub>2</sub>.<sup>76</sup> Finalmente, o efeito eletrônico induzido pela existência da liga no núcleo da molécula submetida ao processo de RSML pode também melhorar a performance eletroquímica, bem como modificar as velocidades dos diferentes caminhos reacionais, alterando, portanto, as seletividades dos produtos finais.<sup>77</sup>

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1 Síntese dos eletrocatalisadores**

No presente trabalho foram sintetizados 5 eletrocatalisadores, sendo eles dois puros, Pt/C e Cu/C e três bimetálicos, com as proporções nominais de: Pt<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>, Pt<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> e Pt<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>. Todos os materiais foram sintetizados com 20% de massa metálica e 80% de carbono Vulcan XC-72R (Cabot Corp., Japão) pelo método de redução com NaBH<sub>4</sub> (Vetec, Brasil) sob uma atmosfera N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (90/10 v./v.).

Para a preparação de 400 mg de catalisador, foram, em primeiro lugar, pesadas as quantidades necessárias de cada um dos precursores, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, Brasil, contido em uma solução mãe de 5 g de sal por 100 mL de álcool isopropílico, Dinâmica, Brasil) no caso da Pt e CuCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), adicionado diretamente à mistura reacional na forma de sal sólida. Logo após, em um balão de 3 bocas foram adicionados 200 mL de álcool isopropílico, e em seguida foi adicionado o precursor de cobre, deixado em agitação magnética até que tenha se dissolvido. Em seguida foram adicionados a solução de platina e negro de fumo (Vulcan XC-72), deixados sob agitação por alguns minutos e levados ao ultrassom por 20 min para uma melhor dispersão. A etapa do ultrassom é sucedida com o balão sendo levado junto à uma manta magnética e deixado sob atmosfera com a mistura de gases N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (90/10 v./v.). A solução redutora foi preparada utilizando 20 mL de água ultrapura (Milli-Q, Millipore, Brasil), em um balão de 2 bocas, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> por 30 minutos. Adicionou-se uma quantidade equivalente a 5 mols de NaBH<sub>4</sub> por cada átomo-grama de metal. A quantidade de agente redutor foi rapidamente dissolvida e adicionada ao balão contendo os precursores. O sistema foi deixado em agitação durante 2 h. Concluído o processo de redução, o material foi filtrado, lavado, seco na estufa em uma temperatura de 70 °C e, em seguida, guardado.

#### **3.2. Tratamento Térmico**

Com o intuito de aumentar o grau de liga dos materiais bimetálicos, procedeu-se a tratar termicamente em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> os materiais bimetálicos e o material de Cu/C. Com auxílio de uma cama de papel alumínio, o reator foi colocado em uma manta de aquecimento redonda e um termômetro foi encostado na parte de fora do reator. Para a produção de uma atmosfera inerte, foi ligado ao reator o gás H<sub>2</sub> e o sistema se pressurizou a 6 bar, com um suave fluxo de gás para promover a eventual retirada de

produtos derivados da redução dos óxidos presentes nas amostras. Quando atingida a temperatura de 160 °C, foi contado o tempo de 6 h no reator. Passado o tempo, somente foi necessário guardar a amostra. A Figura 8 apresenta uma imagem do sistema usado para o tratamento térmico.



**Figura 8.** Imagem do sistema usado para o tratamento térmico

### **3.3. RSML químico**

O tratamento de RSML químico foi realizado em 200 mg de amostra de catalisador, utilizando 20 mL de ácido nítrico concentrado (65% w./w., Sigma-Aldrich, Brasil) a temperatura ambiente. A mistura foi deixada em agitação por 1 h. Após o transcurso deste período, as amostras foram colocadas dentro de tubos de ensaio e centrifugadas (Centrífuga Clínica Centribio 80-2B Digital, Brasil) por 5 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante foi retirado e o sólido foi lavado abundantemente com água ultrapura, filtrado e finalmente secado em estufa a 70 °C, macerado e guardado.

### **3.4. Caracterização físico-química dos materiais**

#### *3.4.1. Quantificação da carga metálica e a relação entre os metais nos materiais bimetálicos*

Para determinar a carga total de metal nos catalisadores preparados foi realizada uma análise termogravimétrica do material. Para isto, 5 mg de amostra foram colocados em um analisador termogravimétrico (Shimadzu modelo DTG-60H). A temperatura das

amostras foi elevada desde temperatura ambiente até 900 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético. A fração da amostra remanescente depois da queima do carvão, detectada por uma queda abrupta da massa no entorno dos 500-700 °C constituiu a porcentagem em massa metálica no catalisador.

Para a determinação da razão atômica entre os metais, foi inicialmente realizada a digestão dos metais. Para isto, as amostras foram previamente digeridas em solução de água régia, onde 15 mg de catalisador foram colocados dentro de tubos de Teflon de 50 mL, sendo adicionados 1 mL de HNO<sub>3</sub> (65% w./w.) e 3 mL de HCl (37% w./w.). Os tubos foram fechados e colocados dentro de um forno a 150 °C para permitir a digestão dos metais. Em seguida, a mistura reacional foi centrifugada, sendo retirado o sobrenadante. A lavagem foi repetida e o sobrenadante mais uma vez retirado e armazenado. O líquido foi levado para análise elementar mediante Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (siglas em inglês, ICP-OES).

#### 3.4.2. *Cristalinidade, tamanho médio do cristalito e grau de liga*

Para determinar estes parâmetros se utilizou um difratômetro de raios-X (Rigaku modelo Miniflex 300, EUA), sendo realizadas as análises em um intervalo de ângulos  $2\theta$  de 20 a 90°, com uma velocidade de varredura de 0,5° min<sup>-1</sup> e um passo de 0,05°. A radiação aplicada correspondeu à K<sub>α</sub> do cobre ( $\lambda = 0,15046$  nm). As amostras dos eletrocatalisadores foram preparadas pela compactação do pó em um suporte de poliacrilato. A caracterização por análise de difração de raios-X (DRX) nos oferece os arranjos cristalino dos catalisadores preparados, a partir dos quais é possível extrair o tamanho médio do cristal e o grau de liga em materiais bimetálicos.<sup>78</sup>

Para estimação do tamanho médio do cristal, utilizou-se o pico correspondente ao arranjo cristalino (111) da estrutura cúbica centrada na face (siglas em inglês, FCC). Em alguns dos materiais bimetálicos, por apresentarem formas irregulares deste pico pela “interferência” do cobre, não foi possível a estimação do tamanho médio do cristalito ( $d_{DRX}$ ). O procedimento de cálculo consistiu na aplicação da equação de Scherrer (equação 6).<sup>79</sup> O parâmetro  $\beta_{1/2}$  representa a largura do pico à meia altura, e  $\theta$  representa o ângulo onde aparece o pico de difração.

$$d_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (6)$$

Além da estimaco do tamanho médio do cristal, para as ligas  possível também estimar o grau de liga com ajuda da aplicao da lei de Vegard.<sup>80</sup> Essa lei estabelece uma dependência entre os parâmetros de rede de um arranjo cristalino, apresentando uma relao linear, de acordo com a equao 7, onde  $a_{PtCu}$  é o parâmetro de rede da liga,  $a_{Pt}$  é o parâmetro de rede da Pt (0,392 nm),<sup>81</sup>  $k_{Cu}$  é uma constante que depende da liga considerada e  $x$  é a frao do segundo metal na composio da liga

$$a_{PtCu} = a_{Pt} - k_{Cu}x \quad (7)$$

De acordo com a relao de linearidade entre os dois metais, considerando que ambos os metais apresentam um ordenamento cristalino tipo FCC, o valor da constante se corresponde com a diferena entre os dois parâmetros de rede,<sup>82</sup> correspondente a 0,361 nm. Com ambos os valores, o valor do parâmetro  $k_{Cu}$  é de 0,031 nm. O valor da variável  $x$  permitirá estabelecer a composio da soluo sólida  $Pt_{1-x}Cu_x$ . Em seguido,  possível estimar a frao de Cu integrada na liga com ajuda da equao 8,  $Cu_{liga}$ , onde a variável  $Cu/Pt$  representa a razo atômica entre ambos os metais no catalisador.

$$Cu_{liga} = \frac{x}{(1-x)(Cu/Pt)} \quad (8)$$

A estimaco do parâmetro de rede se faz através da aplicao da lei de Bragg (equao 9) ao pico considerado para a estimaco do parâmetro de rede, sendo  $d_{hkl}$  a distância interplanar.

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (9)$$

A partir da distância interplanar  possível estimar o parâmetro de rede ( $a$ ) com ajuda da equao 10, onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  representam os índices de Miller do pico considerado.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (10)$$

### 3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (siglas em inglês XPS) foi realizado em um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD, sendo usada como fonte de radiao-X a radiao  $K_\alpha$  do Al (1486,6 eV), operando a 225 W, 15 kW e

15 mA. Um primeiro espectro de varredura é realizado entre 0 e 1200 eV, com um passo de 1 eV e um tempo de residência de 100 ms. Depois disto, foram registrados os espectros nas regiões de C1s, O1s, Cu2p<sub>3/2,1/2</sub> e Pt4f<sub>7/2,5/2</sub>, com um passo de 0,1 eV e um tempo de permanência de 200 ms. A neutralização dos efeitos de carga na superfície das amostras foi realizada através da emissão de um feixe de elétrons de baixa energia. Os espectros foram calibrados usando a energia de ligação do grafite, banda C1s (ligações C-C e C-H) em 248,8 eV.

Por meio desta análise, pretende-se verificar as mudanças na composição das camadas mais superficiais das nanopartículas derivadas do tratamento RSML químico. Especial atenção será dada aos picos correspondentes à platina e ao cobre. O tratamento dos picos foi realizado prévia correção do sinal de fundo tipo *Shirley*.<sup>83</sup> Estas análises foram realizadas na IRCELYON, na cidade de Lyon, na França, por um grupo de pesquisa parceiro ao nosso.

#### 3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão

Com o intuito de verificar a forma e tamanho das nanopartículas dos materiais preparados, foram tomadas micrografias destas em um microscópio de transmissão JEOL 2100 operando a 200 kV no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG. A distribuição de tamanho de partículas foi estimada partir da observação de 200 partículas de diferentes imagens. O tamanho médio das partículas,  $d_{TEM}$ , a partir da equação 11, onde  $d_i$  é o tamanho da partícula considerada e  $n_i$  é o número de partículas com esse tamanho.

$$d_{TEM} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (11)$$

Imagens de MET também foram realizadas no IRCELYON em um microscópio JEOL 2100 equipado com um filamento de LaB<sub>6</sub> a uma voltagem de aceleração de 200 kV. As imagens de alta resolução que permitiram visualizar os arranjos cristalinos foram submetidas a tratamento matemática mediante transformada rápida de Fourier (siglas em inglês FFT) para determinar os espaços interplanares, os quais podem ser relacionados com as fases cristalinas presentes e, inclusive, com estados de oxidação.<sup>84</sup>

### 3.5. Caracterização eletroquímica

Antes de realizar as medidas na célula unitária que constitui o eletroreformador, com o objetivo de extrair informação sobre a atividade eletrocatalítica dos materiais preparados celeremente, com um gasto mínimo de material e de forma que apenas seja analisado o comportamento específico do material, realizaram-se medidas na célula de vidro de três eletrodos. Esta célula é composta por um eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado é composto por carbono vítreo e acima dele é depositada a amostra a ser analisada. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (0,197 V vs. ENH). Como contra-eletrodo, utilizou-se uma rede de platina platinizada. Para o controle da corrente ou potencial aplicado, o sistema foi conectado a um potenciostato/galvanostato  $\mu$ AUTOLAB da Metrohm AUTOLAB (Holanda).

O eletrodo de trabalho foi preparado na forma dispersão preparada a partir de 4 mg de catalisador em 1 mL de 2-propanol (Dinâmica, Brasil), utilizado com agente dispersante. Para garantir a coesão da camada catalítica, foram adicionados 10  $\mu$ L de uma emulsão de Nafion<sup>®</sup> em uma mistura de álcoois alifáticos (5% w./w., Ion-Power Inc., EUA). Esta mistura foi dispersada com ajuda de um banho de ultrassom por aproximadamente 20 minutos. Em seguida, com ajuda de uma pipeta automática foram depositados 10  $\mu$ L da solução, correspondendo a uma massa de catalisador de 40  $\mu$ g.

Para a sequência de medidas eletroquímicas foi seguido o seguinte protocolo:

1. Branco voltamperométrico em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 wt.%, Vetec, Brasil) 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Este eletrólito foi selecionado por ser amplamente utilizado e a forma do voltamperograma ser amplamente conhecido.<sup>85</sup> No caso do material Pt/C, é possível estimar a área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) através do pico de dessorção de hidrogênio que se observa no início da varredura anódica. A janela eletroquímica aplicada variou desde 0,05 até 1,2 V vs. ENH a uma velocidade de 0,05 V s<sup>-1</sup>.
2. Estudo da eletro-oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvida (em inglês, *CO stripping*). Este estudo foi realizado no mesmo eletrólito, sendo utilizada a mesma janela eletroquímica e a mesma velocidade de varredura. Na sequência experimental, inicialmente a solução foi borbulhada com CO durante 20 minutos a um potencial de 0,1 V vs. ENH. Transcorrido este tempo, para

remover o CO não adsorvido sobre a superfície da Pt, borbulhou-se N<sub>2</sub> durante 40 minutos no mesmo potencial. Transcorrido o tempo total de 60 minutos, iniciaram-se as varreduras voltamperométricas, considerando-se que a primeira varredura representa o processo de eletro-oxidação da monocamada de CO previamente formada e os seguintes ciclos compõem o branco. A diferença entre um e o outro permitem estimar a carga associado a este processo, relacionado com a ASEA.

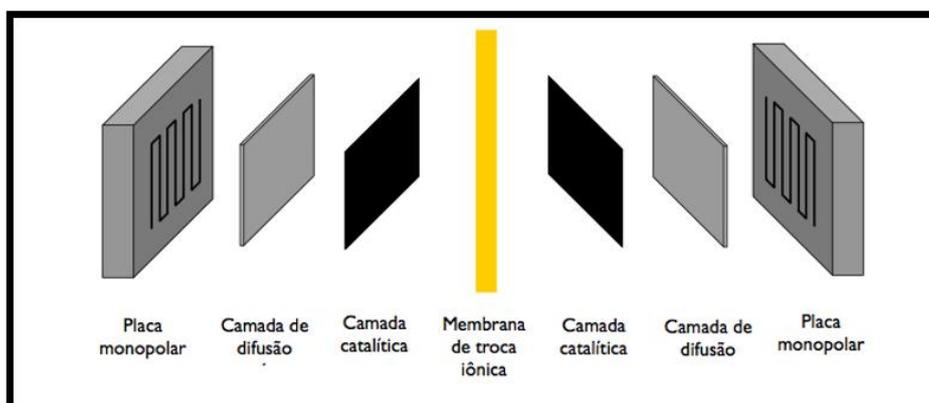
3. Voltametria cíclica para analisar o comportamento dos materiais frente à eletro-oxidação de etanol. Diferentemente das medidas consideradas de branco (sem a presença do álcool combustível), neste caso a solução foi composta pelo combustível etanol (Dinâmica, Brasil) em concentração de 5 mol L<sup>-1</sup> e o eletrólito H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (98 wt. %, Vetec, Brasil) em concentração 1 mol L<sup>-1</sup>. O uso de umas condições diferentes às etapas 1 e 2 veio no intuito de utilizar “*condições análogas*” às usadas na eletroreformador de membrana polimérica (membrana de PBI impregnada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). A janela eletroquímica utilizada foi a mesma que nas etapas 1 e 2, com a diferença da velocidade de varredura, reduzida neste caso para 0,005 V s<sup>-1</sup>.
4. Finalmente, com o intuito de testar a estabilidade do material foram realizadas medidas cronoamperométricas, aplicando um potencial constante de 0,8 V vs. ENH. O meio reacional foi o mesmo que nos casos anteriores, sendo monitorada a corrente por este período.

### 3.6. Ensaios de eletroreforma na célula unitária

Finalmente, para completar os estudos, foram realizados ensaios na célula de eletroreforma. Como primeira etapa destas medidas se encontra a preparação dos eletrodos. Para isto, cortam-se dois quadrados de 2 × 2 cm<sup>2</sup> de tecido de carbono (Zoltek, EUA). Paralelamente, preparou-se uma tinta contendo o catalisador, formada pela quantidade necessária de catalisador (2 mg cm<sup>-2</sup> de carga metálica total no ânodo e 0,5 mg cm<sup>-2</sup> no cátodo). Os catalisadores usados no ânodo foram os preparados neste estudo, enquanto no cátodo foi usado um catalisador comercial de 20% em massa de Pt sobre carbono (20 wt. % Pt/C, Premetek, EUA) sobre essa massa, e a efeitos de prover a coesão adequada à camada catalítica, adicionou-se uma quantidade correspondente a 10% em peso da massa total de catalisador da emulsão de Nafion<sup>®</sup>. Aos dois componentes descritos, adicionaram-se 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico. A seguir, a

mistura foi colocada em ultrassom por 15 minutos e após este período foi levada para a estufa até secagem completa a 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. Isto permitiu depositar a camada catalítica sobre o tecido de carbono sem que não percolasse através da estrutura aberta deste. Esse processo foi realizado sobre uma placa de aquecimento ligada a temperatura de 100 °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.

Além dos eletrodos, a membrana de PBI foi cortada em formato quadrado com um tamanho aproximada de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  e imediatamente submersa em 85 wt. % ácido fosfórico. A membrana foi mantida no ácido para sua impregnação por, pelo menos, duas semanas. Antes de seu uso, o ácido remanescente na sua superfície foi removido com ajuda de papel de filtro. O conjunto formado pelos eletrodos e a membrana polimérica formam um sanduíche que constitui o coração do eletroreformador. 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. Um esquema aproximado do arranjo é apresentado na Figura 9.



**Figura 9.** Representação esquemática do arranjo dos elementos integrantes do eletroreformador

Para as análises na célula foi preparada uma solução de combustível etanol: água em uma proporção volumétrica 1:2 (corresponde aproximadamente a 5,7 mol L<sup>-1</sup> de etanol).<sup>86</sup> A solução de combustível foi impulsionada com ajuda de uma bomba peristáltica (Exatta bombas, Brasil) até o vaporizador e, seguidamente, introduzida na célula a combustível. A vazão de alimentação ao vaporizador foi de 0,5 mL min<sup>-1</sup>

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 reprodutíveis. Ao eletroreformador foi acoplado um espectrômetro de massa na saída da corrente anódica com ajuda de uma união em T. As massas monitoradas durante os ensaios eletroquímicos foram a 22 para o CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), 29 para o acetaldeído (CHO<sup>+</sup>, com contribuição vindoura do etanol, subtraída a partir das curvas de calibração), 31 para etanol (CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>), 60 para o ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH<sup>+</sup>) e 61 para o acetato de etila (CH<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub><sup>+</sup>). As curvas de calibração são apresentadas Figura 10. Estas curvas de calibração são importantes para eliminar as sobreposições de um composto sobre os outros, como é o caso do etanol, ácido acético e acetato de etila sobre o acetaldeído. Com ajuda das curvas de calibração foi possível transformar as m/z detectadas nos sinais correspondentes à m/z que emite o máximo de sinal (29 para o acetaldeído, 31 para o etanol, 44 para o CO<sub>2</sub> e 43 para ácido acético e acetato de etila. Através da relação entre os sinais máximos é possível estimar a distribuição relativa dos produtos, de acordo com as equações 12 a 15.<sup>87</sup>

$$\% \text{ CO}_2 = \frac{I_{44,\text{CO}_2}}{I_{44,\text{CO}_2} + I_{29,\text{acetaldeído}} + I_{43,\text{ácido acético}} + I_{43,\text{acetato de etila}} \quad (12)$$

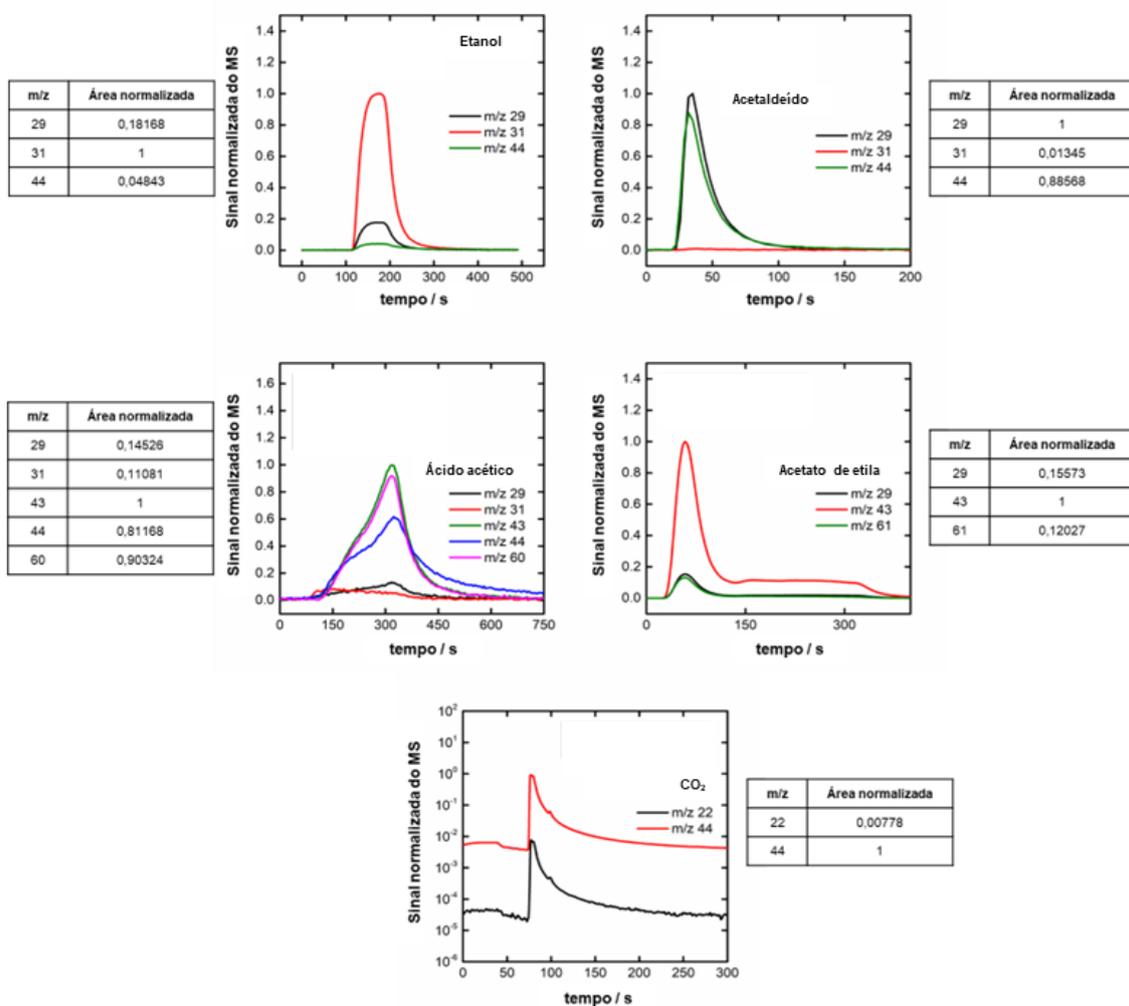
$$\% \text{ acetaldeído} = \frac{I_{29,\text{acetaldeído}}}{I_{44,\text{CO}_2} + I_{29,\text{acetaldeído}} + I_{43,\text{ácido acético}} + I_{43,\text{acetato de etila}} \quad (13)$$

$$\% \text{ ácido acético} = \frac{I_{43,\text{ácido acético}}}{I_{44,\text{CO}_2} + I_{29,\text{acetaldeído}} + I_{43,\text{ácido acético}} + I_{43,\text{acetato de etila}} \quad (14)$$

$$\% \text{ acetato de etila} = \frac{I_{43,\text{acetato de etila}}}{I_{44,\text{CO}_2} + I_{29,\text{acetaldeído}} + I_{43,\text{ácido acético}} + I_{43,\text{acetato de etila}} \quad (15)$$

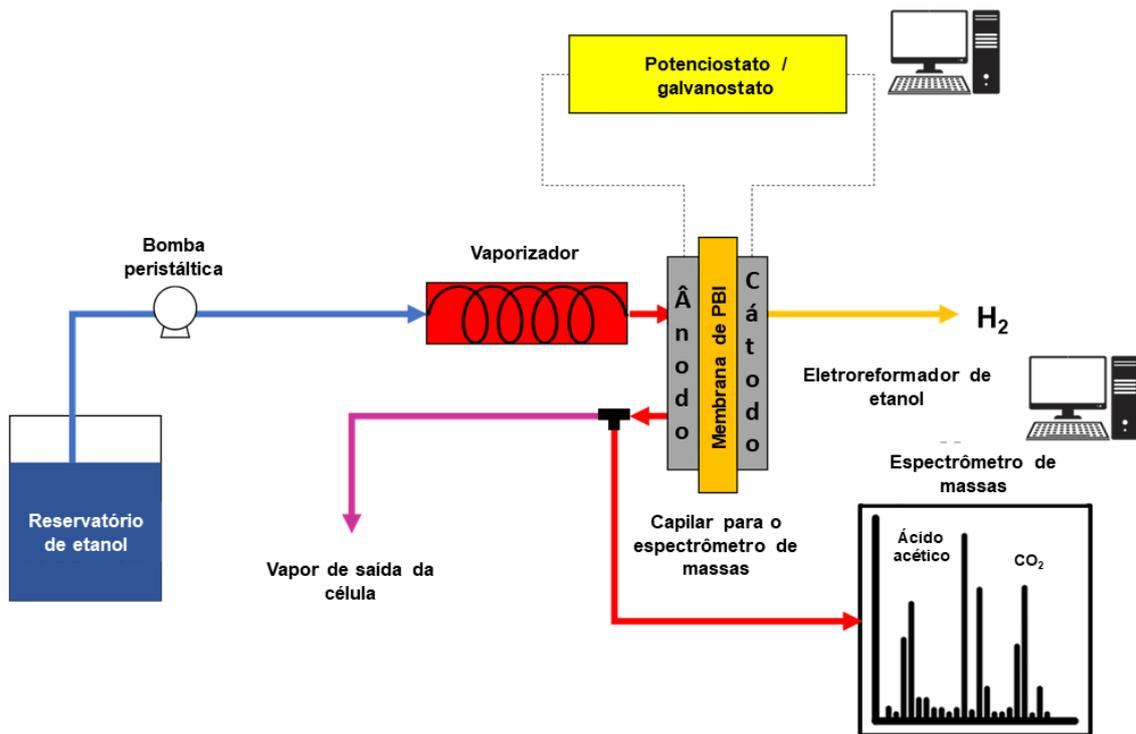
O hidrogênio foi monitorado através da corrente de saída da célula, monitorando-se, além da massa 2, as massas aqui elencadas para cada composto com o intuito de

verificar se havia cruzamento. É importante destacar que apenas a massa 2 variava durante os experimentos, de forma que foi possível seu seguimento prévia realização de uma curva de calibração.

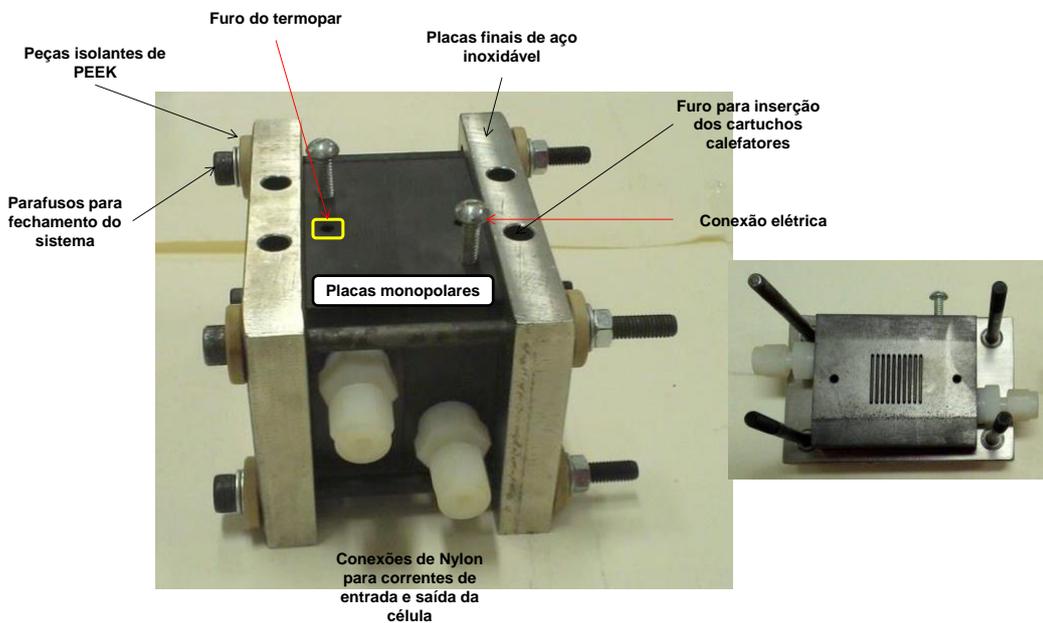


**Figura 10.** Curvas de calibração dos diferentes compostos identificados durante a análise dos produtos de saída do eletroreformador de etanol

A Figura 11 apresenta um esquema do dispositivo experimental usado para estas medidas. Como pode ser observado, a saída da célula é constantemente monitorada com ajuda do espectrômetro de massas para seguir a evolução das massas acima listadas. Finalmente, a Figura 12 apresenta um esquema das placas terminais do eletroreformador fabricadas em grafite com a geometria dos canais em paralelo, além das conexões elétricas e as correspondentes de acesso e saída de reagentes e produtos, respectivamente.



**Figura 11.** Representação esquemática do dispositivo experimental usado. Adaptado da referência 14

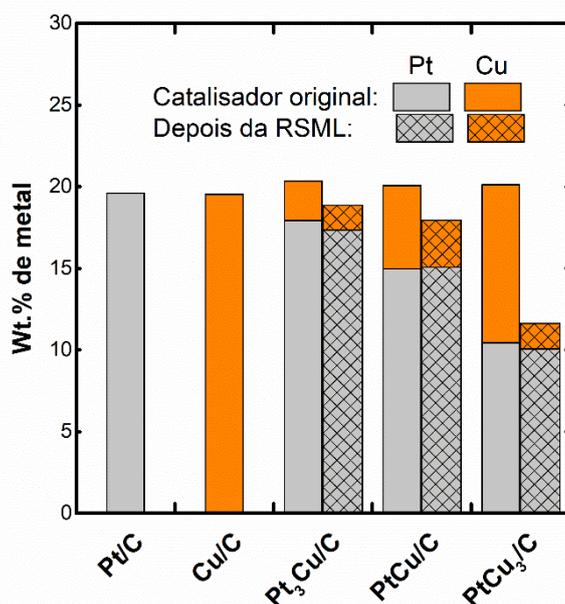


**Figura 12.** Imagem das placas de grafite usadas no eletrorreformador

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Composição dos catalisadores

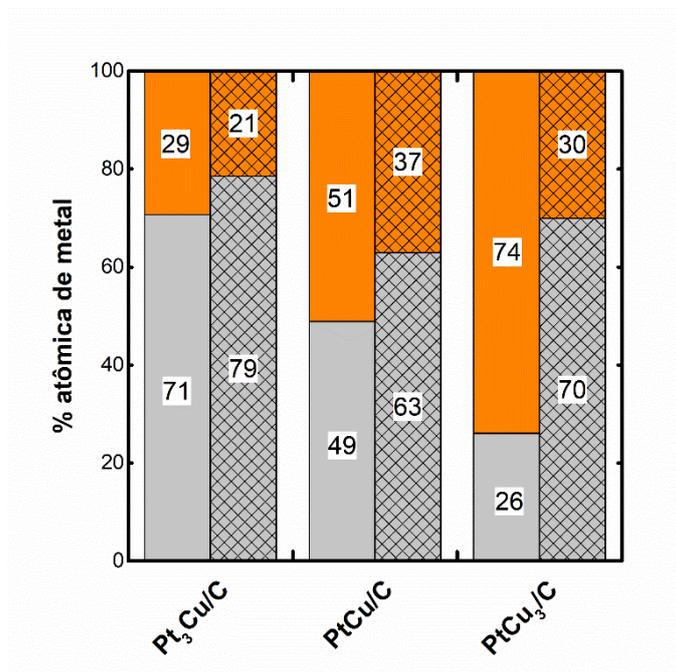
Após a preparação dos catalisadores, é necessário verificar a real composição dos catalisadores. Como resumo dos resultados correspondentes às análises termogravimétricas e de ICP, apresentam-se os resultados nas Figura 13 e 14. É importante destacar que as composições do material original correspondem aos valores depois do tratamento térmico dos materiais bimetálicos.



**Figura 13.** Composição metálica, separando por metal, dos catalisadores preparados (nomeação pela razão nominal dos metais)

A partir da Fig. 13, é possível observar que a carga metálica dos catalisadores originais ficou próxima da nominal, estabelecida em 20 wt. % sobre o C. Após o tratamento de RSML, observa-se uma acentuada queda na porcentagem mássica de cobre, corroborando a remoção seletiva deste metal. Já no caso da Pt, as variações são muito pequenas, o que referenda a estabilidade deste metal mesmo em ambientes mais agressivos. No caso das razões atômicas entre os metais, observa-se para os materiais originais valores próximos aos nominais, com a exceção do material mais rico em Pt em que o material foi preparado para resultar em 75:25 e resultou em 71:29. Mais importante são os resultados derivados do processo de RSML, que levam a um enriquecimento na proporção de Pt como cabe esperar a partir dos resultados da Fig. 13. A combinação dos

resultados apresentados nas Figs. 13 e 14 já são um primeiro indício do êxito da remoção seletiva do Cu. A Tabela 3 apresenta as variações na porcentagem de cobre para os diferentes eletrocatalisadores bimetálicos, assim com sua denominação daqui em diante.



**Figura 14.** Variação da razão atômica entre Pt e Cu em função do tratamento RSML

**Tabela 3.** Porcentagem de cobre removida dos catalisadores após o tratamento de RSML assim como a notação a ser usada em diante

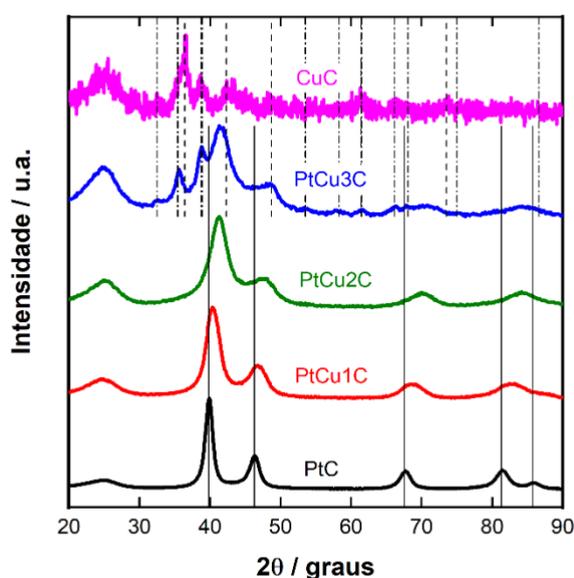
Catalisador	Notação material original	Notação material após tratamento térmico	Notação após RSML do Cu	Porcentagem mássica de Cu removido	Composição final
Pt <sub>3</sub> Cu/C	PtCu1C	PtCuTT1C	PtCuD1C	38,0	Pt <sub>79</sub> Cu <sub>21</sub> /C
PtCu/C	PtCu2C	PtCuTT2C	PtCuD2C	43,2	Pt <sub>63</sub> Cu <sub>27</sub> /C
PtCu <sub>3</sub> /C	PtCu3C	PtCuTT3C	PtCuD3C	84,0	Pt <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> /C

Como esperado, quanto maior é a proporção de cobre no catalisador original, maior é a fração de cobre removido por consequência da maior presença deste metal lábil. Entretanto, resulta interessante dar atenção à fração de cobre removida do material PtCuTT2 em comparação com o PtCuTT3. Enquanto a transição do material 1 para o 2

supõe um aumento de 5,2% da fração de Cu removida, na transição 2 para 3 o aumento é de 40,8%. As seguintes análises poderão esclarecer este comportamento.

#### 4.2. Análise de difração de raios-X

Em seguida foram analisadas a cristalinidade dos materiais preparados mediante difração de raios-X. Neste ponto, é necessário apresentar os difratogramas dos materiais inicialmente preparados, aqueles tratados termicamente em atmosfera redutora e os tratados por RSML. A Figura 15 apresenta os difratogramas dos catalisadores originalmente preparados.



**Figura 15.** Difratograma dos materiais originais (—: picos de difração da Pt, - - - -: picos do Cu<sub>2</sub>O, e ·····: picos do CuO)

Como pode ser observado, os picos dos materiais PtC, PtCu1C e PtCu2C apresentam os picos característicos de uma rede FCC com um deslocamento para ângulos maiores, indicativa de uma contração da rede cristalina. Isto é indicativo da formação de uma solução sólida PtCu. Por outro lado, em função da forma e largura do arranjo cristalino (111) da Pt, correspondente a um ângulo de 40° aproximadamente, é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos mediante a equação de Scherrer e o grau de liga mediante a lei de Vegard. É importante destacar que no caso do material PtCu3C foi feito um trabalho de deconvolução para eliminar a contribuição abundante dos óxidos de cobre sobre o pico (111) para estimar o parâmetro de rede e o tamanho médio do cristalito.

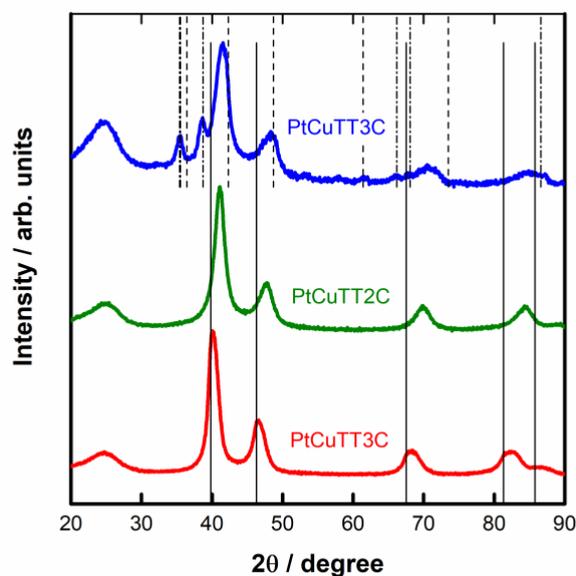
Neste material, cabe destacar a presença de dois picos no entorno de 35,5 e 38,8°, ambos associados a arranjos cristalinos (111) e (200) do óxido cúprico. Já no caso do CuC, existem picos tanto do óxido cúprico, nos ângulos 2 $\theta$  antes citado, além do pico mais notável do óxido cuproso (111) a 36,4°. A Tabela 4 resume as principais informações que podem ser extraídas das análises de difração. Para estimação do tamanho médio do cristalito, parâmetro de rede, composição da liga e porcentagem de Cu na liga foram usadas as equações 6 a 10.

**Tabela 4.** Principais parâmetros extraídos dos difratogramas

	<b>d<sub>DRX</sub> / nm</b>	<b>a / nm</b>	<b>Composição da liga</b>	<b>% Cu na liga</b>
<b>PtC</b>	7,0	0,3915		
<b>PtCu1C</b>	3,7	0,3878	Pt <sub>88</sub> Cu <sub>12</sub>	41
<b>PtCu2C</b>	2,7	0,3802	Pt <sub>63</sub> Cu <sub>37</sub>	73
<b>PtCu3C</b>	2,4	0,3772	Pt <sub>53</sub> Cu <sub>47</sub>	64

Como pode ser observado, à medida que aumenta a carga de Cu no catalisador, existe uma redução no tamanho do cristalito. É possível que o cobre atue como “agente protetor” que evite o crescimento dos cristais de Pt comparado com os materiais com menor carga de cobre ou, inclusive, o PtC. Por outro lado, a redução do parâmetro de rede indica a inclusão dos átomos de Cu dentro da rede cristalina da Pt, formando uma solução sólida cuja composição se enriquece mais em Cu conforme a quantidade deste na formulação do catalisador é maior. Finalmente, cabe destacar um incremento na porcentagem de cobre integrada na liga na transição do material PtCu1C (menos Cu) para o material PtCu2C (intermediário), enquanto esta porcentagem se reduz novamente no material PtCu3C (mais Cu). Isto poderia indicar uma certa “saturação” dos nanocristais de Pt, os quais não conseguem inserir na mesma proporção em que aumenta a carga de cobre, átomos deste metal na rede cristalina, ficando então como outra fase cristalina diferente, como, de fato, observa-se nos difratogramas pela presença dos sinais do CuO. Para o material CuC, os sinais demonstram que o material preparado é majoritariamente amorfo. Outrossim, a sobreposição de picos, assim como o fato de os picos não serem tão definidos como nos casos anteriores, impediu analisar o difratogramas.

Na sequência se apresentam os resultados dos materiais bimetálicos submetidos a tratamento térmico. A Figura 16 apresenta os correspondentes difratogramas. As principais informações que podem ser extraídas da Fig. 16 são apresentadas na Tabela 5.



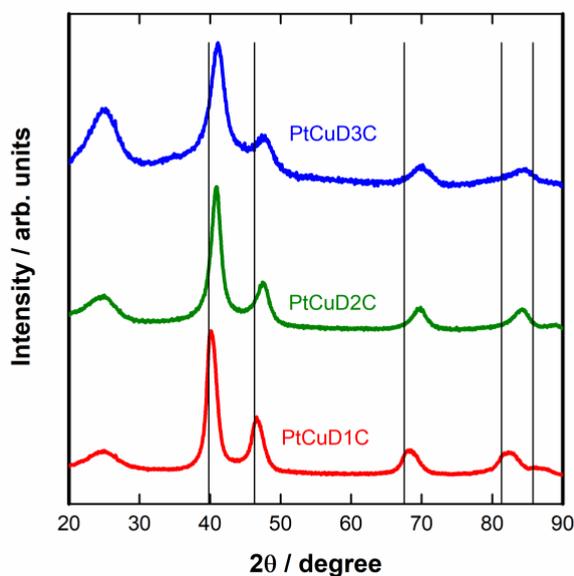
**Figura 16.** Difratogramas dos materiais tratados termicamente em atmosfera redutora (—: picos de difração da Pt, - - - -: picos do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , e .....: picos do  $\text{CuO}$ )

**Tabela 5.** Principais parâmetros extraídos dos difratogramas

	$d_{\text{DRX}} / \text{nm}$	$a / \text{nm}$	Composição da liga	% Cu na liga
<b>PtCuTT1C</b>	5,6	0,3861	$\text{Pt}_{83}\text{Cu}_{17}$	59
<b>PtCuTT2C</b>	5,3	0,3789	$\text{Pt}_{59}\text{Cu}_{41}$	82
<b>PtCuTT3C</b>	4,0	0,3767	$\text{Pt}_{51}\text{Cu}_{49}$	66

Como pode ser observado, existe um aumento do tamanho médio do cristal por consequência do tratamento térmico, o que pode ser considerado natural pelo efeito do tratamento na atmosfera redutora com temperatura pelo fenômeno de sinterização térmica.<sup>88</sup> Além disso, é possível observar um aumento pequeno na presença do cobre na liga, devido à possível inserção de átomos de cobre reduzidos ou segregados que se incorporam com o auxílio do aumento da temperatura e a presença do hidrogênio à rede cristalina da Pt.

Finalmente, a Figura 17 apresenta os difratogramas dos eletrocatalisadores submetidos ao tratamento químico RSML. A Tabela 6 apresenta as principais informações a serem extraídas dos difratogramas dos materiais tratados por RSML.



**Figura 17.** Difratogramas dos materiais submetidos ao tratamento RSML

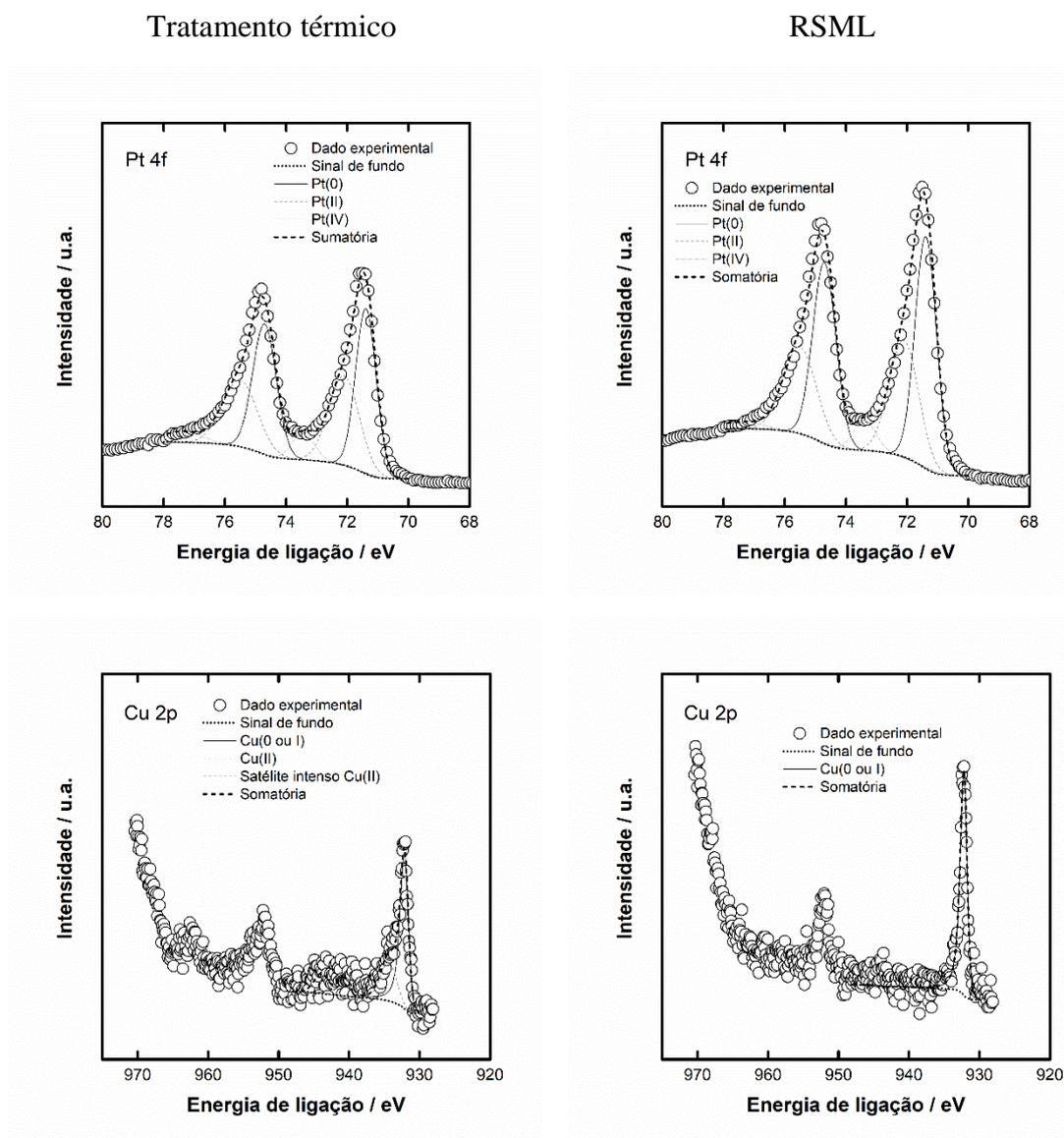
**Tabela 6.** Principais parâmetros extraídos dos difratogramas

	$d_{DRX}$ / nm	$a$ / nm	Composição da liga	% Cu na liga
<b>PtCu1DC</b>	5,3	0,3880	Pt <sub>88</sub> Cu <sub>12</sub>	55
<b>PtCu2DC</b>	5,2	0,3823	Pt <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub>	82
<b>PtCu3DC</b>	3,6	0,3804	Pt <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub>	100

Como pode ser observado, depois do tratamento RSML, existe um decréscimo no tamanho médio do cristalito, o que pode ser associado, de fato, à remoção de parte dos átomos de Cu na solução sólida, levando à redução líquida do tamanho dos cristais. Além disto, produz-se um efeito de incrementar até 100% a participação do Cu na liga no caso do material bimetálico 3, de forma que este tratamento parece remover, neste caso, qualquer vestígio de óxido de cobre, apenas restando Cu ligado.

### 4.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Com o intuito de explorar mais o ocorrido durante o processo de RSML, foram realizados espectros de XPS aos catalisadores bimetálicos após o tratamento térmico e após o tratamento químico de RSML. As Figuras 18 a 20 apresentam os espectros dos dois metais, bem como o resultado da composição superficial e a razão entre os estados de oxidação, com foco nos sinais da platina e do cobre. Nas Tabelas 7 a 9 se recolhem as principais informações dos diferentes materiais, referidas a composição superficial e estado de oxidação.



**Figura 18.** Comparação entre os materiais PtCu1TTC e PtCu1DC para os sinais Pt4f e Cu2p

**Tabela 7.** Principais informações a extrair dos espectros de XPS do material PtCu1

<b>PtCuTT1C</b>			<b>PtCuD1C</b>		
Elemento	Estado de oxidação	%	Elemento	Estado de oxidação	%
Pt 4f	0	50	Pt 4f	0	55
	II	41		II	38
	IV	9		IV	7
Cu 2p	0 ou I	55	Cu 2p	0 ou I	100
	II	45		II	0
Razão Pt/Cu superficial		4,01	Razão Pt/Cu superficial		9,17

**Tabela 8.** Principais informações a extrair dos espectros de XPS do material PtCu2

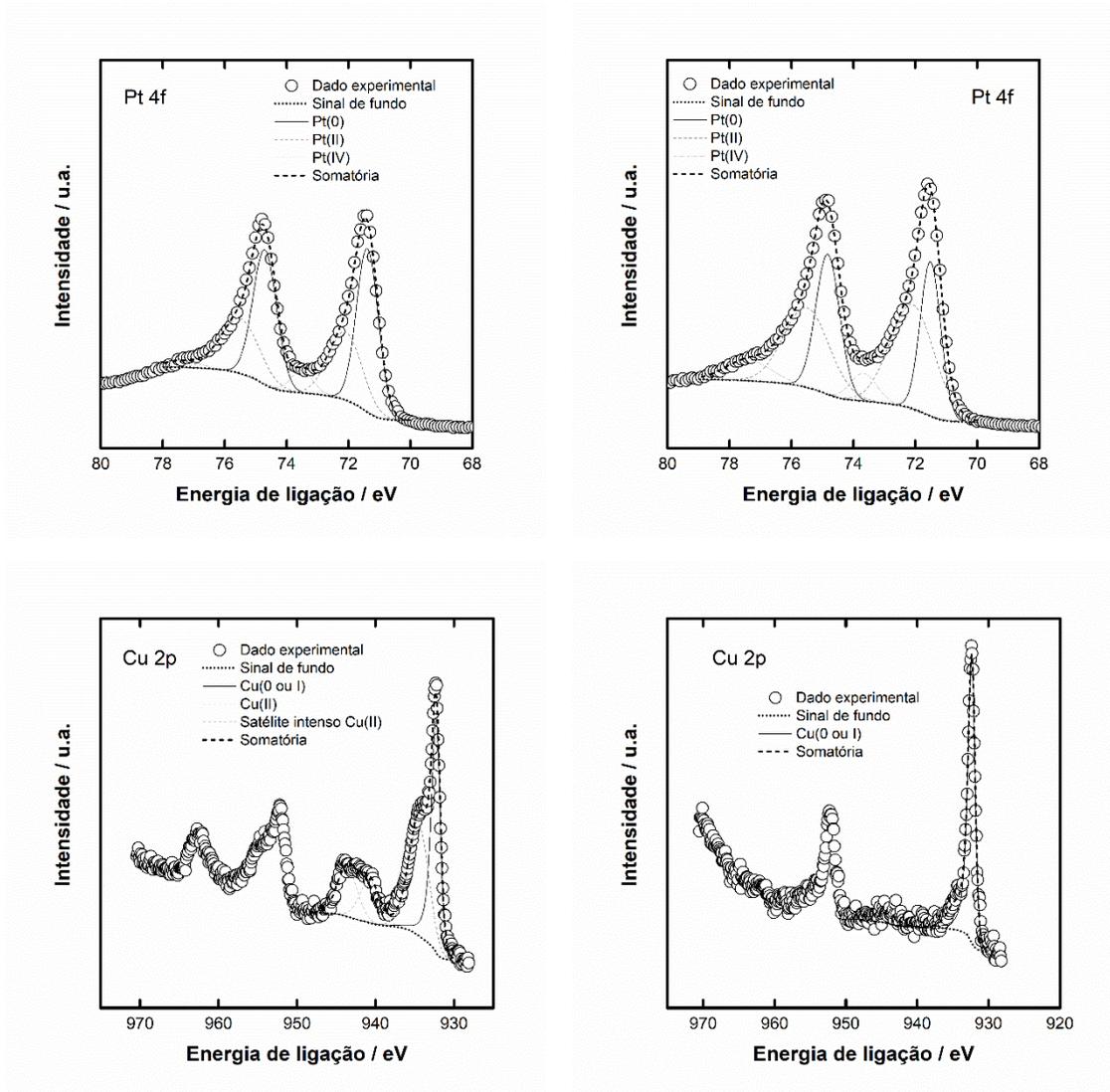
<b>PtCuTT2C</b>			<b>PtCuD2C</b>		
Elemento	Estado de oxidação	%	Elemento	Estado de oxidação	%
Pt 4f	0	56	Pt 4f	0	37
	II	36		II	54
	IV	8		IV	9
Cu 2p	0 ou I	23	Cu 2p	0 ou I	100
	II	77		II	0
Razão Pt/Cu superficial		0,92	Razão Pt/Cu superficial		3,64

**Tabela 9.** Principais informações a extrair dos espectros de XPS do material PtCu3

<b>PtCuTT3C</b>			<b>PtCuD3C</b>		
Elemento	Estado de oxidação	%	Elemento	Estado de oxidação	%
Pt 4f	0	48	Pt 4f	0	44
	II	24		II	43
	IV	28		IV	13
Cu 2p	0 ou I	11	Cu 2p	0 ou I	100
	II	89		II	0
Razão Pt/Cu superficial		0,43	Razão Pt/Cu superficial		5,02

### Tratamento térmico

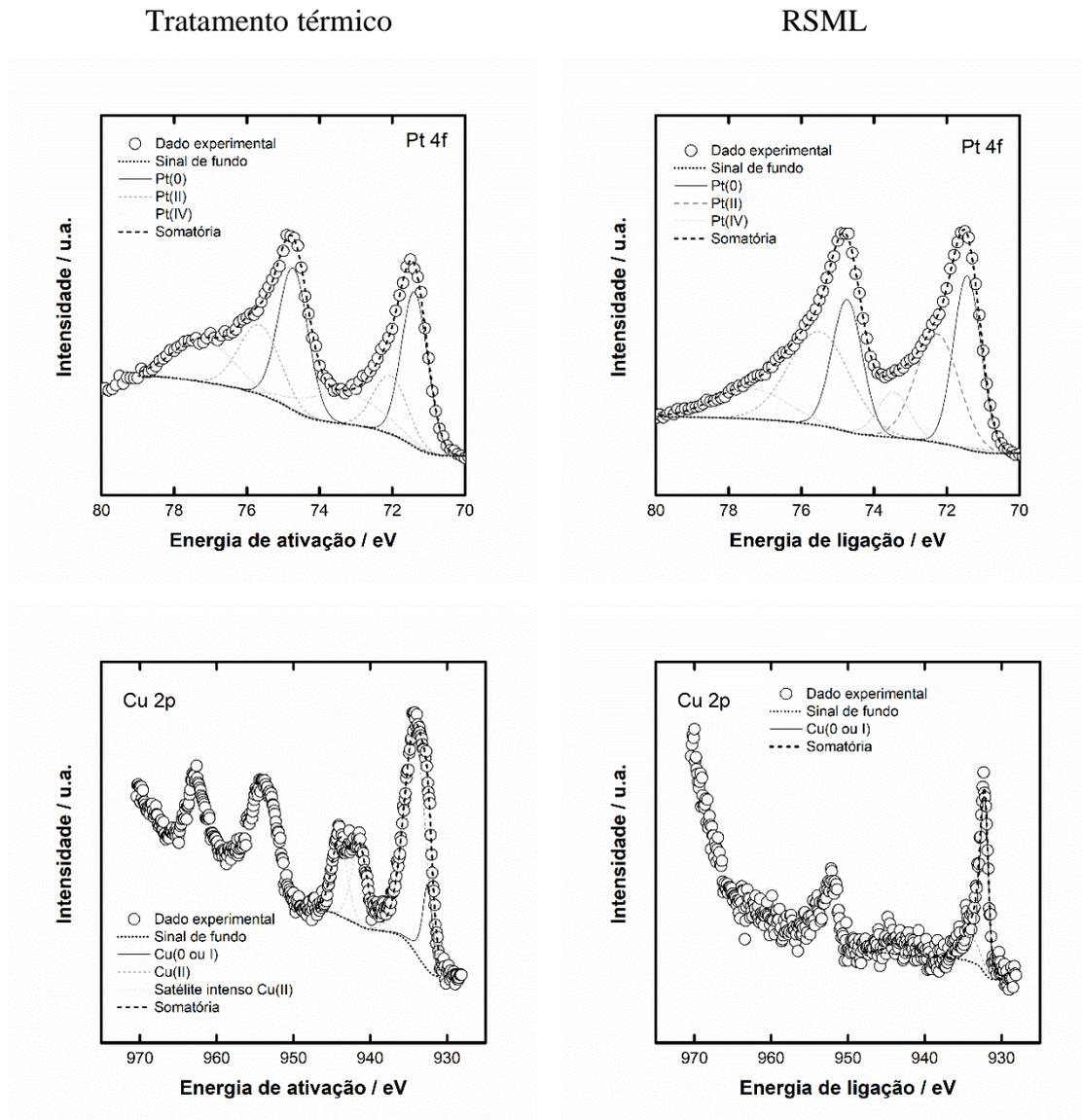
### RSML



**Figura 19.** Comparação entre os materiais PtCu<sub>2</sub>TTC e PtCu<sub>2</sub>DC para os sinais Pt4f e Cu2p

A partir dos dados das Tabelas 7 a 9 é possível observar que existe um real enriquecimento da superfície das nanopartículas metálicas por efeito do tratamento por RSML. A razão Pt:Cu se incrementa notavelmente em todos os materiais, tanto mais quanto maior é a proporção de cobre no catalisador pela efetiva remoção do metal cobre da superfície. Além disto, cabe destacar as mudanças no estado de oxidação nas espécies remanescentes de cobre, passando de uma fração importante de CuO para praticamente desaparecer, ficando apenas na forma de Cu metálico ou Cu<sub>2</sub>O. Em função dos resultados apresentados em termos de composição bulk do material, difração de raios-X e XPS, é

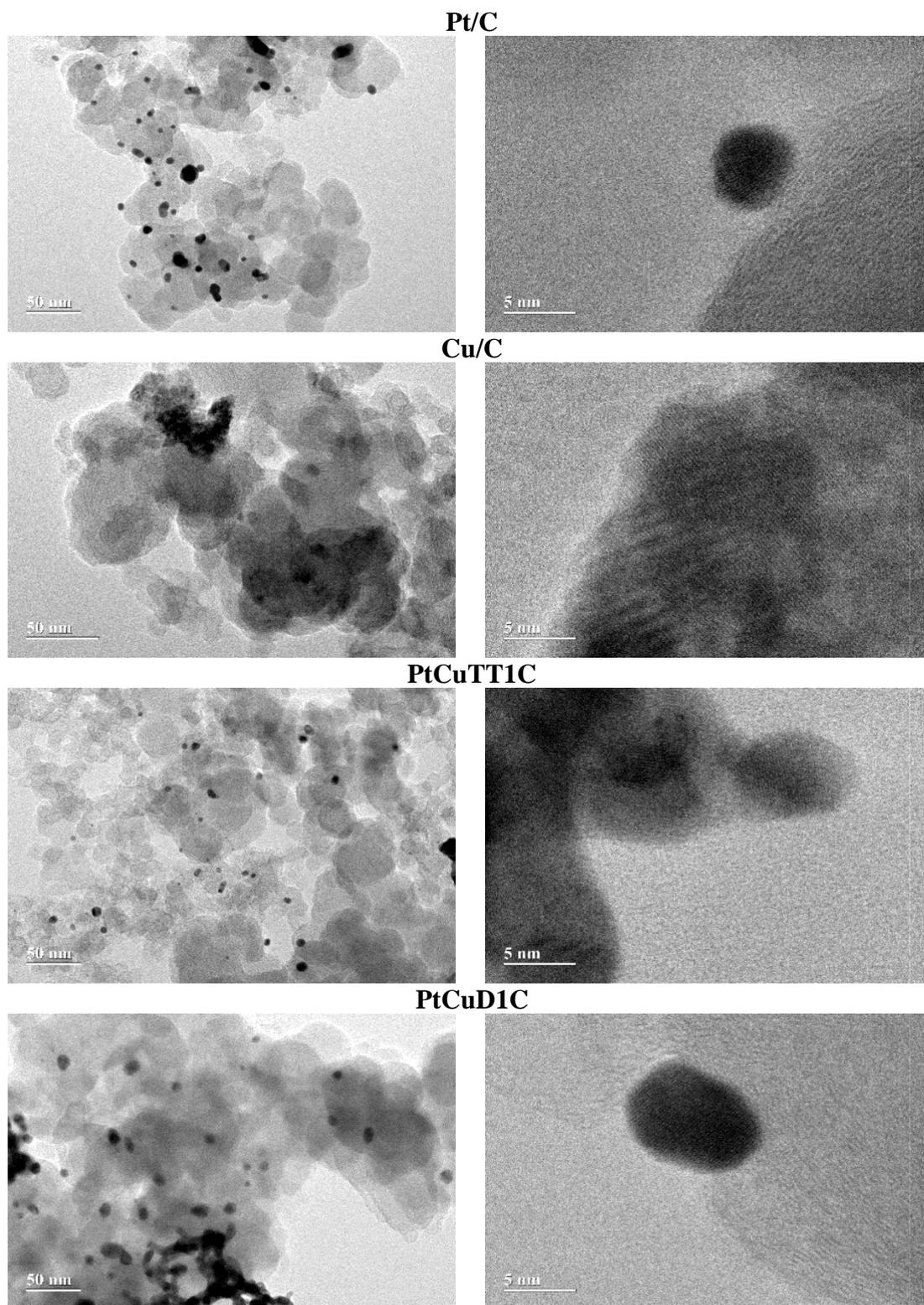
possível afirmar que o objetivo de remover seletivamente uma fração importante do cobre superficial tem sido conseguido, conduzindo à formação da desejada estrutura *pseudo*-casca-núcleo. Além disto, a importante remoção do Cu da superfície pode explicar a redução no tamanho dos cristalitos depois do tratamento RSML, especialmente significativa para o material 3.

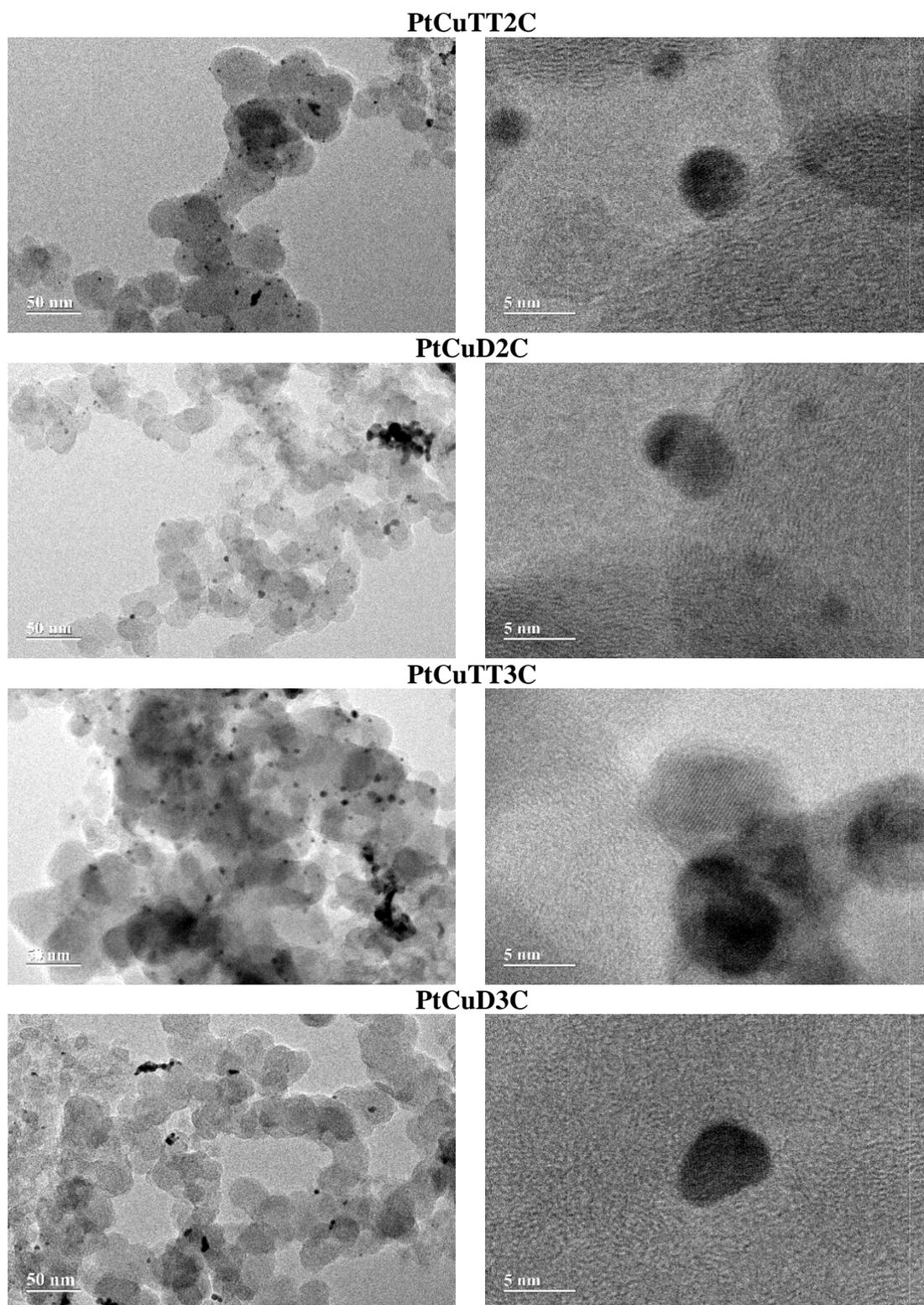


**Figura 20.** Comparação entre os materiais PtCu3TTC e PtCu3DC para os sinais Pt4f e Cu2p

#### 4.4. Distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio. Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 21 apresenta as imagens de microscopia eletrônica dos diferentes catalisadores.

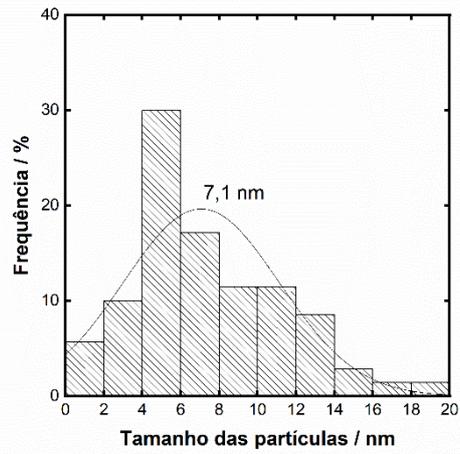




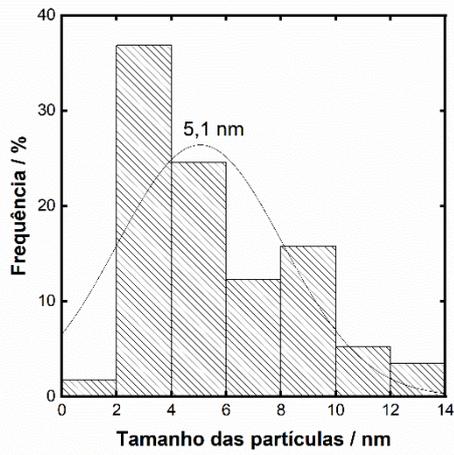
**Figura 21.** Imagens de microscopia eletrônica dos diferentes catalisadores. A direita, apresentam-se as imagens de alta resolução

A Figura 22 apresenta os correspondentes histogramas dos catalisadores preparados.

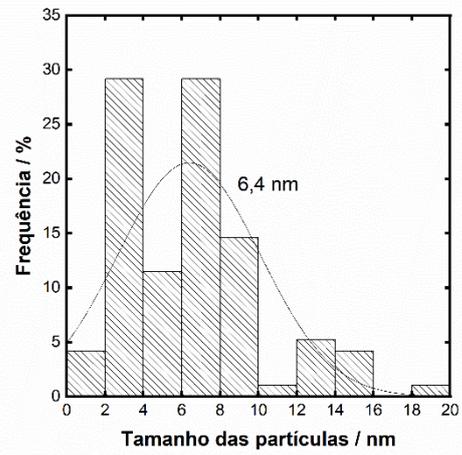
### Pt/C



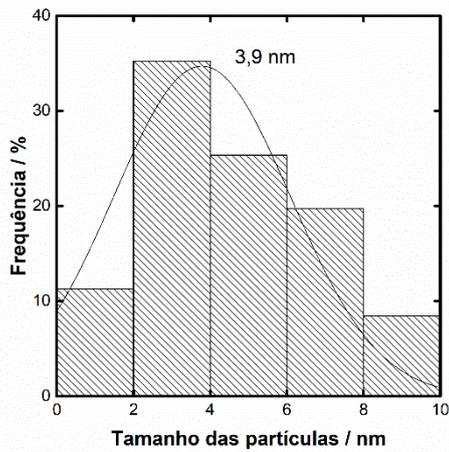
### PtCuTT1C



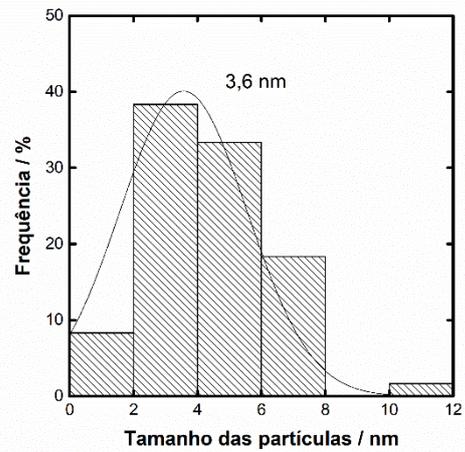
### PtCuD1C

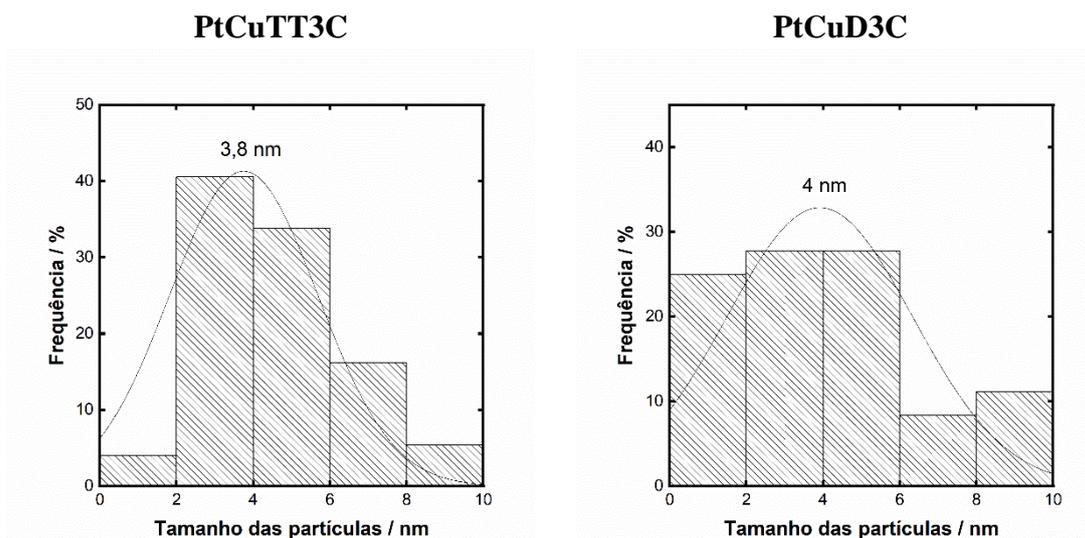


### PtCuTT2C



### PtCuD2C





**Figura 22.** Histogramas dos tamanhos de partícula dos diferentes catalisadores (No caso do material CuC não foi realizada a distribuição de tamanho de partículas devido à falta de dispersão destas)

Como pode ser observado, no caso do material monometálico PtC, as partículas são relativamente grandes (tamanho médio de 7,1 nm), o que pode ser associado ao uso do redutor forte borohidreto de sódio.<sup>89</sup> No caso dos materiais bimetálicos, é observado uma redução do tamanho médio das partículas conforme aumenta a carga de Cu, de forma que este segundo metal pode exercer um efeito protetor que evita a aglomeração das nanopartículas. Neste sentido, fica mais evidente a distribuição mais heterogênea dos tamanhos para os materiais de PtCu1. Finalmente, o procedimento de RSML parece ter um impacto não bem definido nos tamanhos das partículas, aumentando no caso dos materiais 1 e 3, e reduzindo-se no caso do material 2, o que pode ser devido à ação fortemente oxidante do HNO<sub>3</sub> combinado com eventuais rearranjos das nanopartículas durante o processo corrosivo superficial do cobre. Estes resultados são importantes para a posterior análise dos resultados eletroquímicos, não só na base dos diferentes tamanhos das partículas, senão também em função dos efeitos benéficos elencados no referencial teórico.

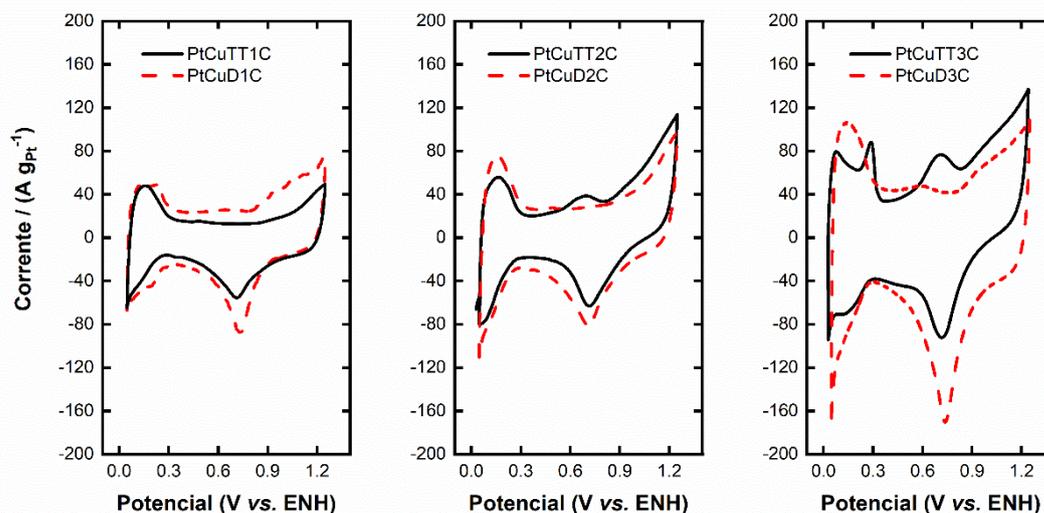
#### 4.5. Caracterização Eletroquímica na célula de vidro de três eletrodos

##### 4.5.1. Brancos voltamperométricos

Uma das características mais importantes dos brancos de voltamperometria cíclica (ensaios realizados apenas na presença do eletrólito) é que permitem obter uma

“radiografia” do material em função dos picos, sua posição e sua intensidade.<sup>90</sup> Neste sentido, esta técnica pode servir para enxergar eventuais mudanças estruturais nos catalisadores. Neste sentido, antes de abordar os materiais que eventualmente serão levados ao eletroreformador, é interessante olhar às variações nos perfis dos brancos voltamperométricos antes e depois do tratamento RSML. A Figura 23 apresenta os brancos voltamperométricos antes e depois do tratamento por RSML.

Como pode ser observado, em primeiro lugar existe uma intensificação no sinal dos picos de adsorção de hidrogênio (varredura anódica, faixa de potencial entre 0 e 0,4 V vs. ENH), o que indica que a área superficial disponível eletroquimicamente se incrementa durante este tratamento. Isto é uma evidência de uma mudança na superfície da nanopartícula onde a exposição superficial é maior. Considerando que não houve mudança (ou até incremento) no tamanho das nanopartículas, o surgimento de estruturas superficiais irregulares pode explicar este comportamento, tanto mais intenso quanto maior é a carga de cobre na formulação do catalisador.

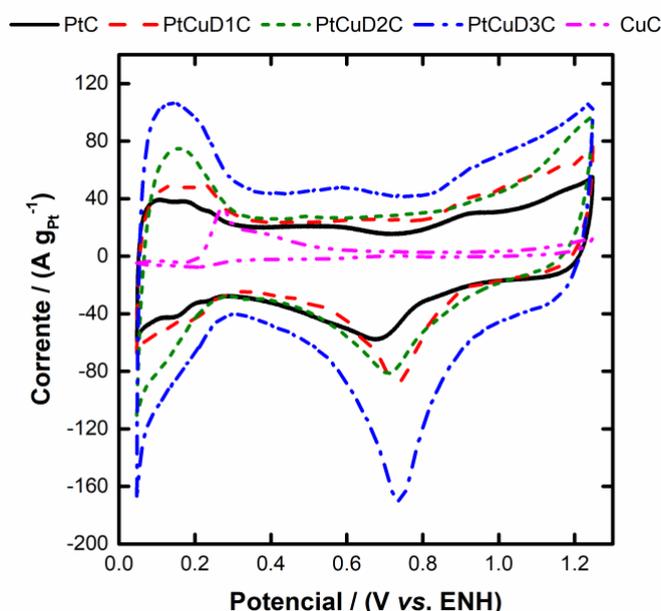


**Figura 23.** Branco voltamperométricos dos materiais antes e depois do processo de RSML (eletrólito  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais)

Um segundo aspecto interessante é a mudança dos perfis voltamperométricos, especialmente em aqueles onde a carga de cobre é maior. Nos matéria 2, existe um pico na região de  $0,7 \text{ V vs. ENH}$  para o material TT que desaparece no material D. No material TT2, a presença deste pico é associada ao cobre superficial integrado na liga, cujo

comportamento é diferente do cobre segregado observado no pico de oxidação a aproximadamente 0,25 V vs. ENH observado no material TT3. No primeiro caso, o pico se associa ao Cu superficial integrado na liga, muito menos lábil que o cobre segregado,<sup>91,92</sup> que oxida a um potencial inferior (*ipsis litteris* da referência 92 “...*Cu behaving like bulk Cu*,...”). Estes picos desaparecem nos materiais D, indicativa da remoção massiva do cobre da superfície da nanopartícula, bem como se intensificam todos os sinais associado à platina, tanto as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio, quando a oxidação/redução da superfície da Pt a (hidr)óxidos.

A Figura 24 apresenta os brancos voltamperométricos dos materiais PtC, todos os materiais D e o CuC.



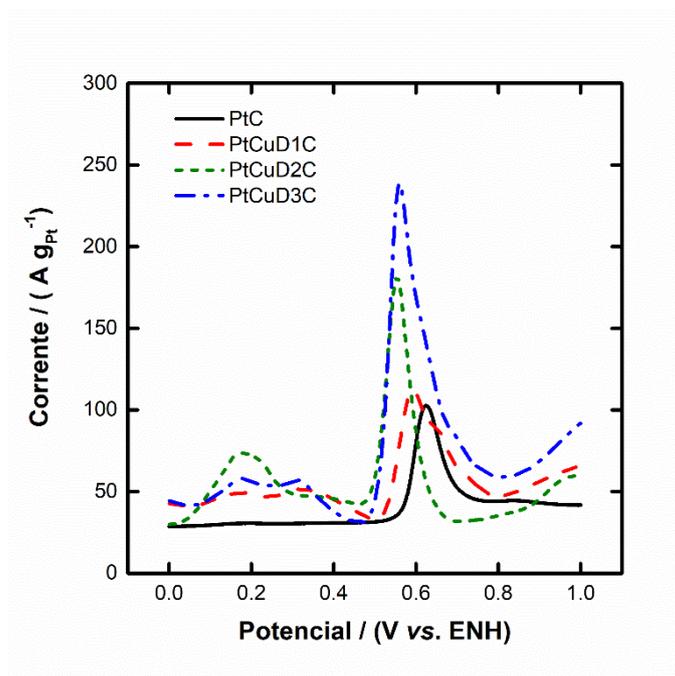
**Figura 24.** Brancos voltamperométricos dos diferentes catalisadores preparados (eletrólito 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais, com exceção do material CuC que foi normalizado vs. a massa de Cu)

Como pode ser observado, todos os materiais apresentam um perfil relativamente parecido com exceção do CuC. Neste caso, aparece um pico intenso entorno a 0,25 V (potenciais referidos ao ENH) com uma lenta queda até 0,7 V, associados ao processo de dissolução das espécies presentes de Cu(0) e Cu(I), como amplamente observado na literatura.<sup>93,94</sup> No caso do material PtC, este apresenta os típicos pico associados às regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio, com pequenas montanhas associadas às diferentes

facetar cristalinas (111, 110 e 100), bem como o pico de oxidoredução do Pt para formar PtOH acima de 0,8 V.<sup>95,96</sup> No caso dos materiais bimetálicos D, é mantida a forma geral das curvas com algumas leves modificações. Em primeiro lugar, os picos associados às diferentes facetar cristalinas desaparecem na região de dessorção de hidrogênio (< 0,4 V vs. ENH na varredura anódica), o que pode ser devido a um remanescente de cobre (como visto nas análises de XPS) que interfere nos sinais convencionais da Pt. Por outro lado, a dupla camada se torna mais intensa na sequência D1 a D3, o que é devido à redução da carga metálica de Pt por efeito da remoção do cobre, o que torna mais intenso o sinal capacitivo do carbono.

#### 4.5.2. Curvas de oxidação de monocamada de CO previamente adsorvida

Com o intuito de poder avaliar a ASEA dos materiais, foram realizados os ensaios de oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvida (*CO stripping*). Os perfis voltamperométricos são apresentados na Figura 25.



**Figura 25.** Curvas de eletro-oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvida para os diferentes catalisadores (eletrólito 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais)

O pico presente entre 0,48-0,58 V vs. ENH com final entre 0,7 e 0,8 V vs. ENH corresponde com a eletro-oxidação da monocamada de CO adsorvida sobre a superfície

da Pt. A área do pico pode ser correlacionada à ASEA através da carga associada à oxidação de uma monocamada de CO, com um valor associado de 0,420 mC cm<sup>-2</sup> de Pt.<sup>97</sup> A equação 16 permite estimar este parâmetro, onde  $A_{CO}$  é a área associado à eletro-oxidação da monocamada de CO (considerando como linha base os brancos voltamperométricos),  $\nu$  é a velocidade de varredura e  $C_{CO}$  é a carga associada ao processo de eletro-oxidação da monocamada de CO (4,2 C m<sup>-2</sup> de Pt). Os valores correspondentes são apresentados na Tabela 10.

$$ASEA = \frac{A_{CO}}{\nu C_{CO}} \quad (16)$$

**Tabela 10.** Valores da ASEA para os diferentes catalisadores

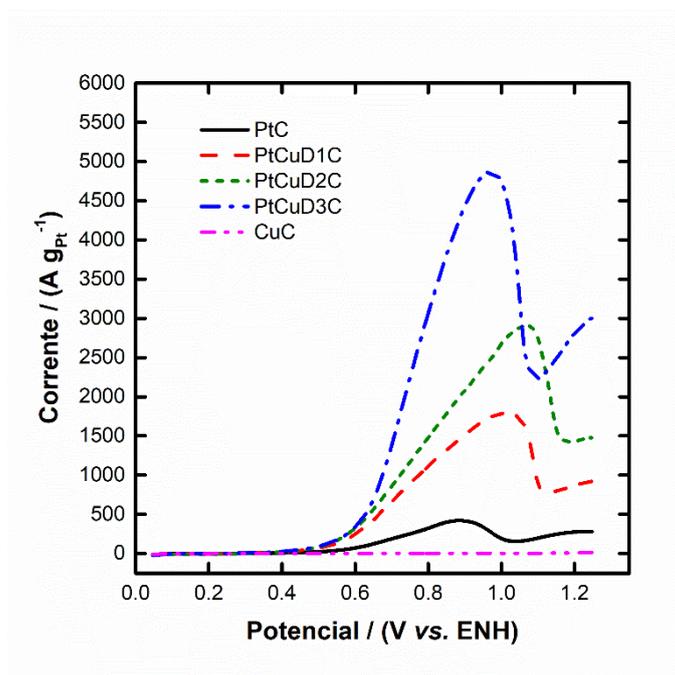
Catalisador	ASEA / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
PtC	25,4
PtCuD1C	40,0
PtCuD2C	49,3
PtCuD3C	73,1

Como pode ser observado, existe um incremento na ASEA conforme se transita desde o material monometálico até os bimetálicos. Considerando a variação na ASEA a um efeito puramente de tamanho de partícula, os resultados indicam uma redução no tamanho das partículas conforme aumenta a proporção de Cu na formulação inicial dos materiais. Cabe destacar o notável aumento que se produz entre os materiais 2 e 3, o que pode ser devido a, além da redução do tamanho da partícula (não tão evidente pelos histogramas dos imagens MET), pelo surgimento de uma superfície mais irregular (rugosa) da nanopartícula, favorecendo a exposição de uma área superficial maior. Cabe também destacar do formato da curva de eletro-oxidação a leve redução no potencial de início deste processo nos materiais bimetálicos, especialmente os 2 e 3. Isto poderia ser devido ao efeito eletrônico que o núcleo de liga PtCu exerce sobre a casca enriquecida em Pt, enfraquecendo a ligação desta com o CO, assim facilitando sua oxidação em potenciais menores.<sup>98</sup> Este resultado já pode ser um indicativo interessante para os estudos subsequentes de eletro-oxidação de etanol. Finalmente, as curvas de eletro-oxidação da monocamada de CO dos materiais D são, em termos gerais, semelhantes na

forma com a curva de PtC, o que serve também de evidência do enriquecimento superficial em Pt.

#### 4.5.3. Curvas voltamperométricas de eletro-oxidação de etanol

A Figura 26 apresenta as curvas de oxidação de etanol para os diferentes catalisadores. Diferentemente dos ensaios anteriores, estas medidas foram realizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como eletrólito e etanol como combustível, com o intuito de “aproximar” as condições desta análise àsquelas do eletroreformador.

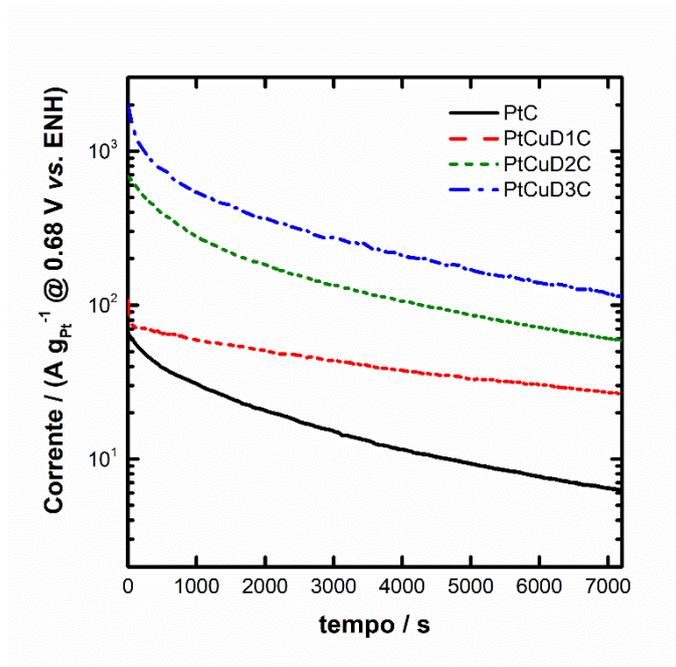


**Figura 26.** Voltamperogramas dos diferentes catalisadores para a eletro-oxidação de etanol (eletrólito  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$  e  $5 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais, com exceção do material CuC, normalizado com relação à massa de Cu)

Uma primeira observação que se extrai destas medidas é a inatividade do Cu para a eletro-oxidação do etanol. Já nos catalisadores baseados em Pt, existe uma notória melhora na performance quando aplicados os materiais PtCuD comparado ao Pt. A sequência de atividade é  $\text{PtCuD1} < \text{PtCuD2} < \text{PtCuD3}$ , o que pode ser devido à ação mais intensiva da RSML quando maior é a carga de Cu no material original. Isto poderia intensificar os efeitos benéfico do tratamento, como o aumento da área superficial, o efeito eletrônico e a alteração do parâmetro de rede.<sup>99</sup> A combinação deste fenômenos leva à maior atividade do material PtCuD3C frente aos outros catalisadores.

#### 4.5.4. Cronoamperometria para a eletro-oxidação de etanol

Para completar os ensaios na célula de três eletrodos de vidro, a Figura 27 apresenta os resultados correspondentes a um ensaio cronoamperométrico realizado a um potencial de 0,68 V vs. ENH. Dada a inatividade do Cu para eletro-oxidar ao etanol, não foi realizada medida desta natureza.

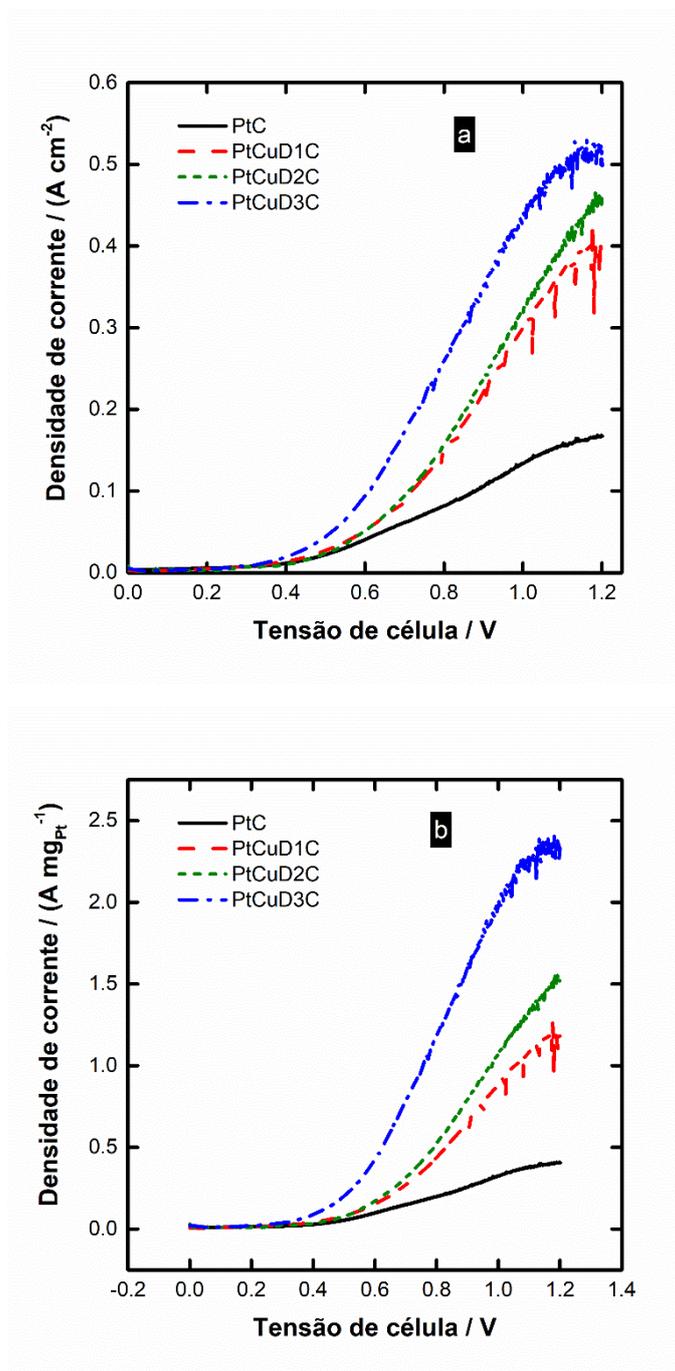


**Figura 27.** Curvas cronoamperométricas dos diferentes materiais (eletrólito 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 5 mol L<sup>-1</sup> de etanol a temperatura ambiente, perfis normalizados com relação à massa de Pt em função dos dados composicionais, com exceção do material CuC, normalizado com relação à massa de Cu)

Como pode ser observado, em concordância com as medidas voltamperométricas, os materiais bimetálicos PtCuD apresentaram um desempenho notoriamente superior à Pt. Este comportamento indica que os materiais bimetálicos submetidos ao processo de RSML são envenenados pelas espécies intermediárias formadas durante a eletro-oxidação do etanol (especialmente resíduos tais como o acetil (CH<sub>3</sub>CO<sub>ads</sub><sup>-</sup>) ou carbonila (CO<sub>ads</sub><sup>-</sup>)) em menor grau comparado ao material PtC. Desta forma, os efeitos benéficos da remoção superficial do cobre na liga anteriormente citados também auxiliam no melhor desempenho no ensaio cronoamperométrico.

#### 4.6. Medidas no eletroreformador de etanol

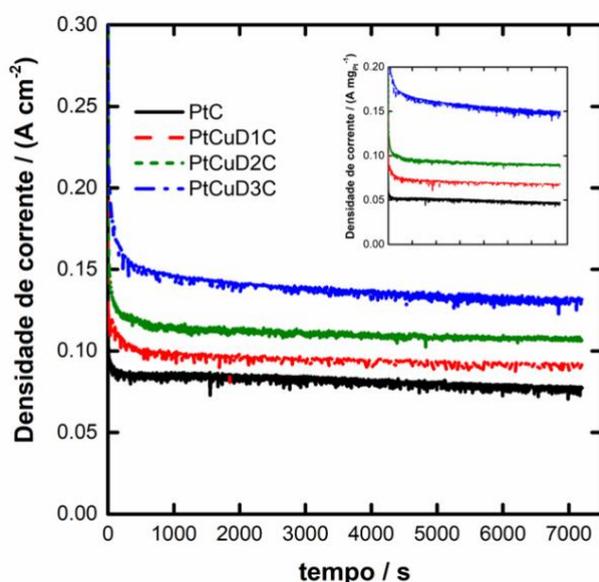
Para completar estes estudos, apresentam-se as curvas correspondentes à performance dos catalisadores PtCu e os materiais PtCuD no eletroreformador de etanol a 150 °C. A Figura 28 apresenta as correspondentes curvas de polarização.



**Figura 28.** Curvas de polarização a 150 °C do eletro reformador de etanol: (a) normalizadas vs. a área geométrica dos eletrodos, (b) normalizadas vs. a massa de Pt aplicada (combustível: mistura etanol:água 1:2 em volume, eletrólito polimérico de PBI impregnado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , vazão de combustível ao vaporizador de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ )

Como pode ser observado, os materiais bimetálicos superam notavelmente à PtC, com especial ênfase no caso do catalisador PtCuD3C, que apresentou a maior carga de cobre em sua preparação. Como no caso dos estudos voltamperométricos, o material com a maior carga deste metal reforça mais os efeitos benéficos. Os efeitos da maior área ativa exposta são especialmente visíveis na Fig. 28b onde a normalização é feita em função da massa, dada a maior área ativa do catalisador.

Ao igual que nos estudos de vidro da célula de três eletrodos, foi realizado um estudo de estabilidade durante 2 h a uma tensão do eletroreformador de 0,7 V. A Figura 29 apresenta os resultados correspondentes.

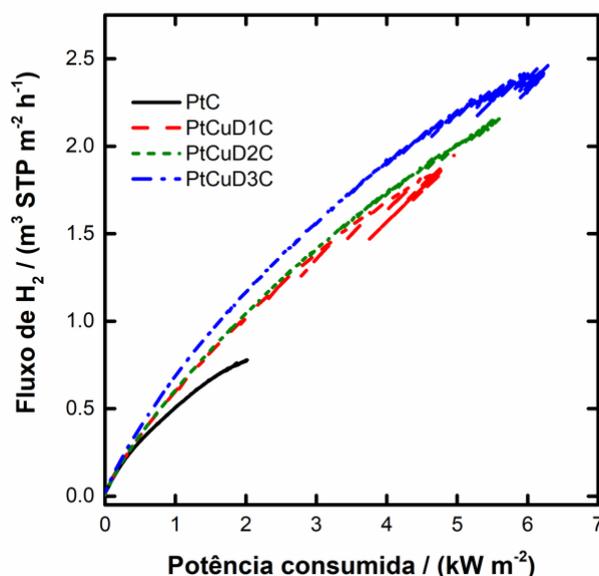


**Figura 29.** Cronoamperometria no eletroreformador a uma tensão de 0,7 V (combustível: mistura etanol:água 1:2 em volume, eletrólito polimérico de PBI impregnado com  $H_3PO_4$ , vazão de combustível ao vaporizador de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ). O *inset* apresenta as curvas normalizadas frente à massa de Pt

Os resultados cronoamperométrico igualmente confirmam o benefício do uso dos materiais tratados por RSML químico para remoção do cobre. Como no caso da célula de vidro de três eletrodos, os materiais PtCuD são menos sensíveis ao envenenamento pelos resíduos (espécies adsorvidas citadas acima) gerados na eletro-oxidação de etanol.

A Figura 30 apresenta as curvas de produção de hidrogênio em função da potência consumida pelo eletroreformador. Como pode ser observado, a utilização dos materiais

submetido a tratamento químico de RSML possuem um efeito benéfico em termos práticos, permitindo produzir uma quantidade maior de gás hidrogênio com um consumo de energia menor, tanto mais quanto maior é a proporção de Cu na formulação do catalisador.

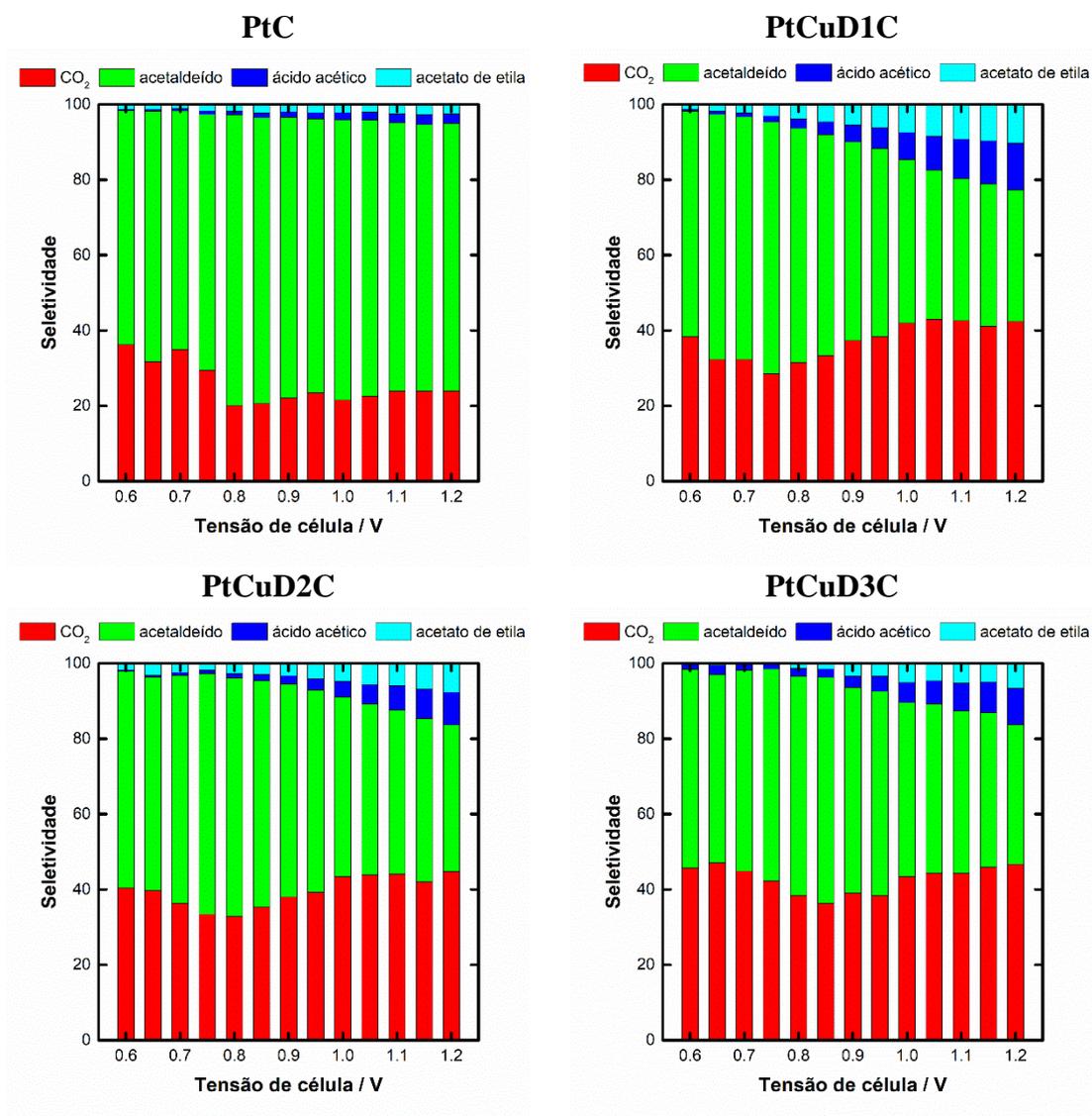


**Figura 30.** Fluxo de hidrogênio produzido em função da potência aplicada ao eletroreformador para cada tipo de catalisador (combustível: mistura etanol:água 1:2 em volume, eletrólito polimérico de PBI impregnado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, vazão de combustível ao vaporizador de 1 mL min<sup>-1</sup>)

#### 4.7. Distribuição dos produtos de oxidação do etanol no eletroreformador

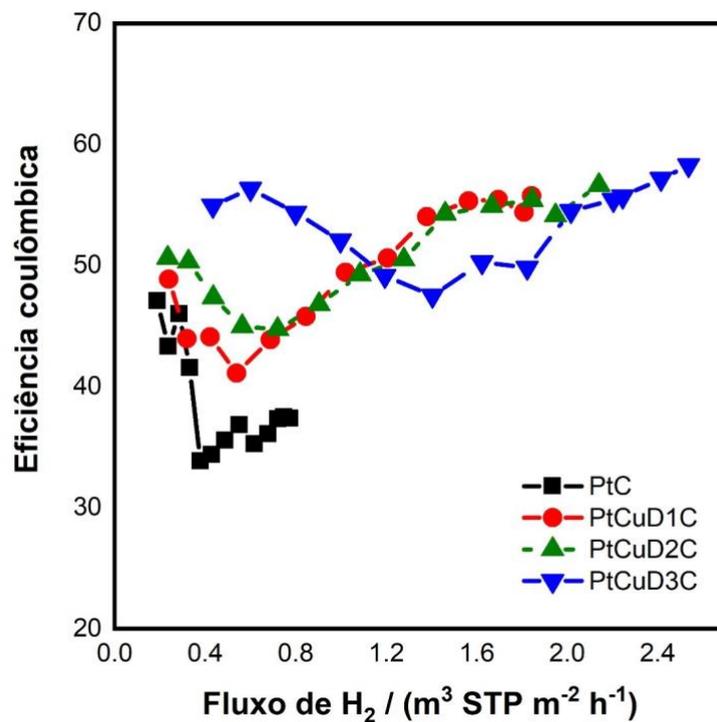
Para finalizar os estudos do eletroreformador, de forma a avaliar a eficiência coulômbica com relação à produção de hidrogênio, a Figura 31 apresenta, em primeiro lugar, a distribuição percentual dos produtos de oxidação em função do catalisador e o potencial aplicado na célula. Em função dos resultados apresentados, resulta evidente o efeito benéfico que o tratamento de RSML químico, incrementando-se a proporção de CO<sub>2</sub> nos produtos da eletro-oxidação de etanol. Além do incremento na fração de dióxido de carbono, também fica evidente o aumento na quantidade de ácido acético e acetato de etila. O aumento na seletividade para o CO<sub>2</sub> poderia ser atribuído ao surgimento de facetas cristalinas com índices cristalográficos maiores, o que favorece o tensionamento da ligação C–C,<sup>76</sup> além do possível efeito eletrônico do núcleo de liga PtCu sobre a casca de

Pt. O efeito eletrônico com a consequente alteração das energias de adsorção das espécies formadas pode também favorecer a oxidação dos grupos acetil sobre a superfície da Pt com a ajuda de grupos oxigenados.<sup>100</sup>



**Figura 31.** Distribuição dos produtos de oxidação na saída do ânodo do eletroreformador

Finalmente, para encerrar os resultados, a Figura 32 apresenta a variação da eficiência coulômbica (a oxidação do etanol a acetaldeído gera 2 e<sup>-</sup>, portanto, uma eficiência coulômbica de 16,7%, a ácido acético ou acetato de etila, 4 e<sup>-</sup>, 33%, a CO<sub>2</sub> com eficiência de 100%). De acordo com os resultados, os materiais preparados através da formação parcial da liga PtCu e posterior tratamento de RSML do Cu por tratamento permite alcançar o objetivo deste trabalho, demonstrando ser capaz de aumentar a capacidade de produzir hidrogênio ainda de uma forma mais eficiente.



**Figura 32.** Eficiência coulômbica em função do H<sub>2</sub> produzido para os diferentes materiais

Como pode ser observado, a alternativa de RSML é muito interessante sob vários pontos de vista. Por um lado, é possível produzir mais hidrogênio para a mesma tensão considerada, o que é de interesse do ponto de vista do consumo de energia. Além disto, essa maior produção de hidrogênio se combina com uma oxidação mais eficiente do etanol pela maior produção de CO<sub>2</sub>, o que torna ao sistema muito atrativo como alternativa ao catalisador de PtC. Finalmente, dentro os materiais PtCuD, o mais promissor de todos é o PtCuD3C, já que do conjunto destes, é o que consegue produzir a maior quantidade de H<sub>2</sub> com uma eficiência coulômbica elevada.

## 5. Conclusões

Este trabalho de mestrado apresenta 5 eletrocatalisadores sintetizados, com êxito, pelo método de redução por  $\text{NaBH}_4$ , e submetidos a um tratamento térmico com atmosfera redutora de  $\text{H}_2$ . Além disso, os materiais bimetálicos de Pt-Cu, passaram por um tratamento químico ácido para remoção superficial do Cu, este também similarmente executado com êxito. Os resultados expostos ao longo dessa dissertação foram conseguidos por caracterizações físico-químicas, estruturais, caracterizações eletroquímicas, análise eletroquímicas em eletroreformador, e suas quantificação de produtos, estabilidade e eficiência.

As análises estruturais de XPS, DRX, MET, as quais comprovam a parcial remoção do cobre da liga metálica, e ademais, a análise de ICP afirmam as diferentes proporções alcançadas pela síntese. Além disso, essas caracterizações também expuseram as propriedades estruturais dos materiais.

O tamanho médio das partículas dos materiais originais gira em torno de 2-5nm, após serem submetidas a um tratamento térmico, houve um aumento do tamanho de partícula, oscilando de 4-6nm, e logo após os RSML uma pequena diminuição nos cristalitos, com o tamanho em torno de 3-5 nm. Como um todo, os tamanhos alcançados pelas metodologias são satisfatórios e condizentes com o esperado, contribuindo com uma boa área superficial para as reações. As imagens de MET nos traz visível a constante homogeneidade das partículas no suporte de carbono trazida pela redução com  $\text{NaBH}_4$  e melhorada pelo método RSML.

O desempenho eletroquímico dos materiais se mostra formidável desde os brancos de voltametria. Todos os catalisadores bimetálicos, passados pelo processo RSML ou não, apresentam melhor atividade catalítica do que o material de Pt, quanto ao material monometálico Cu/C, este apresentou sua inatividade para eletrooxidação do etanol. O eletrocatalisador que apresentou melhor desempenho foi o PtCuD3C, apresentando melhor desempenho em eletroreformador, com maiores correntes máximas nas diferentes temperaturas, maior estabilidade e consequentemente maior produção de  $\text{H}_2$ .

Destaca-se o desempenho dos materiais bimetálicos com a justificativa de melhoria do efeito eletrônico do orbital 5d da Pt devido a inserção do metal menos lábil na liga, fato este comprovado pelas análises estruturais, ou devido ao efeito bifuncional

(doação de íon  $H^+$  para oxidação de estruturas intermediárias. O destaque principal do material PtCuD3C deve-se principalmente ao tratamento químico ácido para a remoção do Cu superficial, apesar de ser o material com mais cobre em sua composição, sendo comprovado que quanto maior a carga de Cu no material, maior a eficiência do tratamento. Sua melhor conversão e estabilidade também está relacionada com o tamanho de sua área superficial ativa, sendo ela a maior de todos os materiais. Com a eletrooxidação do etanol otimizada para este material, é justo e consequente que este tenha a maior produção de  $H_2$  e conversão de etanol a  $CO_2$ , esta maior seletividade para o  $CO_2$  é justificado pelo efeito bifuncional e exposição de novas facetas cristalinas da Pt, sendo também apresentada a otimização da eficiência coulombica.

De modo geral, os objetivos propostos no início do trabalho foram todos alcançados de forma satisfatória.

## 5. Considerações Futuras

Mesmo que com resultados extensos e favoráveis do trabalho, corriqueiramente existem pontos que podem ser aprimorados e atualizados. Os principais pontos a serem melhorados neste trabalho são expostos a seguir:

- Incluir na caracterização estrutural análise termogravimétrica dos materiais (DTG).
- Visto que a melhoria da incorporação de um metal no eletrocatalisador de platina foi comprovada, estudar a possibilidade de outros materiais bimetálicos alterando o metal mais lábil, como exemplo utilizar paládio (Pd) ou rutênio (Ru).
- Melhoria e busca de alternativas para a rota sintética, visando controle morfológico dos materiais como grau de liga, cristalinidade, tamanho de partícula.

## 7. Referências Bibliográficas

1. Wunderling, N.; Donges, J. F.; Kurths, J.; Winkelmann, R. ;*Earth Syst. Dyn.* **2021**, *12*, 601.
2. American Clean Power U.S. Renewable Energy Policy Priorities <https://cleanpower.org/policy/> (accessed Jun 30, 2022).
3. European Comission Renewable energy target [https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive-targets-and-rules/renewable-energy-directive\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive-targets-and-rules/renewable-energy-directive_en) (accessed Jun 30, 2022).
4. Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Mérida, W.; Lipiński, W.; Khalilpour, K. R. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *120*, 109620.
5. Rivard, E.; Trudeau, M.; Zaghib, K. ;*Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 1973.
6. IRENA *Hydrogen: A renewable energy perspective*; Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2019.
7. IEA Global Hydrogen Review 2021 <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>.
8. Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 30470.
9. Linares, J. J.; Vieira, C. C.; Costa Santos, J. B.; Magalhães, M. M.; dos Santos, J. R. N.; Carvalho, L. L.; dos Reis, R. G. C. S.; Colmati, F. In *Electrochemical Methods for Hydrogen Production*; Scott, K., Ed.; Royal Society of Chemistry: Croydon, UK, 2019; pp. 94–135.
10. Sun, X.; Xu, K.; Fleischer, C.; Liu, X.; Grandcolas, M.; Strandbakke, R.; Bjørheim, T.; Norby, T.; Chatzitakis, A. ;*Catalysts* **2018**, *8*, 657.
11. Coutanceau, C.; Baranton, S.; Audichon, T. In *Hydrogen Electrochemical Production*; Coutanceau, C.; Baranton, S.; Audichon, T., Eds.; Hydrogen Energy and Fuel Cells Primers; Academic Press, 2018; pp. 63–82.
12. Yaqoob, L.; Noor, T.; Iqbal, N. ;*RSC Adv.* **2021**, *11*, 16768.
13. Lobato, J.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A.; Linares, J. J.; Manjavacas, G. ;*J. Memb. Sci.* **2006**, *280*, 351.

14. Alves, B.; de Paula, D.; Crisafully, R.; Linares, J. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2022**.
15. Xiao, Z.; Wu, H.; Zhong, H.; Abdelhafiz, A.; Zeng, J. ;*Nanoscale* **2021**, *13*, 13896.
16. Wang, D.; Yu, Y.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Ercius, P.; Mundy, J. A.; Chen, H.; Richard, J. H.; Muller, D. A.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. ;*Nano Lett.* **2012**, *12*, 5230.
17. Yang, Z.; Wang, X.; Kang, X.; Zhang, S.; Guo, Y. ;*Electrochim. Acta* **2017**, *236*, 72.
18. Hannah Ritchie; Roser, M.; Rosado, P. Energy <https://ourworldindata.org/energy> (accessed Jun 30, 2022).
19. Manisalidis, I.; Stavropoulou, E.; Stavropoulos, A.; Bezirtzoglou, E. ;*Front. Public Heal.* **2020**, *8*, 1.
20. BP *Statistical Review of World Energy*; Londres, Reino Unido, 2022.
21. EPE *Relatório Síntese 2022. Ano base 2021*; Rio de Janeiro, Brazil, 2022.
22. Owusu, P. A.; Asumadu-Sarkodie, S. ;*Cogent Eng.* **2016**, *3*, 1.
23. Orecchini, F. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1951.
24. Orecchini, F.; D’Orazio, A.; Valitutti, V.; Fiori, C. In *Handbook of Sustainable Engineering*; Kauffman, J.; Lee, K.-M., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2013; pp. 1043–1064.
25. Moradi, R.; Groth, K. M. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12254.
26. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. ;*ChemPhysChem* **2000**, *1*, 162.
27. European Partnership for Hydrogen Technologies [https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index\\_en](https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index_en) (accessed Jul 1, 2022).
28. UK hydrogen strategy <https://www.gov.uk/government/publications/uk-hydrogen-strategy> (accessed Jul 1, 2022).
29. U.S. Department of Energy Hydrogen Program Plan <https://www.hydrogen.energy.gov/> (accessed Jul 1, 2022).
30. CNPE aprova governança do Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2) <https://epbr.com.br/cnpe-aprova-governanca-do-programa-nacional-do-hidrogenio/> (accessed Jul 1, 2022).
31. IEA *Global EV Outlook 2021. Accelerating ambitions despite the pandemic*; Paris,

- France, 2021.
32. Moliner, R.; Lazaro, M. J.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Suelves, I. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19500.
  33. 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.
  34. Zhang, H.; Maijenburg, A. W.; Li, X.; Schweizer, S. L.; Wehrspohn, R. B. ;*Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2003261.
  35. Lepage, T.; Kammoun, M.; Schmetz, Q.; Richel, A. ;*Biomass and Bioenergy* **2021**, *144*, 105920.
  36. Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. ;*Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2*, 442.
  37. Dou, B.; Zhang, H.; Song, Y.; Zhao, L.; Jiang, B.; He, M.; Ruan, C.; Chen, H.; Xu, Y. ;*Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 314.
  38. Sivaramakrishnan, R.; Shanmugam, S.; Sekar, M.; Mathimani, T.; Incharoensakdi, A.; Kim, S.-H.; Parthiban, A.; Edwin Geo, V.; Brindhadevi, K.; Pugazhendhi, A. ;*Fuel* **2021**, *291*, 120136.
  39. de Levie, R. ;*J. Electroanal. Chem.* **1999**, *476*, 92.
  40. Sapountzi, F. M.; Gracia, J. M.; Weststrate, K.-J.; Fredriksson, H. O. A.; Niemantsverdriet, J. W. ;*Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *58*, 1.
  41. Zhou, H.; Yu, F.; Zhu, Q.; Sun, J.; Qin, F.; Yu, L.; Bao, J.; Yu, Y.; Chen, S.; Ren, Z. ;*Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2858.
  42. Colmati, F.; Bastos, T. L.; de Amorim Lino, F. M.; León, J. J. L. In *Comprehensive Renewable Energy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022; pp. 566–593.
  43. Narayanan, S. R.; Chun, W.; Jeffries-Nakamura, B.; Valdez, T. I. Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions **2002**, 11.
  44. Linares, J. J.; Vieira, C. C.; Costa Santos, J. B.; Magalhães, M. M.; dos Santos, J. R. N.; Carvalho, L. L.; dos Reis, R. G. C. S.; Colmati, F. In *Electrochemical Methods for Hydrogen Production*; Scott, K., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, United Kingdom, 2019; pp. 94–135.
  45. Lee, R. A.; Lavoie, J.-M. ;*Anim. Front.* **2013**, *3*, 6.
  46. Stolf, R.; Oliveira, A. P. R. de ;*Eng. Agrícola* **2020**, *40*, 243.

47. Stattman, S. L.; Hospes, O.; Mol, A. P. J. ;*Energy Policy* **2013**, *61*, 22.
48. Vohra, M.; Manwar, J.; Manmode, R.; Padgilwar, S.; Patil, S. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 573.
49. Few transportation fuels surpass the energy densities of gasoline and diesel  
<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=9991> (accessed Jul 2, 2022).
50. Ethanol <https://www.fueleconomy.gov/feg/ethanol.shtml> (accessed Jul 2, 2022).
51. Zheng, Y.; Wan, X.; Cheng, X.; Cheng, K.; Dai, Z.; Liu, Z. ;*Catalysts* **2020**, *10*, 166.
52. Gutiérrez-Guerra, N.; Jiménez-Vázquez, M.; Serrano-Ruiz, J. C.; Valverde, J. L.; de Lucas-Consuegra, A. ;*Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *95*, 9.
53. Maric, R.; Yu, H. In *Nanostructures in Energy Generation, Transmission and Storage*; Fedorenko, Y., Ed.; IntechOpen: Rijeka, Croatia, 2019; pp. 95–117.
54. Zhang, B.; Fan, L.; Ambre, R. B.; Liu, T.; Meng, Q.; Timmer, B. J. J.; Sun, L. ;*Joule* **2020**, *4*, 1408.
55. Bellini, M.; Pagliaro, M. V.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Miller, H. A.; Bevilacqua, M.; Lavacchi, A.; Oberhauser, W.; Mahmoudian, J.; Innocenti, M.; Fornasiero, P.; Vizza, F. ;*Inorganica Chim. Acta* **2021**, *518*, 120245.
56. Linares, J. J. *PBI-based composite membranes*; 2016.
57. Tellez-Cruz, M. M.; Escorihuela, J.; Solorza-Feria, O.; Compañ, V. ;*Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 3064.
58. Holton, O. T.; Stevenson, J. W. ;*Platin. Met. Rev.* **2013**, *57*, 259.
59. Zamora, H.; Plaza, J.; Cañizares, P.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A. ;*ChemSusChem* **2016**, *9*, 1187.
60. Shearer, C. J.; Cherevan, A.; Eder, D. In *Carbon Nanotubes and Graphene*; Tanaka, K.; Iijima, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp. 387–433.
61. Linares, J. J.; Zignani, S. C.; Rocha, T. A.; Gonzalez, E. R. ;*J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 147.
62. Vigier, F.; Coutanceau, C.; Hahn, F.; Belgsir, E. M.; Lamy, C. ;*J. Electroanal. Chem.* **2004**, *563*, 81.

63. Wang, Y.; Zou, S.; Cai, W.-B. Bin ;*Catalysts* **2015**, *5*, 1507.
64. McCue, I.; Benn, E.; Gaskey, B.; Erlebacher, J. ;*Annu. Rev. Mater. Res.* **2016**, *46*, 263.
65. Xu, Q.; Yin, L.; Hou, C.; Liu, X.; Hu, X. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *173*, 716.
66. Erlebacher, J. ;*J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C614.
67. Erlebacher, J.; Aziz, M. J.; Karma, A.; Dimitrov, N.; Sieradzki, K. ;*Nature* **2001**, *410*, 450.
68. Fu, S.; Zhu, C.; Shi, Q.; Du, D.; Lin, Y. ;*Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5052.
69. Mani, P.; Srivastava, R.; Strasser, P. ;*J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2770.
70. Rurainsky, C.; Manjón, A. G.; Hiege, F.; Chen, Y.-T.; Scheu, C.; Tschulik, K. ;*J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 19405.
71. Zhang, Z.; Zhang, C.; Sun, J.; Kou, T.; Zhao, C. ;*RSC Adv.* **2012**, *2*, 11820.
72. Xu, Y.; Cheng, J.; Yiu, P. M.; Shan, G.; Shibayama, T.; Watanabe, S.; Ohnuma, M.; Shek, C.-H. ;*Nanoscale* **2018**, *10*, 18846.
73. Yang, Z.; Wang, X.; Kang, X.; Zhang, S.; Guo, Y. ;*Electrochim. Acta* **2017**, *236*, 72.
74. Zhu, C.; Yang, Y.-Y.; Zhao, Z.-G. ;*J. Nanoparticle Res.* **2018**, *20*, 314.
75. Crisafulli, R.; Antoniassi, R. M.; Oliveira Neto, A.; Spinacé, E. V. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5671.
76. Colmati, F.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Berná, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9114.
77. Cantane, D. A.; Ambrosio, W. F.; Chatenet, M.; Lima, F. H. B. ;*J. Electroanal. Chem.* **2012**, *681*, 56.
78. Hyde, T. ;*Platin. Met. Rev.* **2008**, *52*, 129.
79. Patterson, A. L. ;*Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.
80. Cherin, P. In *Applications of the Newer Techniques of Analysis*; Simmons, I. L.; Ewing, G. W., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1973; pp. 103–122.
81. Leontyev, I. N.; Kuriganova, A. B.; Leontyev, N. G.; Hennet, L.; Rakhmatullin,

- A.; Smirnova, N. V.; Dmitriev, V. ;*RSC Adv.* **2014**, *4*, 35959.
82. Koroteev, Y. M.; Chulkov, E. V. In *Advances in Quantum Chemistry*; Ruud, K.; Brändas, E. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 175–197.
83. Végh, J. ;*J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2006**, *151*, 159.
84. Chamorro-Coral, W.; Caillard, A.; Brault, P.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 1730.
85. Daubinger, P.; Kieninger, J.; Unmüssig, T.; Urban, G. A. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8392.
86. Lobato, J.; Cañizares, P.; Rodrigo, M. A.; Linares, J. J. ;*Fuel Cells* **2009**, *9*, 597.
87. Wang, J.; Wasmus, S.; Savinell, R. F. ;*J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4218.
88. Ng, Y. H.; Ikeda, S.; Harada, T.; Sakata, T.; Mori, H.; Takaoka, A.; Matsumura, M. ;*Langmuir* **2008**, *24*, 6307.
89. Gentil, T.; Pinheiro, V.; Paz, E.; Souza, F.; Parreira, L.; Santos, M. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 1634.
90. Metrohm *How to characterize a catalyst? Cyclic voltammetry in action*; Amsterdam, The Netherlands, 2002.
91. Khalakhan, I.; Waidhas, F.; Brummel, O.; Vorokhta, M.; Kúš, P.; Yakovlev, Y. V.; Bertram, M.; Dopita, M.; Matolínová, I.; Libuda, J.; Matolín, V. ;*J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 21974.
92. Liu, Z.; Koh, S.; Yu, C.; Strasser, P. ;*J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B1192.
93. Ammam, M.; Easton, E. B. ;*J. Power Sources* **2013**, *222*, 79.
94. Wu, M.; Wu, X.; Zhang, L.; Abdelhafiz, A.; Chang, I.; Qu, C.; Jiang, Y.; Zeng, J.; Alamgir, F. ;*Electrochim. Acta* **2019**, *306*, 167.
95. Do, C. L.; Pham, T. S.; Nguyen, N. P.; Tran, V. Q. ;*Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 035011.
96. Bao, Y.; Napporn, T. W.; Nagasawa, K.; Mitsushima, S. ;*Electrocatalysis* **2019**, *10*, 184.
97. Vidaković, T.; Christov, M.; Sundmacher, K. ;*Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5606.
98. Roca-Ayats, M.; García, G.; Peña, M. A.; Martínez-Huerta, M. V. ;*J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18786.

99. Strasser, P.; Koh, S.; Anniyev, T.; Greeley, J.; More, K.; Yu, C.; Liu, Z.; Kaya, S.; Nordlund, D.; Ogasawara, H.; Toney, M. F.; Nilsson, A. ;*Nat. Chem.* **2010**, 2, 454.
100. Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G. ;*J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19801.

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, (dia) de (mês) de (ano).

Brasília, 28 de julho de 2022

Assinatura do/a discente: Dryade F. Paula

Programa: Pós Graduação em Químico (PPQA)

Nome completo: Dryade Ferreira de Paula

Título do Trabalho: Catalisadores de Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C submetidos a tratamento ácido para remoção superficial do carbono e sua aplicação em eletrodos para a produção de membrana polimérica de alto desempenho baseada na produção mais eficiente de hidrogênio

Nível:  Mestrado  Doutorado

Prof. José J. Linares  
Matricula: 01059742  
IQ/UnB

Orientador/a: 