

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE PALÁDIO PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULA À COMBUSTÍVEL ALCALINA DE ETANOL DIRETO (DEFC)**

Ahmed Mohamed Ali Ahmed Elshekh

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE PALÁDIO PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULA À COMBUSTÍVEL ALCALINA DE ETANOL DIRETO (DEFC)**

Ahmed Mohamed Ali Ahmed Elshekh

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Profa. Dra. Claudia Trindade Oliveira - Universidade Feevale

Profa. Dra. Ester Schmidt Rieder– ULBRA

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit –PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Para minha mãe Fathyah, para meus irmãos Alaa, Ashraf, e Abdel-Baset, e para minhas irmãs Amal e Reda; Todas as palavras bonitas não serão suficientes para expressar meu agradecimento a vocês.

Obrigado

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a minha mãe pelo amor máximo e as orações para o sucesso. E aos meus irmãos Alaa, Ashraf, e Abdel-Baset e as minhas irmãs Amaal e Reda pelo amor, e apoio através dos momentos difíceis tanto no Egito como no Brasil.

A minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti por esta oportunidade bem interessante para fazer pesquisa numa área bem diferente da minha formação. Além disso, eu não sabia nada de Português quando cheguei ao Brasil e não conhecia a cultura da sociedade brasileira, portanto, as dificuldades foram triplicadas. Mas com a paciência e a compreensão da Profa. Célia fui capaz de resolver essas situações complexas.

A minha colega Patrícia dos Santos Correa pela sua ajuda dedicada e elegante, dos 5 catalisadores preparados neste trabalho 4 foram feitos nos primeiros 7 meses. A colaboração da Patrícia foi um fator fundamental nesta produção científica antes da sua saída do LAPEC. Acredito que ela estava bem feliz por ajudar-me.

Ao meu colega Leonardo Marasca Antonini que ajudou-me desde o primeiro dia no Brasil tanto no encaminhamento dos documentos na Polícia Federal e como no PPGE3M. Além disso, ele me orientou muito bem sobre as aulas de pós-graduação.

A minha colega Elen Leal da Silva pelas análises de voltametria cíclica, difração de raio-X e cronoamperometria. E antes disso pela síntese dos catalisadores.

A minha colega Leticia Moraes pela ajuda na correção da língua Portuguesa desta dissertação.

Ao Prof. Roberto Schroeder, e aos colegas Israel Savaris, Matias Korb e Tiago Falcade pela ajuda, orientação e amizade.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro durante esta pesquisa e também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pelo apoio.

Agradeço a todos os colegas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) pela ajuda e amizade através desses dois anos juntos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Definição de célula a combustível	5
3.2 Histórico e células a combustível no Brasil	6
3.3 Vantagens e limitações da Célula a Combustível	10
3.4 Reações dentro da Célula.....	12
3.5 Tipos de células a combustível	14
3.5.1 Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)	16
3.5.2 Células a combustível alcalina (AFC).....	17
3.5.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC).....	21
3.5.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)	21
3.5.5 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC).....	22
3.5.6 Célula a combustível de metanol direto (DMFC)	22
3.6 Aplicações comerciais das células a combustível.....	24
3.6.1 Aplicações estacionárias	24
3.6.2 Aplicações de transporte	25
3.6.3 Aplicações portáteis	26
3.7. Termodinâmica e polarização de células a combustível.....	26
3.8. Atenção especial para DEFC	28
3.10 Vantagens do etanol.....	30
3.11 Aplicações do eletrólito versus membrana trocadora de íons.....	32
3.12 Desafios das DEFC's	35
3.13 Funções do catalisador e suporte	37
3.13 Métodos de síntese de catalisador.....	41
3.13.1 Impregnação-redução	43
3.13.2 Coloidal	43
3.13.3 Sol-Gel	43
3.13.4 Impregnação	44

3.14 Catalisadores de Pt.....	44
3.15 Catalisadores de Pd.....	45
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1. Obtenção dos catalisadores	49
4.2 Caracterização estrutural dos catalisadores	52
4.3 Caracterização Eletroquímica	53
4.3.1 Voltametria Cíclica (CV)	53
4.4.2 Cronoamperometria (CA)	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Difração de raios-X (DRX).....	56
5.2 Voltametria Cíclica (CV).....	65
5.3 Cronoamperometria	73
6. CONCLUSÕES.....	77
7. TRABALHOS PUBLICADOS.....	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Operação de uma célula a combustível [24].	6
Figura 2. Trator de célula a combustível Allis Chalmers, 1959 (retirado de [26]).	7
Figura 3. Revisão histórica das células a combustível (adaptado de [28]).	8
Figura 4. Fontes de energia no Brasil (1970-2005) (retirado de [22]).	9
Figura 5. Publicações realizadas nas universidades brasileiras sobre as células a combustível de acordo com o mecanismo da célula (1986-2007) (retirado de [22]).	10
Figura 6. Mecanismo de funcionamento de célula a combustível ácida (esquerda) <i>versus</i> alcalina (direita) [31].	14
Figura 7. Os mecanismos das reações e as espécies ativas das células a combustível diferentes [32].	16
Figura 8. Célula alcalina-ácida a combustível do etanol direto [33].	20
Figura 9. A <i>Esquerda</i> : Protótipo de DMFC adicionado a um computador portátil (Sanyo & IBM), A <i>Direta</i> : Carregador berço da DMFC para o aparelho FOMA (DoCoMo, Japan) (retirado de [34]).	23
Figura 10. I-V polarização característica e típica de célula a combustível [35].	28
Figura 11. As reações de célula a combustível de etanol direto DEFC em meio ácido [36].	30
Figura 12. Densidade de energia pelo volume <i>versus</i> peso dos vários combustíveis líquidos e gasosos (adaptado de [37].)	31
Figura 13. Estrutura de molécula do etanol	35
Figura 14. As etapas das reações catalíticas heterogêneas.	37
Figura 15. Ativação de oxidação de CO pelo catalisador de metal nobre (adaptado de [51]).	38
Figura 16. Relação entre energia molecular e sobreposição entre os orbitais atômicos (Retirado de [51]).	40
Figura 17. A formação de banda <i>d</i> no metal cfc (100) <i>versus</i> densidade dos estados (Retirado de [51]).	40
Figura 18. Caminhos da eletrooxidação de etanol em meio alcalino [4].	46
Figura 19. O sistema usado para a síntese de catalisadores.	50
Figura 20. Célula eletroquímica de três eletrodos.	54
Figura 21. Representação esquemática de célula de três eletrodos usada nas técnicas de CV e CA.	55
Figura 22. Difractogramas dos catalisadores a base de Pd.	56
Figura 23. Diagrama de fases entre Pd e Ni [65].	58
Figura 24. Diagrama de fases entre Pd e Sn [66].	58
Figura 25. Comparação entre os tamanhos do cristalito <i>versus</i> o teor de Sn neste estudo e [5] usando o pico (220) do Pd.	63
Figura 26. Comparação entre os tamanhos de cristalito <i>versus</i> o teor de Ni neste estudo e na Ref. [14] e [15] usando o pico (220) do Pd.	65
Figura 27. Voltamogramas dos catalisadores na solução de NaOH 1.0M +Etanol 1.0M (Taxa de Varredura 50 mV.s ⁻¹).	66

Figura 28. Potencial de início de oxidação de etanol para cada catalisador.....	67
Figura 29. Resultados de cronoamperometria de catalisadores de Pd na solução de NaOH 1.0M e EtOH 1.0M (300 mV).....	74
Figura 30. Cronoamperometria de catalisador ternário na solução 1M NaOH + 1M EtOH a 300 mV por 1 hr.	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre os sistemas diferentes de geração de energia [25].	11
Tabela 2. Processos envolvidos na reação eletroquímica global em eletrodo de célula a combustível poroso [3].	13
Tabela 3. Reações eletroquímicas típicas em células a combustível [30].	15
Tabela 4. Comparação entre as células a combustível em meio alcalino <i>versus</i> meio ácido [2,3,4].	19
Tabela 5. As massas dos precursores de cada catalisador.	50
Tabela 6. Características estruturais e químicas de paládio, níquel e estanho [68].	51
Tabela 7. Composição química dos catalisadores preparados.	52
Tabela 8. Tamanho do cristalito e parâmetro de rede para todos os catalisadores preparados.	61
Tabela 9. Dados catalíticos de voltametria cíclica.	68
Tabela 10. Coeficientes de difusão para os catalisadores sintetizados.	70
Tabela 11. As densidades de corrente de cronoamperometria para os catalisadores.	75

LISTA DE ABREVIATURAS

DEFC	Célula a combustível de etanol direta
fcc	Cúbica de Face Centrada
EG	Etilenoglicol
DAFC	Célula a combustível de álcool direto
DMFC	Célula a combustível de metanol direta
DRX	Difração de Raios-X
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
MEA	Montagem da membrana-eletrodo
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PEFC	Célula a combustível de eletrólito polimérico
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca protônica
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
OCV	Potencial de circuito aberto
EOR	Reação de eletrooxidação de etanol
MOR	Reação de eletrooxidação de metanol
CV	Voltametria cíclica
CA	Cronoamperometria
E_{onset}	Potencial de início da oxidação
AEM	Membrana de troca aniônica
PEM	Membrana de troca protônica
DC	Corrente contínua
PTFE	Teflon®
FCEVs	Veículos elétricos de célula a combustível

AEM-DEFC	Célula a combustível de etanol direto com membrana trocadora dos ânions
PdNFs	Nanoflores de paládio
NiNWA	Matriz de nanofios de níquel
PdNFs/NiNWA	Nanoflores de paládio suportados numa matriz de nanofios de níquel
MWCNT	Nanotubo de carbono com paredes múltiplas
CNTs	Nanotubos de carbono
CNFs	Nanofibras de carbono
FWMH	largura a meia altura
HUMO	Orbital molecular desocupado mais elevado
LOMO	Orbital molecular ocupado mais baixo

LISTA DE SÍMBOLOS – FÓRMULAS

Pd	Paládio
Pt	Platina
Sn	Estanho
Ni	Níquel
G	Energia de Gibbs
H	Entalpia
XC-72R	Carbono Vulcan
Pd/C-HNO ₃	Catalisador único de paládio suportado em carbono
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C	Catalisador binário de Pd 86% e 14% de Sn suportado em carbono
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	Catalisador binário de Pd 60% e Ni 40% suportado em carbono
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /C	Catalisador binário de Pd 40% e Ni 60% suportado em carbono
Pd ₄₀ Ni ₅₀ Sn ₁₀ /C	Catalisador ternário de Pd 40%, Ni 50%, e Sn 10% suportado em carbono
C-HNO ₃	Carbono funcionalizado pelo ácido nítrico
Ni/C-HNO ₃	Catalisador de níquel suportado em carbono
%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
Nm	Nanômetro
cm ²	Centímetro quadrado
m ²	Metro quadrado
m ² /g	Metro quadrado por grama
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
CO _{ads}	Monóxido de carbono adsorvido
H ⁺	Próton de hidrogênio

H ₂	Hidrogênio
O ₂	Oxigênio
H ₂ O	Água
K	Kelvin
C ₂ H ₅ OH	Etanol
CH ₃ CHO	Acetaldeído
CH ₃ COOH	Ácido acético
e ⁻	Elétron
Cu	Cobre
pH	Potencial de hidrogênio
NaOH	hidróxido de sódio
min	minuto
PdCl ₂	cloreto de paládio
SnCl ₂	cloreto de estanho
NiCl ₂	cloreto de níquel
mL	mililitro
θ	theta
Ni(OH) ₂	hidróxido de níquel
SnO ₂	dióxido de estanho
M	mol por litro
V	Volt
v/v	volume/volume
ppm	parte por milhão
i	densidade de corrente
mV	milivolt
mA	miliampere
W	Watt

\AA	Angstrom
\$	USD
γ	Energia de superfície
ΔH_{coh}	Energia coesiva
Z_s	O número de desaparecidos vizinhos mais próximos de um átomo de superfície.
Z	O número de coordenação do átomo de grandes quantidades
N_s	Densidade dos átomos na superfície
τ	Tamanho de cristalito (nm)
a	Parâmetro de rede (\AA)
λ	Comprimento de onda (nm)
k	Constante
dhkl	Distância interplanar
(hkl)	Índices de Miller

RESUMO

Durante as últimas décadas, as células a combustível de etanol direto (DEFC's) têm despertado o interesse de pesquisadores, e em pouco tempo terão a atenção do setor industrial. Como elas podem gerar energia elétrica a partir de etanol líquido, espera-se combinar as vantagens de células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFCs) e células a combustível de metanol direto (DMFCs). As vantagens do uso de etanol como combustível são: 1) Etanol é líquido e pode ser transportado e armazenado facilmente, 2) Pode ser produzido a partir dos produtos de agricultura e biomassa, 3) Tem alta densidade de energia pelo volume e peso, 4) Não é tóxico como metanol e 5) Tem baixa taxa de crossover na aplicação na célula a combustível. Entretanto, um grande problema de etanol e DEFC é a cinética bem lenta da oxidação do etanol (EOR) ainda que, cada molécula libere 12 elétrons após a oxidação completa, a quebra da ligação C-C é difícil. Para resolver este problema de cinética lenta de reação, há duas soluções, que são 1) aumentar a temperatura de operação e 2) usar de catalisadores que forneçam caminhos mais favoráveis da reação pela diminuição de energia de ativação dos reagentes. A segunda solução é a preferida para maximizar o uso e a aplicação das DEFCs. Inicialmente, DEFCs usaram membranas trocadoras de prótons (PEMs) e aplicaram um meio ácido para as reações de oxidação de etanol (EOR) e redução de oxigênio (ORR). Ao contrário, a aplicação do meio alcalino obteve bons resultados de acordo com as taxas de reação, particularmente no cátodo. Enquanto a eficiência da célula alcalina é quase 60%, a eficiência de célula ácida é em torno de 45%. Além disso, no caso de uso de meio alcalino os problemas de degradação serão menores. O melhor catalisador no caso de PEM-DEFC é platina que possui um custo elevado, aumentando o custo de construção de células a combustível. Como alternativa para a utilização da Pt, o paládio tem se mostrado mais ativo na oxidação do etanol em meio alcalino e possui a vantagem de ser mais abundante na Terra e ter menores custos. Neste estudo, catalisadores de Pd, PdSn, PdNi e PdSnNi - suportados em carbono – foram preparados pelo método de impregnação-redução. A estrutura cristalina de todos os catalisadores foi investigada pela técnica de difração de raios-X (DRX). O desempenho catalítico foi avaliado pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. A partir dos resultados obtidos neste trabalho o catalisador ternário Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀/C e as ligas binárias PdNi alcançaram o melhor desempenho na oxidação de etanol EOR.

ABSTRACT

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) have been interesting for researchers in the last decades and soon the industrial sector would give a similar attention to them. Since they can generate electricity directly from the liquid ethanol, they are expected to combine both the advantages of PEMFCs and DMFCs. The reasons for that may be cited: 1) Ethanol is liquid and could be easily transported and stored, 2) It could be produced from agricultural and biomass products, 3) It has higher energy density by volume and weight, 4) It is not toxic like methanol, and 5) It has lower crossover rate when applied in a fuel cell. However, the big problem of DEFC is that the ethanol oxidation reaction (EOR) has a very slow kinetics since each molecule releases 12 electrons after it is completely oxidized, and cleavage of the C-C bond is difficult. To resolve the problem of reaction kinetics, there are two solutions which are 1) To increase the operating temperature and 2) To use an active catalyst that can give more favorable reaction paths by reducing the activation energy of reactants. The second solution is more preferred to maximize the use and application of DEFCs. Initially, DEFCs have used proton exchange membranes (PEMs) and applied acidic medium for the ethanol oxidation reaction (EOR) and oxygen reduction reaction (ORR). In contrast, the alkaline medium application has given better results in terms of reaction rates, especially in the cathode. While the efficiency alkaline fuel cell is about 60%, the efficiency of PEMFC is about 45%. Moreover, while using alkaline medium has also reduced the degradation. The best catalyst metal in case of PEM-DEFC is platinum which is noble and makes the construction cost of the fuel cell high. On the other side, palladium is a medium good alternative for Pt utilization in since it has shown more activity for ethanol oxidation in alkaline medium than Pt and has another advantage that it is more abundant in the earth and is cheaper than Pt. In this study, catalysts of Pd, PdSn, PdNi, and PdNiSn have been prepared by the impregnation-reduction method. The crystal structure of all the catalysts is investigated by X-ray diffraction technique. The catalytic performance is evaluated by the cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. Based on the results of this work, the ternary catalyst Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀/C and the binary PdNi have achieved the best catalytic performance for ethanol oxidation (EOR).

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que podem gerar energia elétrica diretamente por oxidação do combustível fornecido. As células a combustível são uma tecnologia emergente com amplo espectro de aplicações no mercado de energia. Sua operação amigável em relação ao meio ambiente e maior eficiência de conversão de energia, são as principais razões para desenvolvimento e uso de células a combustível [1,2,3].

Entre todos os sistemas das células a combustível, células a combustível de etanol direto (DEFCs) têm sido o foco dos pesquisadores e acadêmicos recentemente. Tendo o mesmo princípio de funcionamento das células a combustível, nas DEFCs o combustível etanol líquido é fornecido para oxidação no eletrodo negativo (ânodo), enquanto a reação de redução de oxidante ocorre no eletrodo positivo (cátodo). A oxidação anódica de combustível simultânea com a redução cátodica de oxidante terminam pela produção de água e CO_2 [4].

Anteriormente, o etanol foi aplicado indiretamente na célula a combustível para produzir hidrogênio que é oferecido como combustível ao sistema de célula a combustível. Entretanto, recentemente o etanol foi usado como combustível de entrada diretamente para oxidação anódica. Há muitas vantagens para a escolha do etanol em relação ao hidrogênio e ao metanol. Ao contrário do hidrogênio, o etanol é líquido e é facilmente transportado e armazenado. Além disso, é produzido a partir de produtos de agricultura e biomassa; considerado energia renovável. Metanol foi aplicado extensivamente como combustível devido as suas vantagens em comparação com o hidrogênio. Entretanto, desvantagens importantes aparecem pela aplicação do metanol nas células a combustível como sua alta taxa de crossover (passagem do combustível do ânodo ao cátodo sem oxidação) através da membrana de eletrólito, e toxicidade alta. Ao contrário, etanol que tem menor taxa de crossover e não é tóxico [4,5].

Por outro lado, a desvantagem do etanol é a cinética muito lenta da reação de oxidação pois cada molécula tem uma ligação C-C que deve ser quebrada e portanto a oxidação será mais difícil que metanol que não tem esta ligação. Além disso, a oxidação completa do etanol libera 12 elétrons e portanto a energia de ativação de tal reação é bastante alta. Há duas soluções ao problema de cinética lenta. A primeira é aumentar a temperatura de reação, oferecendo muito calor à reação de oxidação e assim facilitando

a excitação de elétrons. Por outro lado, muitas aplicações das células a combustível não podem trabalhar numa temperatura alta. A segunda ideia é usar catalisador ativo que possa oferecer caminhos mais favoráveis para esta reação química pela considerável redução de energia de ativação [6,7].

A maior parte das células a combustível de etanol direto (DEFCs) usa um meio ácido entre o ânodo e cátodo como na célula trocadora de prótons (PEMFCs). Nestas células, catalisadores à base de Pt foram aplicados e investigados extensivamente. No entanto, Pt é um metal nobre e caro, e a sua aplicação na célula a combustível aumenta o custo do sistema. Por isso, é necessário pesquisar um metal não nobre e menos caro para catalisar a reação de oxidação do etanol. Por outro lado, as soluções alcalinas recentemente foram recomendadas. A primeira razão é a cinética rápida em meio alcalino tanto para oxidação de etanol (EOR) e mais ainda para redução de oxigênio (ORR). A célula a combustível em meio alcalino não sofre muitos problemas de degradação devido ao meio menos corrosivo. Além disso, a maior vantagem de aplicação do meio alcalino na célula a combustível de etanol direto (DEFC) é a possibilidade do uso de metais menos nobre que a Pt como a base do catalisador para ambas EOR e ORR [4,8].

Em meio alcalino, o paládio é o metal mais adequado para trabalhar como base de catalisador no lugar de Pt na reação de oxidação do etanol (EOR). A atividade catalítica da Pt não se altera com o meio, entretanto o Pd em meio ácido não apresenta boa atividade catalítica, porém em meio alcalino é ainda mais ativo para a EOR que os catalisadores a base de Pt. Além disso, os catalisadores de Pd têm mais tolerância ao CO que Pt [9]. Portanto, a melhor atividade dos catalisadores de Pd, menor custo de sistema e a maior tolerância ao CO que a Pt são as vantagens que o Pd pode fornecer se aplicado como eletrocatalisador na célula a combustível de etanol direto em meio alcalino (alkaline-DEFC) [10].

Assim como ocorre com a Pt, a obtenção de ligas de Pd com alguns outros elementos pode melhorar significativamente a atividade catalítica. O efeito de adição de outros elementos pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional. Este mecanismo mostra que a presença de um segundo elemento vai oferecer as espécies de oxigênio, facilitando a oxidação dos produtos intermediários e portanto vai liberar mais sítios ativos de Pd que foram bloqueados por estes produtos. Estes sítios ativos podem ser

usados na oxidação do etanol. Os elementos que já foram adicionados ao Pd são Sn [5,11], Ru [12], Ni [13,14,15,16], Bi [17], MWCNT [18], Au[19,20], e Ag [21].

Este estudo tem interesse fundamental na síntese de catalisadores a base de paládio para aumentar a velocidade da reação de oxidação etanol em meio alcalino. Pelo uso do meio alcalino nas células a combustível, pode-se usar catalisadores de metais que são menos nobres como Pd. Além disso, o Pd é mais abundante na terra que a Pt e se for usado como catalisador, em lugar de Pt, vai diminuir o custo do sistema claramente. Adicionalmente, a formação de liga de Pd com outros elementos, como Ni e Sn em catalisadores binários e ternários, vai melhorar o desempenho catalítico do Pd e isto é o segundo foco neste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar catalisadores à base de paládio obtidos pelo método de impregnação-redução visando a aplicação para a reação de eletrooxidação do etanol (EOR).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter por impregnação-redução ligas binárias de Pd-Ni e PdSn e liga ternária Pd-Sn-Ni.
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores para oxidação do etanol (EOR).
- Conhecer as características dos catalisadores obtidos (estrutura).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Definição de célula a combustível

O progresso tem sido sempre associado com o crescimento de exigência energética. Até hoje, as necessidades de energia foram fornecidas pela queima de combustíveis fósseis, o que aumentou a poluição atmosférica e as emissões de gases de efeito estufa, especialmente o CO₂, na área urbana. Um dos principais problemas dos países industrializados é a gestão das emissões de CO₂. Por isso, a exigência para fontes de energia renovável aumentou altamente nas últimas quatro décadas. Desde a crise do petróleo na década de 1970, o interesse pela produção de combustíveis de origem vegetal e animal tem aumentado, sendo reforçado ainda por preocupações ambientais subsequentes e acontecimentos políticos recentes no Oriente Médio. Quando os países árabes decidiram parar as suas exportações de petróleo para a Europa e EUA, foi necessário procurar outras fontes de energia [22]. A partir da necessidade de novas fontes de energia, iniciou-se a produção de combustíveis de matérias-primas de origem biológica e renovável.

O Protocolo de Quioto definiu metas de redução das emissões de gases de efeito estufa, o que pode ser alcançado através de três ações primárias [23]:

1. Fontes de energia renováveis;
2. Custos de retirada do CO₂, cuja estimativa de investimento é muito alta e por isso é difícil de ser realizada;
3. Promoção de tecnologias de alta eficiência já existentes e a adoção de sistemas avançados de energia com baixas emissões de CO₂. A redução de CO₂ é diretamente relacionada com a eficiência termodinâmica da planta e política energética para promover as melhores tecnologias existentes.

O problema de emissão de CO₂ poderia representar uma oportunidade concreta para promover e aumentar a eficiência de plantas convencionais, a nova abordagem aos sistemas de energia e consequente disseminação de tecnologias avançadas. Neste

contexto, uma das tecnologias de conversão de energia mais promissora é a célula a combustível.

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte, continuamente e diretamente, a energia química do combustível fornecido externamente em eletricidade. O combustível sofre oxidação dentro da célula no eletrodo negativo (ânodo) enquanto o oxigênio (ou ar) é reduzido no eletrodo positivo (cátodo). A célula a combustível consiste em um eletrólito em contato com dois eletrodos em ambos os lados. O combustível (hidrogênio, por exemplo) é alimentado continuamente no ânodo, e o oxidante, ou o oxigênio do ar, é alimentado continuamente no cátodo. O princípio de funcionamento da célula a combustível é mostrado na Figura 1.

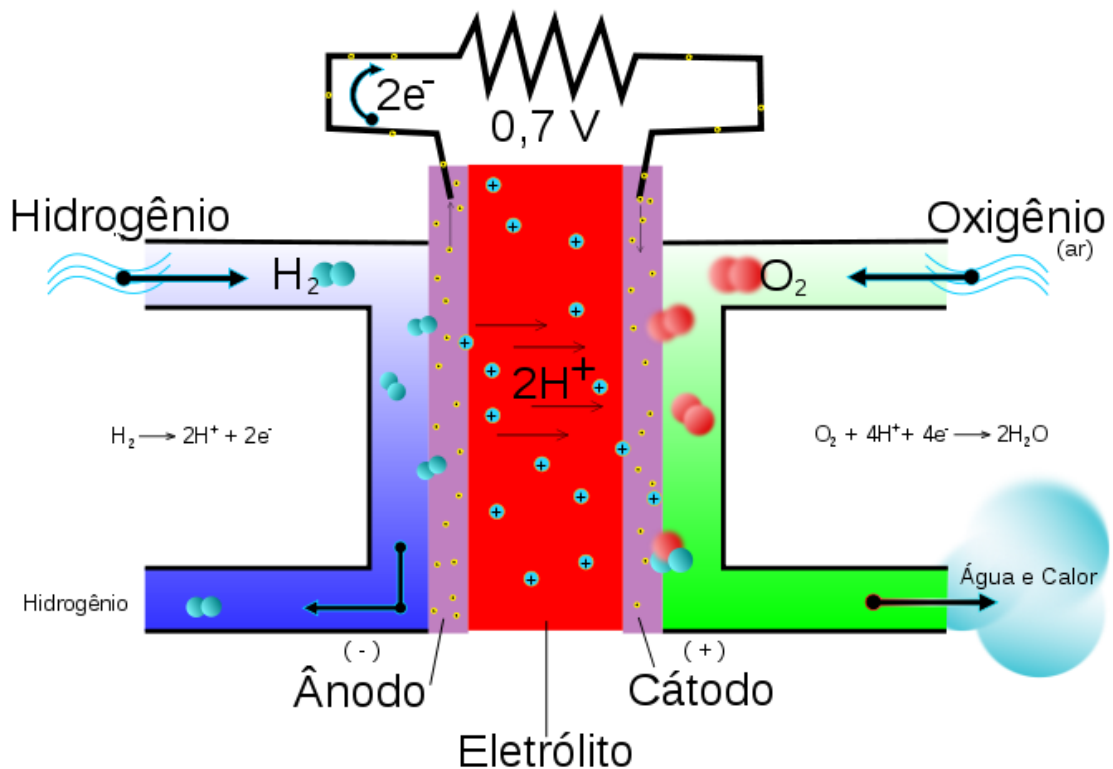


Figura 1. Operação de uma célula a combustível [24].

3.2 Histórico e células a combustível no Brasil

A ideia das células a combustível iniciou há muitos anos, desde 1801, quando o Sr Humphry Davy desenvolveu suas pesquisas sobre eletrólise utilizando a pilha voltaica. Ele lançou as bases científicas para as células a combustível, em seguida,

projetada em 1838 pelo químico Christian Friedrich Schönbein [23]. Uma grande conquista pelo físico-químico William Robert Grove, que realizou a primeira bateria voltaica de gás em 1838 [23,25]. Nesta célula, uma reação eletroquímica entre o oxigênio e o hidrogênio e produziu uma corrente elétrica. Em 1939, o engenheiro britânico Francis Bacon produziu a primeira célula a combustível alcalina (AFC) [23,25], na qual utilizou-se metais não nobres como catalisadores. A Figura 2 mostra uma das aplicações primárias das células a combustível em um trator agrícola.

A NASA desenvolveu célula a combustível para missões espaciais no final da década de 1950. Willard Thomas Grubb e Leonard Niedrach projetaram a primeira célula a combustível de membrana polimérica usada pela NASA no programa espacial *Gemini*, enquanto uma célula a combustível de 1.5 kW tipo alcalina foi usada na missão espacial Apollo, fornecendo aos astronautas tanto energia com a água potável. Mais tarde, a 12 kW AFC foi usada em ônibus espacial. Desde 1970, o interesse para o uso de células a combustíveis em veículos elétricos está crescendo, e desde 2007 eles são comercializados [25]. A Figura 3 mostra o desenvolvimento histórico das células a combustível.



Figura 2. Trator de célula a combustível Allis Chalmers, 1959 (retirado de [26]).

Células a combustível podem servir nas áreas múltiplas para fornecer energia. Por exemplo, podem ser usadas em lugar de motor interno de combustão (ICE), e os sistemas diferentes das baterias primárias e secundárias. As células a combustível do tipo PEM corresponderam a 97% das desenvolvidas no mercado no ano de 2010 [23].

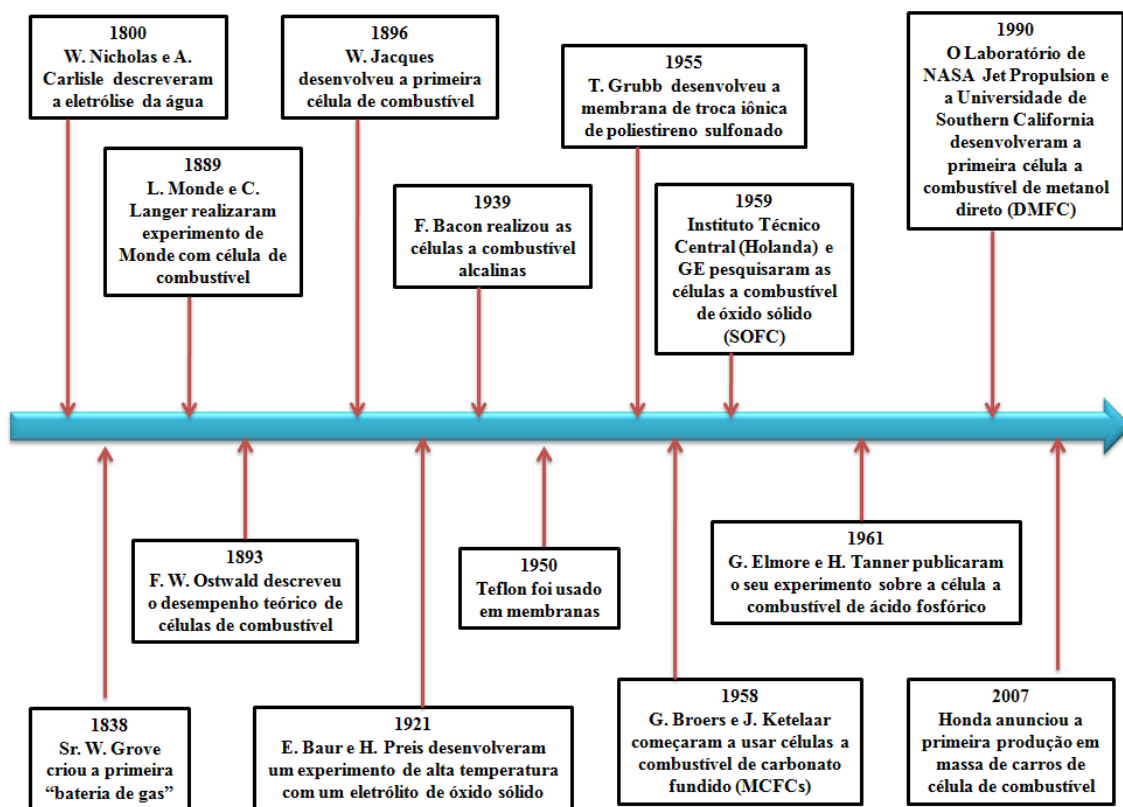


Figura 3. Revisão histórica das células a combustível (adaptado de [28]).

O Brasil é o quinto maior país em área geográfica e o quinto país mais populoso. O potencial de fontes renováveis de energia é grande no Brasil, onde o etanol é produzido a partir da cana de açúcar a preços extremamente baixos. Além de um grande potencial de energia solar e energia eólica, o Brasil conta ainda com uma rede hidrelétrica extensa, favorecendo a produção de energia, onde as emissões de carbono não renováveis não podem ser mais aceitáveis pela nossa sociedade [22].

A Figura 4 mostra as fontes primárias de energia no Brasil. A maior fonte é o petróleo, que fornece cerca de 39% das demandas de energia. O carvão e gás natural respondem por uma pequena porcentagem de fornecimento de energia. As fontes de bioenergia, incluindo madeira e os produtos de cana de açúcar (etanol e biogás), e o carvão vegetal representam cerca de 27% das demandas de energia no Brasil [22]. As fontes de energia renovável de hidroeletricidade e bioenergia correspondem a cerca de 45% do mercado mundial de energia.

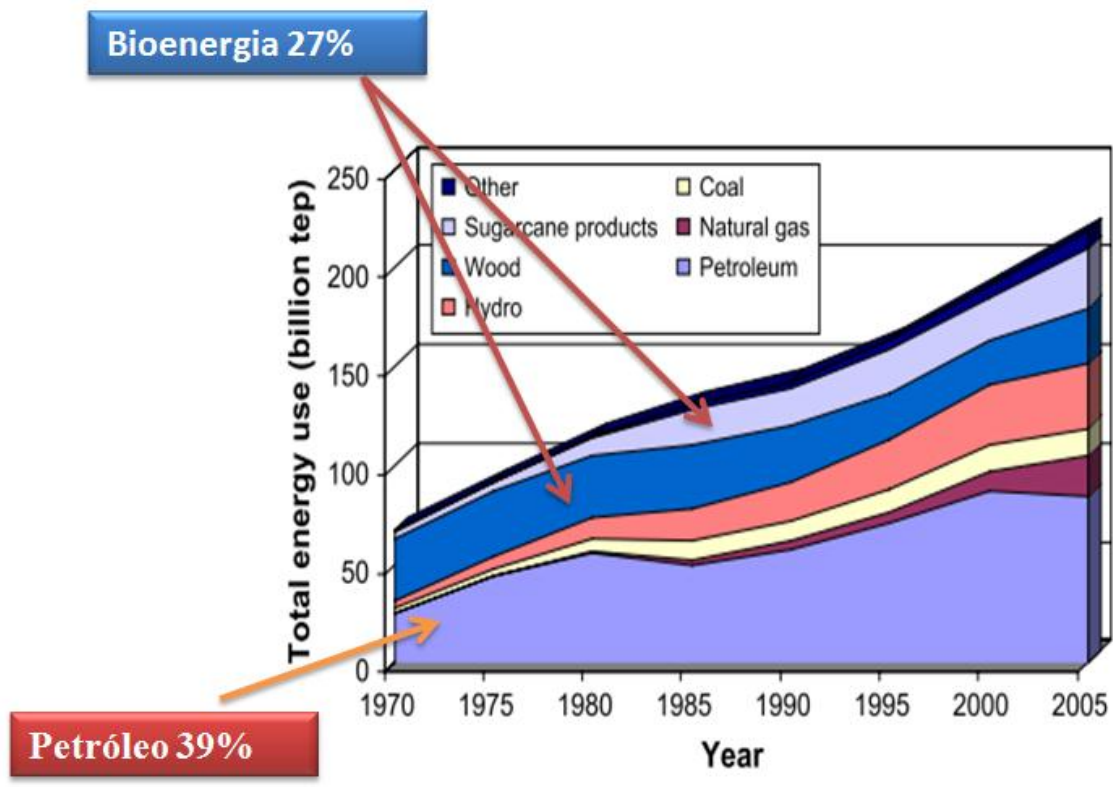


Figura 4. Fontes de energia no Brasil (1970-2005) (retirado de [22]).

A política brasileira de energia tentou reduzir a dependência das fontes de energia estrangeiras. As soluções alternativas foram aumentar a produção doméstica de petróleo, expandir a produção de etanol, gerar energia nuclear, e conservar energia. O governo brasileiro iniciou um Programa de Células a combustível (PROCAC) em 2002 [22], incentivando diversas pesquisas em universidades brasileiras para o desenvolvimento de células a combustível. A Figura 5 mostra a produção de artigos sobre os vários tipos de células a combustível desde 1986 a 2007.

A maior parte sobre SOFC

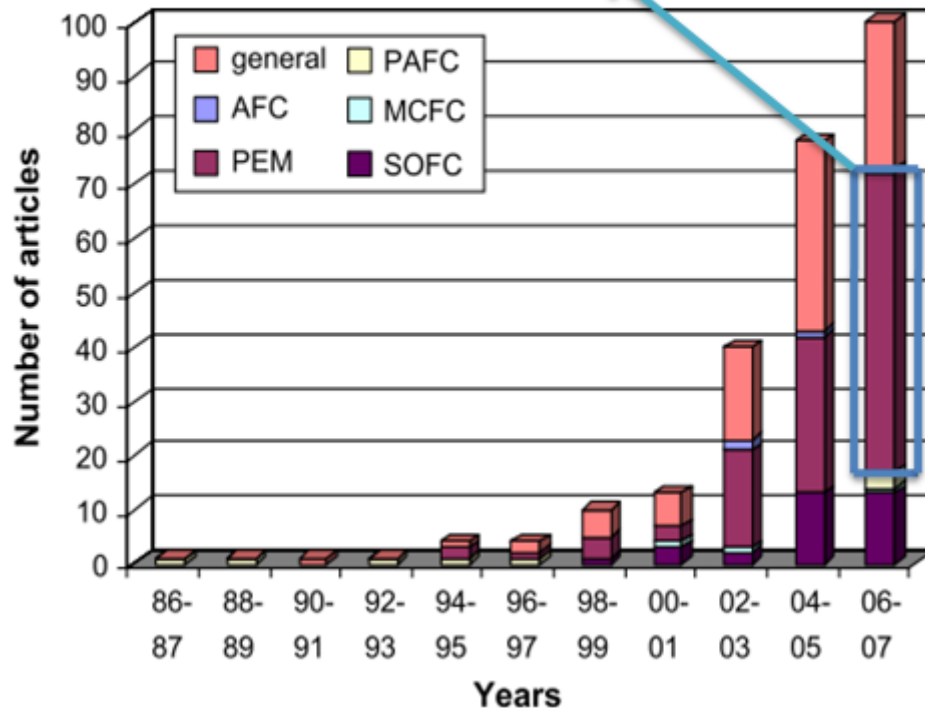


Figura 5. Publicações realizadas nas universidades brasileiras sobre as células a combustível de acordo com o mecanismo da célula (1986-2007) (retirado de [22]).

3.3 Vantagens e limitações da Célula a Combustível

As células a combustível são dispositivos de conversão de energia que convertem a energia química de combustíveis diretamente em energia elétrica e produzem água e calor como subproduto. Os motores térmicos convencionais, no entanto, produzem eletricidade a partir de energia química, com a utilização da conversão de energia mecânica intermediária, o que resulta em uma eficiência reduzida em comparação com as células a combustível. As células a combustível combinam as melhores características dos motores e baterias; assim como um motor, a célula a combustível pode fornecer energia por muito tempo, desde que seja fornecido combustível, sem qualquer conversão de energia mecânica intermediária, e assim como uma bateria convencional, a célula a combustível aplica a mesma teoria de funcionamento, mas ao contrário da bateria, o combustível que é o reagente na célula a combustível pode ser fornecido sempre, enquanto na bateria quando os reagentes

terminam, ela deve ser trocada por outra [2,3,27]. Uma exceção que alguns sistemas de baterias conhecidos como "secundários" que podem ser recarregados. Por outro lado, células a combustível convertem energia química em energia elétrica, continuamente, enquanto é fornecido combustível. As células a combustível são muito mais leves e duráveis do que as baterias [28].

A Tabela 1 [25] mostra uma comparação de sistemas de geração de energia diferentes. Observou-se que a eficiência das células a combustível é sempre mais elevada em comparação com outros sistemas de geração de energia e ainda oferecem mais vantagens, como, uma ampla faixa de potência, emissão quase zero, modularidade, escalabilidade por que podem ser ligadas em série para multiplicar a densidade de potência, instalação rápida e dá boas oportunidades para operações de cogeração.

Tabela 1. Comparação entre os sistemas diferentes de geração de energia [25].

Item	Motor (diesel)	Gerador de turbina	Fotovoltaica	Turbina de vento	Células a combustível
Faixa de capacidade	500 kW.- 5 MW	500 kW - 25 MW	1 kW-.1 MW	10 kW - 1 MW	200 kW - 2 MW
Eficiência	35%	29–42%	6–19%	25%	40–60%
Custo Capital (\$/kW)	200–350	450–870	6600	1000	1500–3000

Há outras vantagens econômicas das células a combustível. É improvável, por exemplo, que a sua fábrica exija qualquer tipo de processo de produção excepcional, com grandes necessidades de construção de vários componentes. A exigência de resistência mecânica não é muito significativa, já que a célula não contém parte móvel e não está sujeita a grandes tensões [27].

No seu resumo sobre as células a combustível, Sharaf *et al.* [29] argumentaram que o custo corrente do sistema de célula a combustível é bastante alto. E para reduzi-lo, as sugestões incluem: 1- Redução do custo de catalisadores, 2- Desenvolvimento dos processos de fabricação de *membrane electrode assembly* (MEA), 3- Desenvolvimento

de materiais bipolares, e 4-Simplificação das unidades de reformação. Para aumentar a durabilidade da célula, é necessário melhorar a tolerância de contaminação do MEA, melhorando as propriedades dos materiais.

Problemas de construção podem surgir para as células de alta temperatura. A manutenção de células a combustível também apresenta poucos problemas, exceto, talvez, em casos especiais de corrosão. Muitos testes de funcionamento de sistemas de células a combustível foram prejudicados por falha de equipamentos auxiliares de natureza mecânica, tais como bombas para a circulação do eletrólito ou compressores para os gases utilizados [2].

3.4 Reações dentro da Célula

A diferença de potencial produzida por uma célula única galvânica, de qualquer tipo, é geralmente muito pequena (1-2V) e isto significa que a produção de alto potencial exige uma pilha de tais células ligadas em série. Instalações de alta potência podem necessitar de células ligadas em paralelo. No entanto, a eficiência das células a combustível depende do tamanho da pilha de células, ou do tamanho das células individuais, o que significa que as células a combustível são apropriadas tanto para os sistemas de baixa potência quanto para os de alta potência. Enquanto os sistemas de geração de energia elétrica por turbina a vapor têm sua eficiência aumentada quanto maior a planta [2].

O eletrólito permite o fluxo apenas dos íons positivos entre o ânodo e o cátodo e funciona como um isolante para os elétrons. Estes elétrons se recombinaem no cátodo por meio de um circuito elétrico externo. A recombinação dos íons positivos e negativos com oxidante ocorre no cátodo, formando água pura. A operação das células a combustível se dá através de processos físicos e químicos, mostrados na Tabela 2. As funções do eletrodo poroso são as seguintes: 1) Fornecer sítios ativos para as reações de ionização ou de ionização (gases/líquido), 2) Conduzir íons para a interface trifásica, 3) Oferecer uma barreira física que separa a fase gasosa e o eletrólito [2].

Tabela 2. Processos envolvidos na reação eletroquímica global em eletrodo de célula a combustível poroso [3].

<i>Etapa</i>	<i>Processo</i>	<i>Tipo</i>
1	Transporte do reagente até a interface eletrodo/eletrólito	Físico
2	Adsorção dissociativa dos reagentes à superfície do catalisador	Físico
3	Migração das espécies adsorvidas na superfície	Físico
4	Reação eletroquímica envolvendo espécies eletricamente carregadas	Eletroquímico
5	Migração para a superfície após reações eletroquímicas	Físico
6	Dessorção dos produtos	Químico
7	Transporte de produtos para fora da superfície do eletrodo	Físico
8	Evolução de produtos do eletrólito	Físico

As reações químicas na célula de hidrogênio/oxigênio envolvidas no ânodo e no cátodo são [30]:

A reação no ânodo



A reação no cátodo



A reação global



As reações acima ocorrem somente quando o eletrólito é ácido. Se o eletrólito é alcalino, as reações ocorrem de acordo com equações (4), (5), e (6). A Figura 6 mostra a diferença dos mecanismos de meio alcalino e meio ácido.

A reação no ânodo



A reação no cátodo



A reação global

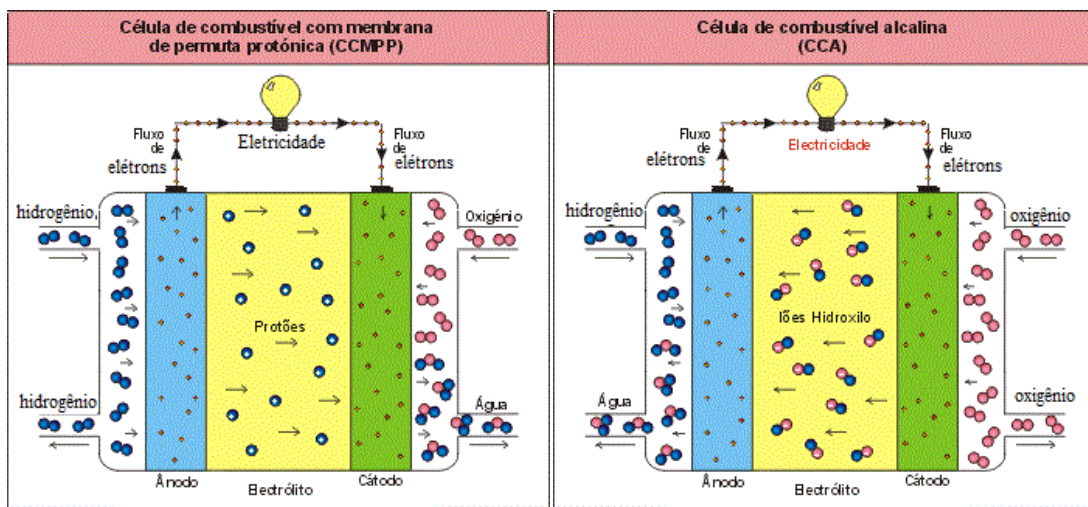


Figura 6. Mecanismo de funcionamento de célula a combustível ácida (esquerda) *versus* alcalina (direita) [31].

3.5 Tipos de células a combustível

As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e combustível. Atualmente, seis principais tipos diferentes de células a combustível estão disponíveis:

- Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)
- Célula a combustível alcalina (AFC)
- Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)
- Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)
- Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)
- Célula a combustível de metanol direto (DMFC)

De acordo com diversos estudos [22,25,28,29,30], as principais vantagens, desvantagens e adequação da aplicação de todas as células a combustível são descritos nas seções seguintes. A Tabela 3 mostra as reações eletroquímicas envolvidas nas respectivas células. Elas são ainda classificadas com base na temperatura de funcionamento. São consideradas de baixa temperatura as células que operam na faixa de 50 a 200°C (PEMFC, AFC e PAFC) e de alta temperatura as que operam na faixa de 650 a 1000 °C (MCFC e SOFC). A Figura 7 mostra os mecanismos diferentes de todos os sistemas com as espécies ativas e em função de temperatura de funcionamento.

Tabela 3. Reações eletroquímicas típicas em células a combustível [30].

Célula a combustível	Reação Anódica	Reação Catódica
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

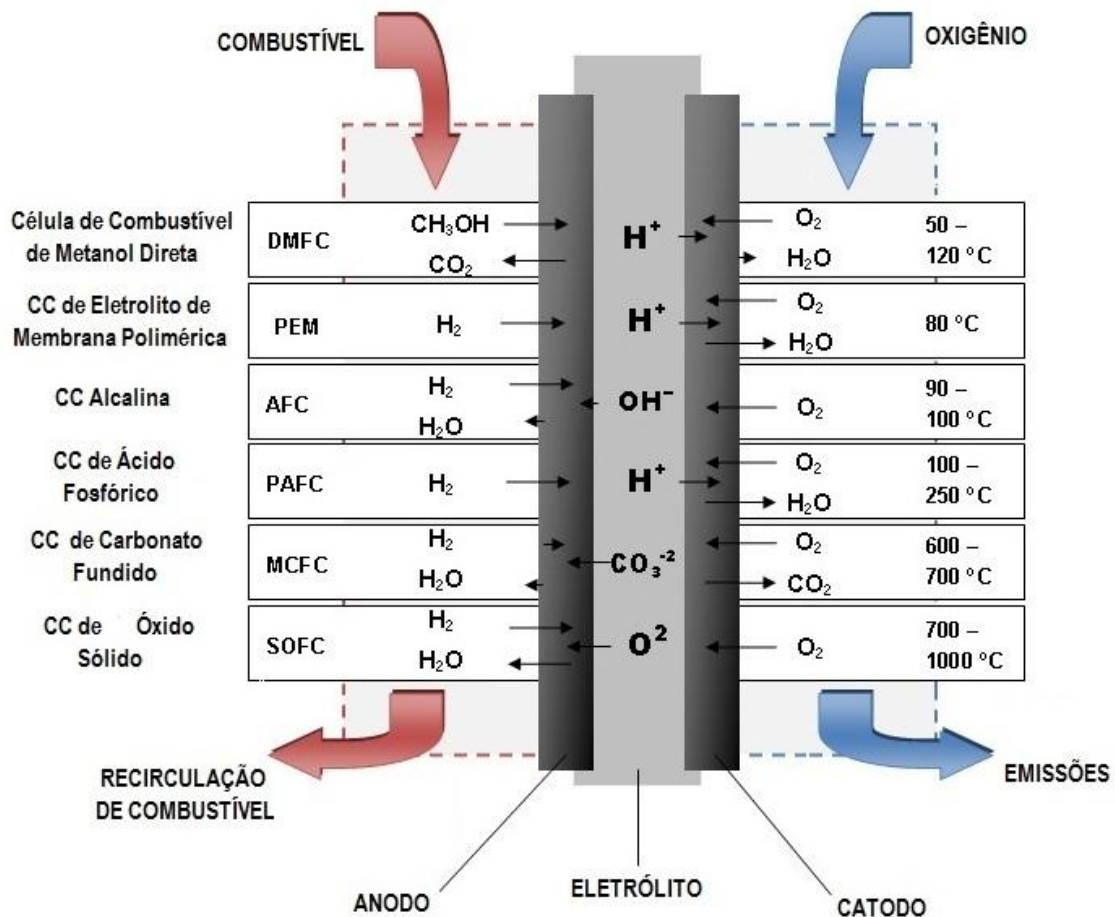


Figura 7. Os mecanismos das reações e as espécies ativas das células a combustível diferentes [32].

3.5.1 Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)

A célula a combustível PEM utiliza um eletrólito polimérico sólido (Teflon®, por exemplo) para permear íons entre dois eletrodos porosos, pois é um excelente condutor de prótons e isolante de elétrons. A temperatura de funcionamento desta célula é igual a 100°C [23]. Segundo A. Kirubakaran *et al.* [25], a célula a combustível PEM tem a maior densidade de potência, início rápido, maior vida útil e ainda pode ser usada para várias aplicações.

As vantagens da célula a combustível PEM são a sua densidade de potência alta e rápida inicialização para veículos automotores. A temperatura baixa de operação faz com que seja uma tecnologia competitiva em transportes e aplicações comerciais. As maiores desvantagens da célula a combustível PEM são a sua baixa eficiência operacional (40-45%) e utilização de catalisador de platina de custo elevado. Também é

intolerante ao monóxido de carbono. As fontes de energia à base de células a combustível PEM também estão sendo desenvolvidas para uso de energia elétrica residencial (3-7 kW) e de aplicações estacionárias (50 kW) e aplicações de aquecimento de água [23,25,30, 29].

3.5.2 Células a combustível alcalina (AFC)

A célula a combustível alcalina foi um dos primeiros sistemas de célula a combustível empregado na missão Apollo da NASA [34]. Anteriormente, ela também foi chamada de célula a combustível de Bacon devido ao seu inventor britânico. Ela opera em baixa temperatura, aproximadamente 100°C, como a célula a combustível PEM e pode chegar a 60-70% de eficiência. Ela usa uma solução básica de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) como eletrólito e transporta íons carregados negativos (OH⁻) do cátodo ao ânodo, liberando água como subproduto. Esta célula a combustível tem uma rápida partida, o que é uma de suas vantagens. Comparado com meio ácido. A natureza menos corrosiva de um ambiente alcalino garante menos problemas de degradação e maior vida útil da célula. A cinética da reação de redução de oxigênio (ORR) é mais fácil em meio alcalino do que em ácido tal como H₂SO₄ [8].

A principal desvantagem é sua sensibilidade ao CO₂, que causa a carbonatação progressiva do eletrólito, pois nesse caso, é necessário mais tempo para reagir e consome o eletrólito alcalino, reduzindo assim a concentração de íons hidróxido durante as reações químicas [2]. Uma solução para este problema é a utilização de membrana trocadora de ânions (AEM) [8].

As reações eletroquímicas da AFC acontecem, ao contrário da PEMFC (meio ácido), em meio alcalino. Assim, as reações que ocorrem na AFC são diferentes daquelas na PEMFC. Por exemplo, na PEMFC a oxidação de combustível (H₂) produz elétrons livres e prótons H⁺ que são as espécies ativas no sistema de PEMFC. Os prótons (H⁺) passam através do eletrólito ácido ao cátodo e junto com os elétrons, que são transferidos através do circuito externo vão reduzir o oxigênio e produzir água. Entretanto, no caso da AFC, o combustível (por exemplo H₂) é oxidado pelos íons de OH⁻ que chegam ao ânodo através do eletrólito alcalino produzindo elétrons livres, água

e dióxido de carbono (quando o combustível é álcool, como etanol e metanol). Os elétrons livres são transferidos ao cátodo, e com a água, reduzem o oxigênio. Este mecanismo do meio alcalino pode ser aplicado à PEMFC, assim como as células a combustível de álcool diretas (DAFCs).

Por exemplo, na célula a combustível de etanol direto (DEFC) de meio ácido, a molécula do etanol em presença de água é oxidada no ânodo. Os produtos desta reação são 12 elétrons livres, dióxido de carbono e 12 prótons (H^+). Depois disso, ambos os elétrons e os prótons são transferidos ao cátodo para reduzir oxigênio. Na redução cátodica de oxigênio (ORR), a água será subproduto. Ao contrário, na DEFC de meio alcalino, a molécula de etanol é oxidada pelos íons de OH^- que chegam do cátodo através do eletrólito alcalino para produzir água, dióxido de carbono e 12 elétrons livres. Os elétrons são transferidos ao cátodo para reduzir o oxigênio em presença de água. A Tabela 4 mostra a ocorrência das reações químicas em diferentes células a combustível nos meios alcalino e ácido.

Tabela 4. Comparação entre as células a combustível em meio alcalino *versus* meio ácido [2,3,4].

Célula a combustível	Meio Alcalino		Meio Ácido	
	Ânodo	Cátodo	Ânodo	Cátodo
AFCs PEMFCs	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
DMFCs (Metanol direto)	$CH_3OH + 6(OH)^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6(OH)^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
DEFCs (Etanol direto)	$C_2H_5OH + 12(OH)^- \rightarrow 2CO_2 + 9H_2O + 12e^-$	$3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12(OH)^-$	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$

L. An *et al.* [33] desenvolveram e avaliaram uma célula a combustível de etanol direto que combina solução de meio alcalino (no ânodo) com solução de meio ácido (no cátodo) (AA-DEFC). Eles estudaram membranas com diferentes espessuras e concentrações das espécies tanto no ânodo como no cátodo. Este grupo concluiu que o pico de densidade de potência de AA-DEFC com membrana de 25 μm de espessura é $360 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 60°C . Os autores argumentaram que esta densidade de potência é 6 vezes maior que nas outras DEFCs convencionais encontradas na literatura. A Figura 8 mostra uma representação esquemática do princípio desta AA-DEFC.

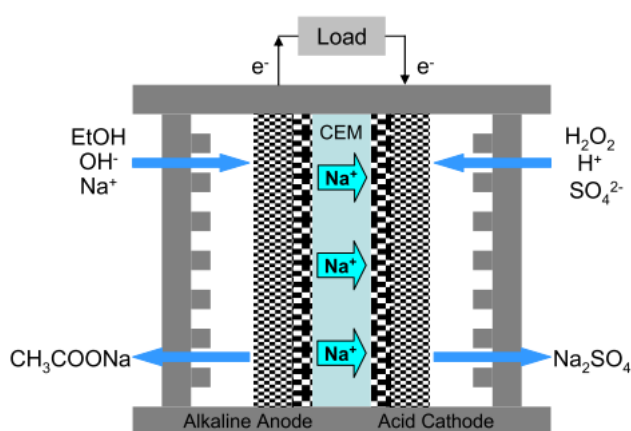
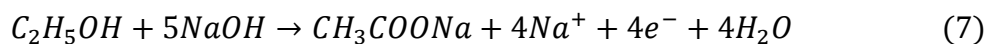


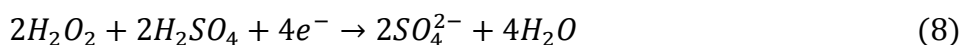
Figura 8. Célula alcalina-ácida a combustível do etanol direto [33].

Nesta célula, é utilizada uma solução aquosa de etanol e NaOH no ânodo, enquanto a solução do cátodo é de peróxido de hidrogênio e ácido fosfórico. Uma membrana de troca de prótons é utilizada. As reações de ânodo, cátodo e global são as seguintes:

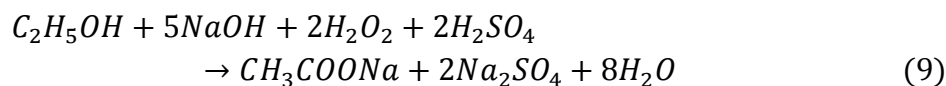
A reação no ânodo



A reação no cátodo



A reação global



No ânodo, o etanol reage com íons de OH^- provenientes da dissolução completa de NaOH . Os elétrons migram do ânodo para o cátodo através do circuito externo e os íons de Na^+ através da membrana. Ao lado do cátodo, H_2O_2 reage com os íons (H^+) e elétrons para produzir água. Na_2SO_4 é o subproduto formado pela combinação dos íons Na^+ e SO_4^{2-} .

3.5.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)

A célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) opera na faixa de 175-200°C que é o dobro da temperatura da PEMFC [23]. Ela utiliza um ácido fosfórico como eletrólito líquido, que tem condutividade iônica baixa e por isso esta célula necessita temperaturas mais altas para o funcionamento. A reação química envolvida é a mesma que na célula a combustível PEM quando hidrogênio puro é usado como combustível de entrada.

A cogeração também é possível, devido à sua alta temperatura de operação e o potencial também pode ser usado para fornecimento de água quente. Ao contrário da AFC, o CO_2 não afeta o eletrólito de PAFC ou desempenho catalítico [30]. A desvantagem da PAFC é o seu elevado custo, devido ao uso da platina como catalisador. As plantas de tamanho de 100, 200 e 500 kW estão disponíveis para aplicações estacionárias e de calor. Ela é muito tolerante às impurezas nos combustíveis de hidrocarbonetos reformados [3,28].

A PAFC usa ar com 21% de oxigênio, o que reduz em 3 vezes a densidade de corrente gerada. Os sistemas comerciais de PAFC têm capacidade de 200 kW e sistemas de alta capacidade (11 MW) estão sendo estudados [30].

3.5.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)

A célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) funciona a alta temperatura, cerca de 600-700°C. É constituída por dois eletrodos porosos com boa condutividade em contato com uma solução de carbonato fundido. Devido à sua capacidade de reforma interna, ela separa o hidrogênio do combustível de monóxido de

carbono. Esta célula é a melhor escolha para aplicações médias e grandes de energia de acordo com A. Kirubakaran *et al.*[25] porque tem eficiência alta, reforma interna, e cogeração de calor e eletricidade. Ela não precisa de catalisador de metal nobre porque opera em alta temperatura. A eficiência é 50-60%. A principal desvantagem desta célula é sua intolerância ao enxofre e lenta inicialização [2,30].

3.5.5 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As células SOFC são células a combustível de alta temperatura. Usam zircônia estabilizada com ítria densa (YSZ), que é um material cerâmico como eletrólito sólido. Oxigênio O^{2-} se combina com hidrogênio H^+ para gerar água e calor. A SOFC produz eletricidade a uma temperatura operacional de 700-1000°C. As vantagens principais da SOFC é que ela apresenta uma alta eficiência de 50-60% e não é necessário reformador externo para extrair o combustível do hidrogênio, devido à sua capacidade de reformação interna [25]. A velocidade de arranque lenta, alto custo e intolerância ao enxofre são algumas das suas desvantagens [23,29].

A corporação elétrica de Westinghouse investigou as células a combustível de alta temperatura (1000 °C) de eletrólitos sólidos para serem usadas em conjunto com plantas de gaseificação de carvão. Estes sistemas podem ter eficiências superiores a 60%, o que os torna interessantes para estações geradoras centrais. Cada célula é um dispositivo de filme fino de um eletrólito sólido de óxido de zircônio. Íons de oxigênio são transportados através do eletrólito sólido e reagem com o combustível. A temperatura de 1000°C visa aumentar o transporte dos íons de oxigênio através do eletrólito [1].

3.5.6 Célula a combustível de metanol direto (DMFC)

A DMFC já foi desenvolvida e aplicada largamente para fornecer energia aos dispositivos eletrônicos compactos. Elas são boas alternativas para as baterias de íons Li [34]. A tecnologia das DMFC é relativamente nova, quando comparada com as outras células a combustível. Metanol tem muitas vantagens para aplicação nas células a combustível. Por exemplo, metanol é líquido, energético, seguro (caso armazenado em pequenos tanques), e fácil para armazenamento e transporte [34]. A Figura 9 mostra

algumas aplicações compactas recentes da DMFC. O metanol pode ser utilizado diretamente na célula a combustível, eliminando a necessidade de um reformador de combustível [1].

Como a célula a combustível PEM, a DMFC utiliza um eletrólito polimérico. No entanto, a DMFC usa metanol líquido como combustível, em vez de combustível de hidrogênio. Durante as reações químicas, o ânodo extrai o hidrogênio do metanol líquido (CH_3OH) a fim de eliminar a necessidade de reformador externo. No cátodo, os íons positivos provenientes do ânodo se combinam com os íons negativos, produzindo água como subproduto [23,25].



Figura 9. A *Esquerda*: Protótipo de DMFC adicionado a um computador portátil (Sanyo & IBM), A *Direta*: Carregador berço da DMFC para o aparelho FOMA (DoCoMo, Japan) (retirado de [34]).

Normalmente, uma única DMFC pode fornecer apenas 0,3-0,5 V sob condições de carga. É usada principalmente para substituir as baterias para câmeras e computadores portáteis. É limitada por dois fatores importantes, pelo crossover do metanol do ânodo para o cátodo, o que reduz a eficiência do sistema, e pela cinética lenta da oxidação eletroquímica de metanol no ânodo. Entretanto, a cinética da oxidação de metanol é mais fácil e rápida que a do etanol devido a ligação de C-C dentro da

molécula de etanol. Também, a oxidação completa da molécula de metanol produz 6 elétrons, enquanto no caso do etanol são 12 elétrons.

3.6 Aplicações comerciais das células a combustível

Atualmente, células a combustível podem ser aplicadas em sistemas de energia, conforme a faixa de potência [23].

- 1 W-10 kW: telefones celulares, computadores e equipamentos eletrônicos;
- 1-100 kW: veículos de transporte públicos;
- 1-10 MW: sistemas de potência.

Os fatores gerais para avaliar as células a combustível para gerar eletricidade são: 1. Durabilidade da célula, este fator é fundamental particularmente nas aplicações estacionárias quando as células serão utilizadas por muito tempo, 2. Fatores relacionados ao desempenho da célula como polarização, densidade de potência e eficiência do sistema, 3. Fatores físicos relacionados ao tamanho da pilha e peso, área ativa da célula e número de células, e 4. Custos de construção e funcionamento que dependem de consumo do combustível, carga do sistema e manejo térmico do sistema [29].

3.6.1 Aplicações estacionárias

As células a combustível não produzem ruído no seu funcionamento e isto significa não produzem poluição sonora, e por isso podem ser usadas em ambientes internos. Além disso, em aplicações estacionárias, as células a combustível podem ser utilizadas em temperaturas elevadas, e sistemas de cogeração podem aumentar a eficiência em até 85%, com redução do consumo de energia [28].

Algumas aplicações necessitam oferecimento de energia em lugares distantes e para isto são necessárias linhas de distribuição de energia de menores perdas. As células a combustível podem ajudar neste sentido, podendo ser integradas com o sistema de hidrogênio e fonte de energia renovável. Neste caso as células a combustível têm a mesma função de baterias [29].

O uso de células a combustível reduz as emissões perigosas e permite a geração de energia a partir de gás metano (combustível rico em hidrogênio utilizado por determinados tipos de células a combustível) produzido na planta [28].

3.6.2 Aplicações de transporte

Na sua revisão das células a combustíveis, S. Mekhilef *et al.* [30] declaram que PEMFCs são as melhores para as aplicações, contudo elas apresentam eficiência inferior às AFCs. De acordo com os autores, embora o custo de construção de veículo elétrico de célula a combustível (FCEV) seja mais alto que o custo de veículo com motor interno de combustão (ICEV) porque tem infraestrutura de hidrogênio, o custo de funcionamento do FCEV, durante a vida útil, é bem menor que o do ICEV. Os ônibus de hidrogênio são altamente eficientes, mesmo que o hidrogênio seja produzido a partir de combustíveis fósseis e reduzindo assim as emissões de CO₂. Além disso, ajudam a reduzir a contaminação dos ruídos nas grandes cidades.

O uso das células a combustível nos veículos de transporte proporciona uma redução no custo logístico, visto que dificilmente é necessário qualquer tipo de manutenção ou substituição, enquanto que quando se utiliza um motor padrão ocorrem muitas falhas e interrupções devido as paradas constantes. Com células a combustível, um fornecimento contínuo de energia é assegurado, eliminando os problemas causados pela queda de tensão devido à descarga das baterias [28]. Na indústria do transporte, a razão básica é reduzir as emissões desfavoráveis de gases, e melhorar a eficiência de conversão de energia. Neste sentido, as células a combustível não produzem emissões e a eficiência é razoável. Por estas vantagens e pela operação estática, flexibilidade de combustível, modularidade, e manutenção baixa, elas são um futuro perfeito nesta área [29].

Os veículos elétricos utilizando células a combustível (FCEVs) são dispositivos de estado sólido e não incluem partes móveis. Então, eles não precisam de óleo para lubrificação e isso significa menos custo em manutenção. Além disso, como FCEVs não possuem partes móveis, elas não produzem vibração ou barulho. Células a combustível têm eficiência de 30-90% maior que o motor interno de combustão (ICE) e portanto elas produzem muito menos emissões pois só produzem eletricidade, calor e água [30].

3.6.3 Aplicações portáteis

Assim como a bateria, a célula a combustível serve para fornecer energia nos lugares que não tem acesso à eletricidade. Por exemplo, em um lugar de férias, o uso de uma célula a combustível para energia elétrica, em vez de um gerador a diesel, evita emissões nocivas, ajuda a preservar o meio ambiente e não causa problemas de ruído no ambiente [28].

Por outro lado, podem ser usadas nos casos de falha de planta de energia e aplicações militares. As células a combustível são muito mais leves e mais duráveis do que as baterias, que são particularmente importantes para os soldados durante os períodos de manobras militares, e ainda mais em caso de guerra.

3.7. Termodinâmica e polarização de células a combustível

Os dispositivos comuns de conversão de energia (motores de calor) que dependem da combustão de combustíveis fósseis para produzir energia elétrica, têm uma limitação de eficiência intrínseca imposta pelas considerações do ciclo de Carnot [3]. A máxima eficiência (ϵ) é determinada pela temperatura máxima da fonte de calor (T_h) e a temperatura mais baixa do dissipador de calor (T_l).

$$\epsilon = \frac{T_h - T_l}{T_h} \quad (10)$$

Com base no ciclo de Carnot, a eficiência teórica de um motor de calor aumenta à medida que a temperatura da fonte aumenta e a temperatura do dissipador diminui. Infelizmente, a máxima eficiência real de motores térmicos com base no ciclo de Carnot, é geralmente igual ou inferior a 40%. Uma característica atrativa de células a combustível é que a sua eficiência não é limitada pelo ciclo de Carnot, e a maior parte da energia química do combustível é convertida em eletricidade, juntamente com o calor.

Para calcular a eficiência de uma célula a combustível, é necessário saber a energia (química) fornecida na célula para produzir um trabalho elétrico [23]. Esta energia (química) é a energia livre do Gibbs (G), sendo esta igual ao trabalho elétrico obtido quando nenhuma corrente flui. Então a eficiência deve ser de 100%. Assim, é preferível considerar a diminuição de entalpia (H) da reação química para representar a energia emitida. Ao passo que essa variação de entalpia representa a energia do calor fornecido quando os combustíveis são queimados de forma convencional, para aumentar o vapor e gerar energia elétrica através de meios mecânicos [2]. Por isso, a eficiência de qualquer célula a combustível seria expressa como a razão de redução da energia de Gibbs ($-\Delta G$) pela diminuição de entalpia ($-\Delta H$):

$$\epsilon = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} \quad (11)$$

Se G é substituída como uma função da entropia (S), temperatura (T), e entalpia (H), logo:

$$\epsilon = \frac{\Delta H - T\Delta s}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta s}{\Delta H} \quad (12)$$

A polarização que acontece no funcionamento das células é representada na curva característica de potencial em função da corrente (I-V), mostrada na Figura 10. Nesta figura, fica claro três regiões que representam três tipos da polarização. A região linear segue de acordo com a natureza ôhmica da célula, que é produzida pela resistência interna do sistema (principalmente devido à resistência do eletrólito, dos eletrodos e dos contatos elétricos). No entanto, quando o valor de corrente é bem pequeno, os reagentes são bem ativos, portanto essa polarização é chamada polarização de ativação. Por outro lado, nos valores maiores de corrente, a velocidade das reações eletroquímicas é maior, e, portanto a eficiência de troca de gás diminui, sendo esta região chamada de polarização por concentração [25,23].

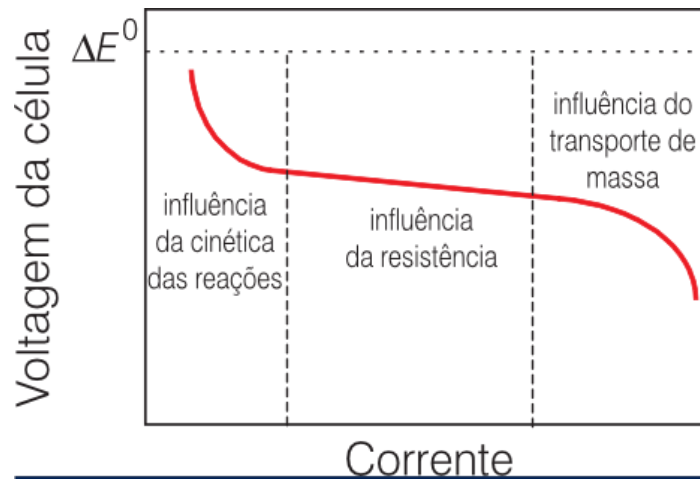


Figura 10. I-V polarização característica e típica de célula a combustível [35].

3.8. Atenção especial para DEFC

A célula a combustível de etanol direto (DEFC) pertence à família das células a combustíveis de álcool diretas (DAFCs). Ao contrário das PEMFCs em que o hidrogênio é usado como combustível na oxidação no ânodo, DAFCs são fornecidas diretamente com um combustível líquido que deve ser oxidado no ânodo, como metanol na célula a combustível de metanol direto (DMFC) e etanol na célula a combustível de etanol direto (DEFC). Portanto, na DEFC o etanol líquido é usado diretamente como combustível a ser oxidado no ânodo [4,7,8].

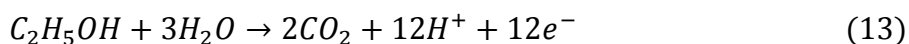
Quando se considera a produção, transporte e armazenagem do combustível, o etanol apresenta grandes vantagens em relação ao gás hidrogênio. Então, o sistema das células a combustível de álcool direto é preferido às células a combustível PEM nestas áreas, apesar da potência produzida nas PEMFCs ser maior. Muitos combustíveis são usados para aplicação no sistema de DAFC como metanol, etanol, ácido fórmico, etileno glicol e glicerol. De todos estes, metanol e etanol são os mais famosos para aplicação nas células a combustível [8].

Y. Li *et al.* [7] fabricaram e testaram uma DEFC com membrana trocadora de ânions (AEM). Eles descobriram que DEFC alcalina pode produzir uma densidade de potência máxima de 60 mW cm^{-2} a 40° C , uma densidade de corrente máxima de cerca de 550 mA.cm^{-2} , e uma tensão de circuito aberto (OCV) de cerca de 900 mV . Estes

resultados sugerem que, em termos de desempenho, DEFC alcalina é superior a todos os outros tipos de células a combustível de álcool direto (DAFCs).

A eletrooxidação completa do etanol em célula a combustível de etanol direto (DEFC) produz 12 elétrons, portanto, conduz eletricidade em circuito completo. Todas as reações ocorrem no conjunto membrana/eletrodo/membrana (membrane electrode assembly - MEA) que é ligado ao coletor de corrente para conduzir a energia elétrica através do sistema. A MEA consiste no conjunto prensado formado pelo ânodo, membrana e cátodo. Os elétrons se movem do ânodo para o cátodo através do circuito elétrico externo. Basicamente, as reações que ocorrem em células a combustível de etanol direto são as seguintes [4]:

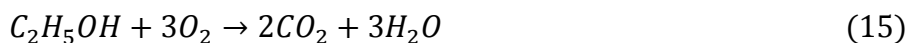
Reação no ânodo



Reação no cátodo



Reação global



A Figura 11 mostra os reagentes e caminhos de ambas reações anódicas e catódicas nas DEFC sem meio ácido.

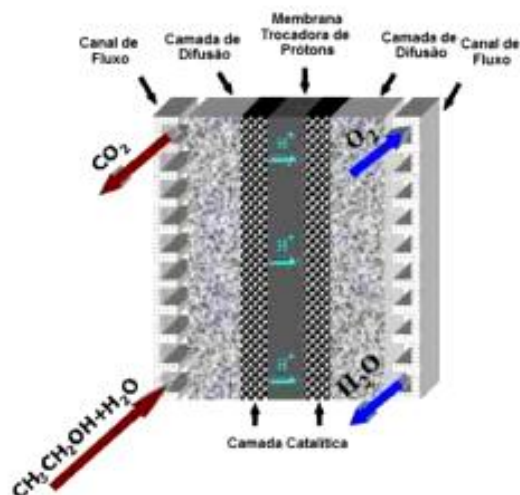


Figura 11. As reações de célula a combustível de etanol direto DEFC em meio ácido [36].

3.10 Vantagens do etanol

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia é uma questão importante no momento. Células a combustível de álcool direto (DAFCs) têm atraído grande interesse na sua aplicação como fontes alternativas de energia para automóveis e produtos eletrônicos de consumo portáteis. Os combustíveis líquidos, tais como álcoois de baixo peso molecular, têm várias vantagens em relação ao hidrogênio puro, porque eles podem ser facilmente manuseados, armazenados e transportados. Além disso, eles têm relativamente alta densidade de energia de massa, comparável à gasolina [4,5,6,8].

Há 4 regras para definir a melhor fonte de energia [37]:

1. Ter alta densidade de energia pelo peso e volume.
2. Ser fácil de armazenar sem precisar de alta pressão, ser de toxicidade baixa e manipulação segura.
3. Apresentar boa integração na infraestrutura de energia.
4. Ter baixo impacto ao ambiente, tanto no uso como na produção.

A respeito da quarta regra, hidrogênio é a melhor fonte de energia porque ele não tem qualquer emissão desfavorável, mas infelizmente a produção, armazenamento, e transporte são desvantagens do hidrogênio. Por outro lado, os outros combustíveis líquidos alcançam potenciais grandes a respeito das 3 regras anteriores. A Figura 12

mostra as densidades de energia (peso *versus* volume) de várias fontes aplicadas hoje incluindo fontes renováveis e fósseis.

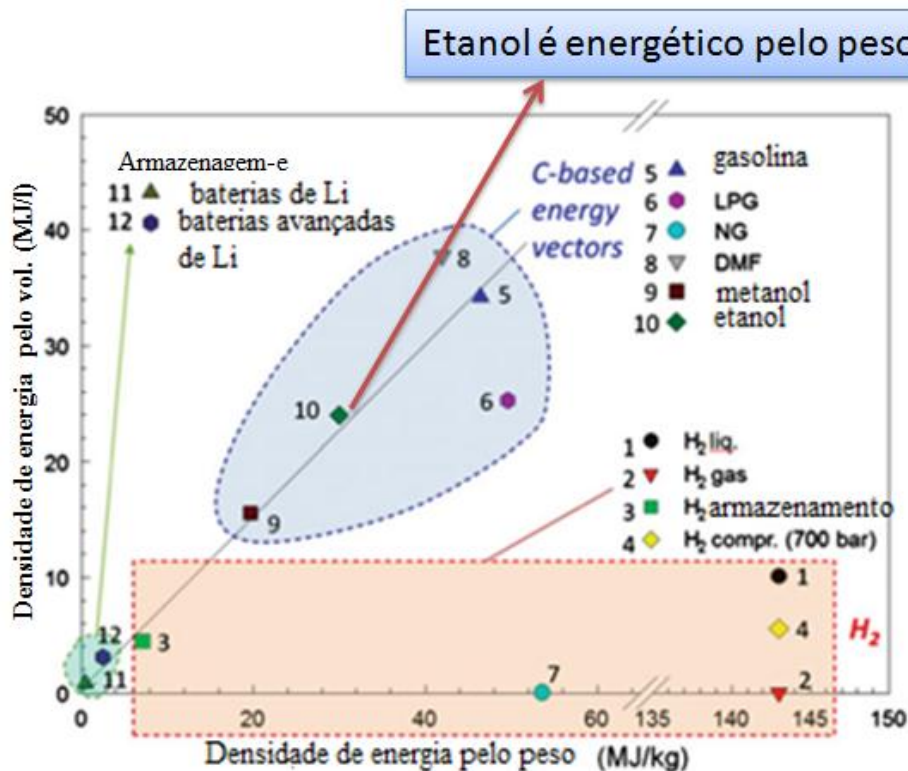


Figura 12. Densidade de energia pelo volume *versus* peso dos vários combustíveis líquidos e gasosos (adaptado de [37].)

Como mostra a Figura 12, os combustíveis líquidos (fósseis, renováveis) têm as melhores densidades de energia pelo peso e volume. Mais que isso, os combustíveis líquidos mostram grande facilidade de armazenamento e transporte. A terceira vantagem é que os combustíveis líquidos são flexíveis para ser integrados à infraestrutura de energia. Infelizmente, alguns dos combustíveis líquidos são tóxicos (por exemplo o metanol), e outros produzem emissões desfavoráveis ao ambiente (petróleo e gasolina). Também, é mostrado que o etanol é um combustível líquido com alta densidade de energia e ainda é flexível à integração na infraestrutura de energia. O etanol é seguro ao ambiente e pode ser produzido a partir de produtos da agricultura e biomassa e conseqüentemente é considerado energia renovável.

Anteriormente, muitas pesquisas se concentraram no desenvolvimento de células a combustível de metanol direto (DMFCs). Infelizmente, verificou-se que DMFCs têm várias desvantagens. Uma delas é que o metanol é altamente tóxico e não renovável.

Outro problema é a sua taxa elevada de crossover através da membrana (Nafion) ao cátodo. Este crossover faz a eficiência do combustível diminuir, forma um potencial misto no eletrodo positivo e se deteriora combustível [4]. A terceira desvantagem da DMFC é a cinética da reação lenta para a oxidação de metanol (MOR) e envenenamento de ânodo por intermediários adsorvidos fortemente (principalmente CO) [8].

Por outro lado, o etanol é uma boa escolha como um combustível para ultrapassar os problemas de DMFC. Na verdade, o etanol não é tóxico e tem uma maior densidade de energia do que o metanol. Além disso, ele pode ser produzido a partir de bio-processos agrícolas (derivados fermentáveis da cana-de-açúcar no Brasil por exemplo) e etanol é considerado uma fonte de energia renovável. Além disso, tem sido comprovado que o etanol tem menor taxa de crossover que o metanol [4,5].

Estas considerações levam a deduzir que, em termos de custo de capital, usando etanol em célula a combustível direto é mais eficiente e menos caro do que o uso de metanol. Além disso, o uso de etanol combinado com eletrólito alcalino reduziria o custo ainda mais usando catalisadores não baseados em Pt. O desafio continua sendo a carbonatação do eletrólito alcalino, que poderia ser resolvido usando membrana de troca de ânions (AEM DEFC) alcalina [8].

3.11 Aplicações do eletrólito versus membrana trocadora de íons

Para escolher o tipo de eletrólito para todas as células a combustível de baixa temperatura, é essencial utilizar um eletrólito contendo alguns prótons e íons hidróxido solvatados. É provável que qualquer solvente, que não seja água, aumentará consideravelmente o custo do sistema de células de combustível. Então, deve ser dada atenção apenas para as soluções básicas e ácidas. Todas as soluções aquosas devem conter H^+ ou OH^- , quanto maior for a condutividade do eletrólito menor será a perda por polarização. A relação especial entre H^+ e OH^- é a razão de tal interesse [2].

Existem outras considerações sobre a escolha do eletrólito além de condutividade. Por exemplo, o ácido clorídrico pode ser rejeitado pois facilmente perde o cloreto de hidrogênio quando outros gases borbulham ou entram em contato com ele nos poros do eletrodo. O ácido nítrico tem também grande poder oxidante e pode danificar a estrutura da célula. Portanto permanece apenas H_2SO_4 que pode ser

considerado eletrólito ácido adequado. Mesmo o H_2SO_4 tendo algumas desvantagens: é altamente corrosivo, viscoso quando altamente concentrado e ainda pode produzir sulfeto de hidrogênio, que é um veneno muito forte para catalisadores como a Pt [2].

Assim, os eletrólitos alcalinos são os preferidos. Felizmente, eles são menos corrosivos que os ácidos e também têm boa condutividade. Porém, eles não são adequados para os sistemas de células de combustível utilizando ar pois este inclui uma grande quantidade de CO_2 que pode reagir com os íons hidróxido para formar bicarbonato, que é menos condutor, pois não é solúvel na solução de concentração elevada de NaOH. Além disso, CO_2 em uma solução alcalina poderia bloquear os poros ativos no eletrodo.

Uma solução de KOH muito concentrada tem uma pressão de vapor baixa, e assim, pode ser usada em condições de temperatura elevada se mantendo líquida. Muitas desvantagens estão associadas a eletrólitos de fluxo livre, independente da natureza do mesmo (ácido ou alcalino). Portanto, a partir da década de 60 são estudadas membranas contendo os íons apropriados como alternativa [2].

As vantagens deste tipo de eletrólito seriam de promover um contato mais próximo entre o eletrólito e o eletrodo sem problemas de fuga de gás através da solução. Além disso, as membranas têm alta resistência ao gradiente de pressão de gás, uma baixa permeabilidade aos gases, e uma capacidade elevada para minimizar os gradientes de concentração de íons. A membrana de troca iônica (que funciona como um eletrólito líquido) é diferente da membrana que serve apenas para separar os dois compartimentos entre os eletrólitos. Esta membrana deverá conter, na parte ativa, um polieletrólito com ligações cruzadas incluindo grupos que trocam íons OH^- (AEM) [38].

O efeito dos parâmetros operacionais sobre o desempenho de AEM-DEFC foi estudado [7]. De acordo com este trabalho, um aumento na temperatura de funcionamento melhora o desempenho, melhorando ORR, EOR, difusividade de etanol nos poros do catalisador, e a condutividade de íons hidroxila. O aumento da concentração de KOH, também no mesmo trabalho, melhora o desempenho em regiões de baixa densidade de corrente. E, finalmente, eles descobriram que ao aumentar a concentração de EtOH acima de 1 M, o efeito da velocidade de fluxo da massa sobre o desempenho seria significativo [7].

Mais recentemente, o mesmo grupo estudou a degradação de uma outra AEM-DEFC, constituída por ânodo de Pd/C, uma membrana A201 e o cátodo de Fe-Co [39]. De acordo com esse estudo, a maior perda de tensão acontece na fase de descarga inicial. Eles atribuíram essa perda para a degradação do ânodo notado pelo aumento do tamanho da partícula do ânodo 2,3 a 3,5 nm através do tempo de descarga. O desempenho do cátodo e da membrana permaneceu inalterado.

Segundo G. Merle *et al.* [38] em seu trabalho sobre membranas trocadora de ânions (AEMs) para as células a combustível alcalinas (AFCs), a maior vantagem do uso de uma membrana em vez de um eletrólito líquido é a eliminação dos efeitos negativos do CO₂. Durante o uso de uma membrana, a espécie de condução é um polímero sólido fixo, assim, cristais sólidos de carbonatos de metal não vão ser formados para bloquear os eletrodos de difusão do gás porque não há cátions móveis (K⁺ ou Na⁺). Além disso, a corrosão do eletrodo é reduzida consideravelmente durante a utilização de uma membrana em vez de eletrólito líquido. Os benefícios adicionais incluem a estabilidade volumétrica, condições livres de solventes, e manipulação fácil. Além disso, o tamanho e o peso da célula a combustível são reduzidos e o principal objetivo é aumentar a eficiência e a vida útil do sistema da AFC. Eles listaram as propriedades básicas desejadas para a AEM da AFC são:

- Alta estabilidade mecânica e térmica,
- Baixo custo,
- Transportador dos íons OH,
- Alta condutividade iônica,
- Efetiva separação entre ânodo e cátodo para bloquear os elétrons
- Espessura muito pequena.

Y.S. Li *et al.* [40] combinaram as camadas de difusão e catalítica numa estrutura integrada do ânodo, utilizando espuma de níquel revestida pela a camada de catalisador. De acordo com seus resultados, esta nova estrutura de ânodo apresenta o melhor desempenho catalítico que a estrutura convencional de duas camadas separadas (difusão e catalisador). Este desempenho foi atribuído a melhor dispersão no esqueleto de Ni, maior tamanho de poro, que facilita o transporte dos reagentes/produtos, e a resistência da célula foi reduzida pela aplicação desta estrutura nova.

3.12 Desafios das DEFC's

O primeiro problema das células a combustível de etanol direto (DEFC) é a cinética muito lenta de reação de oxidação de etanol (EOR). Cada molécula de etanol tem ligações químicas CH₃ e CO que estão aumentando a energia de ativação da reação de EOR. Mas a dificuldade maior é efetuada pela ligação entre os dois átomos de carbono C-C que é mais difícil de romper. Além disso, a oxidação completa de cada molécula produz 12 elétrons que precisam ser transferidos do ânodo ao cátodo [4,6,8].

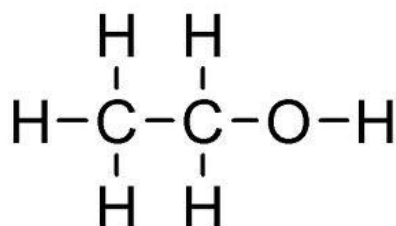


Figura 13. Estrutura de molécula do etanol

O envenenamento do catalisador é essencialmente um fenômeno de adsorção preferencial com formação de ligações muito fortes entre o catalisador e certos tipos de materiais adsorvidos. As ligações fortes formadas por adsorção entre o veneno e o catalisador dependem de suas configurações eletrônicas definidas. Os tipos de venenos incluem 1) moléculas que contêm elementos de grupos VA, VIB da tabela periódica, 2) moléculas com ligações múltiplas, 3) venenos intencionais que são introduzidos a fim de moderar a atividade de alguns catalisadores extremamente ativo, e 4) venenos de seletividade e estabilidade [41].

O CO representa um veneno adsorvido na oxidação de metanol e etanol. Os caminhos para superar o envenenamento por CO são: 1) projeto de reformador avançado, 2) o uso de catalisador tolerante ao CO, 3) o emprego de estrutura bicamada no ânodo, 4) elevação da temperatura de operação, 5) aplicação de separação de CO por membranas, 6) pulsando a tensão da célula para um valor mais baixo durante o funcionamento da célula. Dentre todas as soluções mencionadas, o uso do catalisador tolerante ao CO é considerado a melhor opção. Nesse sentido têm sido estudados catalisadores baseados na sequência da teoria bifuncional à base de Pt ou Pd com adição de um segundo metal [41].

Um catalisador tolerante de CO notoriamente conhecido é Pt-Ru, em que a configuração eletrônica de Pt-Ru é modificada para diminuir a energia de ligação do CO com a Pt e ligar OH fortemente nos locais ativos de Ru. E mais recentemente muitos trabalhos confirmaram que Pd tem maior tolerância às espécies de CO de que Pt. Após a oxidação de CO haverá mais sítios ativos liberados de Pt e Pd para a adsorção/oxidação do combustível [8,10].

A ligação das moléculas de CO na superfície do catalisador reduz os sítios disponíveis para a continuação da oxidação do combustível. Espécies de CO ligadas são formadas na superfície do catalisador; resultantes da ligação após a doação de 1 elétron do orbital (5σ -CO) ao metal, e a doação subsequente de 2 elétrons do orbital (d) do metal ao orbital ($2\pi^*$ CO). A oxidação de CO ocorre a partir de 0,6-0,9V, e a taxa de oxidação de CO é aumentada quando a cobertura da superfície de CO é baixa [42,10].

Outro grande desafio para o sistema da DEFC e os outros sistemas de célula a combustível é a reação de redução do oxigênio (ORR) que ocorre no cátodo. A cinética desta reação é muito lenta, pois cada molécula de oxigênio precisa de 4 elétrons para ser reduzida. Por outro lado, o transporte destes 4 elétrons através do circuito externo também é bem difícil. Além disso, cada molécula de oxigênio inclui uma ligação química dupla entre dois átomos ($O=O$) e esta ligação é difícil de quebrar. Mais ainda, quando esta ligação é quebrada, os átomos de O_2 serão adsorvidos fortemente na superfície do metal e somente as superfícies de Ag e Au que terão ligações fracas com O_{ads} [43,44]. Para todas estas razões, o sobrepotencial de ORR igual a 500mV enquanto este sobrepotencial de oxidação de H_2 é igual a 50mV [45,46]. O resultado final é uma taxa alta de consumo da Pt nobre e o aumento considerável do custo da célula a combustível. Felizmente, a cinética desta reação em meio alcalino (formação de OH) ocorre mais rapidamente do que em meio ácido (formação de H_2O) [8,9,10].

Assim, pesquisas recentes estudam o uso do Pd no lugar da Pt como metal base para o catalisador da ORR [21,47,48,49]. Entretanto, mesmo em meio alcalino, a reação é lenta, e se faz necessária alta quantidade de Pd. Assim, há uma necessidade real para aplicar metais não nobres para catalisar esta reação. Q. He *et al.* [50] preparam catalisadores de $Fe-N_x/C$, $Cu-N_x/C$, e $Fe-Cu-N_x/C$ através da técnica de impregnação para a ORR. Nestes catalisadores os íons de Fe e Cu são ligados aos átomos de nitrogênio. Este estudo aponta maior atividade para $FeCu-N_x/C$ e propõe dois

mecanismos para ORR sobre este catalisador ternário: 1) adsorção da molécula de O_2 sobre o íon de Cu - transferência de intermediários de O a Fe (III)– redução de H_2O , ou 2) O Cu(I)/Cu(II) serve apenas como um mediador redox para acelerar a transferência de elétrons aos centros ativos de Fe(II)/Fe(III).

3.13 Funções do catalisador e suporte

Há três tipos de catálise: catálise heterogênea, homogênea e enzimática. Na catálise enzimática, os bio-organismos ou as enzimas separadas podem aumentar a velocidade de algumas reações. Na catálise homogênea, os reagentes, catalisador e produtos estão na mesma fase, e portanto, seu uso é restrito em várias aplicações industriais. Na catálise heterogênea, por outro lado, o catalisador não está na mesma fase que os reagentes e produtos, e por isso possui maior aplicação industrial. O uso de catalisadores sólidos como reagentes líquidos que produzem produtos gasosos é um exemplo de catálise heterogênea. A reação catalítica heterogênea começa com a adsorção dos reagentes gasosos, após difusão destes reagentes do corpo da solução, para a superfície do catalisador, onde ligações intermoleculares são quebradas ou enfraquecidas [51]. Em seguida, as espécies adsorvidas reagem na superfície em etapas consecutivas. A Figura 14 mostra as cinco etapas nas reações catalíticas. Uma interface de três fases é estabelecida na região do eletrodo poroso, o eletrólito e os reagentes. Esta interface significa que os gases se difundiram através do eletrólito e porções do eletrodo poroso reagem eletroquimicamente na superfície do eletrodo.

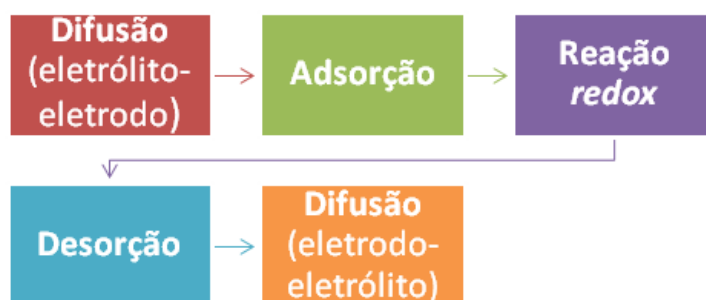


Figura 14. As etapas das reações catalíticas heterogêneas.

A função do catalisador consiste em proporcionar um caminho energeticamente favorável para a reação desejada. Por exemplo, a sequência para a oxidação catalítica de monóxido de carbono encontra-se ilustrada na Figura 15. A principal função do catalisador é dissociar a molécula de O_2 , o que ocorre na superfície de muitos metais.

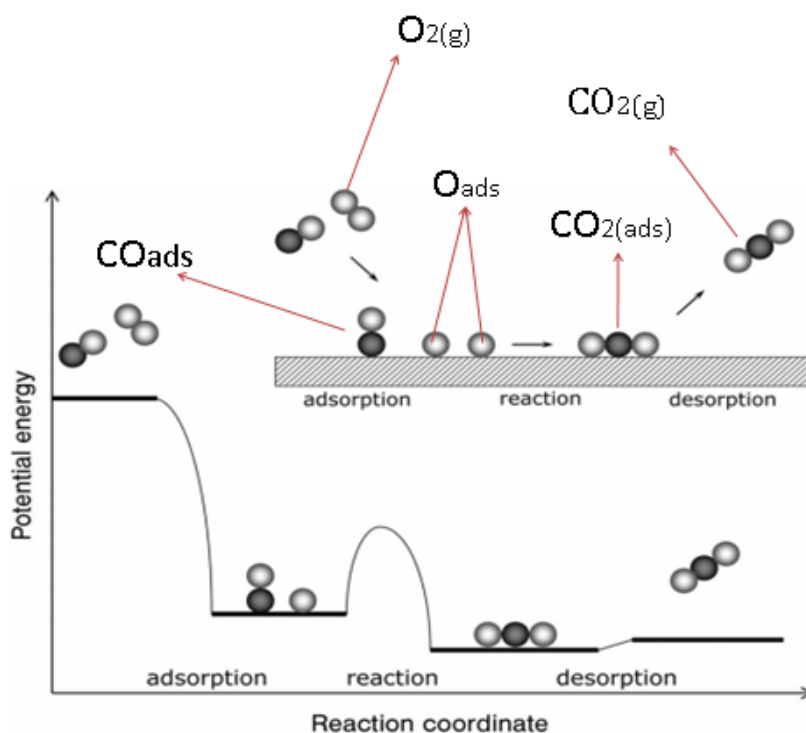


Figura 15. Ativação de oxidação de CO pelo catalisador de metal nobre (adaptado de [51]).

A característica distinta de um átomo de superfície com menos vizinhos do que um átomo no interior. Esta coordenação insaturada constitui a razão pela qual as propriedades eletrônicas dos átomos da superfície diferem dos átomos do corpo. A reatividade de uma superfície depende do número de ligações que são insaturadas. Uma ligação insaturada é o que restou de uma ligação antiga com um átomo vizinho de metal que tinha de ser quebrada, a fim de criar a superfície [51]. Portanto, há demanda de energia para criar uma superfície, porque as ligações têm que ser quebradas. Dessa forma, a energia total do sistema aumenta, e a energia livre de superfície é geralmente positiva. A energia superficial (γ) (equação 16) está relacionada com a energia coesiva

do sólido (ΔH_{coh}) e o número das ligações entre um átomo e seus vizinhos mais próximos, que foram quebradas para criar a superfície.

$$\gamma = \Delta H_{coh} \frac{Z_s}{Z} N_s \quad (16)$$

Onde,

γ = energia de superfície

ΔH_{coh} = energia coesiva

Z_s = número de átomos vizinhos mais próximos de um átomo na superfície

Z = número de coordenação do átomo no corpo (bulk)

N_s = densidade dos átomos na superfície

Metais têm as mais altas energias livres de superfície seguidos pelos sólidos iônicos e óxidos e, por último vêm os hidrocarbonetos. Os orbitais de molécula A-B são formados a partir de dois orbitais atômicos, ϕ_A e ϕ_B , tomando combinações lineares. O resultado disto são dois novos orbitais – orbital antiligante com maior energia (HOMO) e orbital ligante de menor energia (LUMO). A diferença de energia entre os dois orbitais é determinada pela sobreposição entre eles.

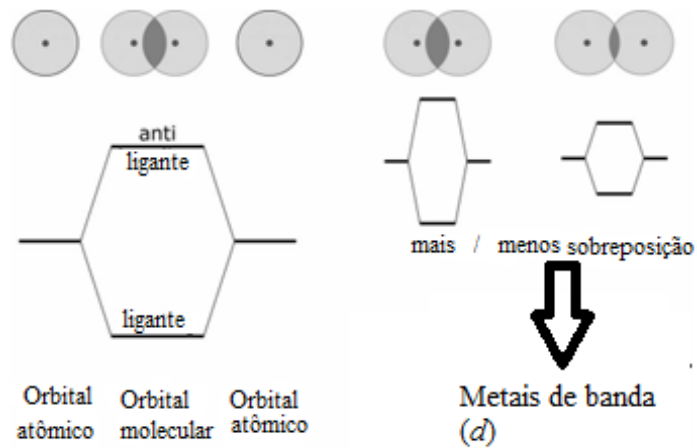


Figura 16. Relação entre energia molecular e sobreposição entre os orbitais atômicos (Retirado de [51]).

No caso dos metais (d), os orbitais moleculares são muito próximos uns dos outros e parecem formar uma banda de *níveis*, que se comportam de forma semelhante em muitos aspectos aos orbitais. Para os metais d , há uma pequena sobreposição entre os elétrons (Figura 16), e como consequência, a interação é fraca e, portanto, a banda é estreita. A Figura 17 mostra a banda de níveis dos átomos da superfície e volume cfc (100). Observa-se a formação da banda (d) em função da densidade de estados. Para ligações insaturadas de átomos da superfície, a banda d torna-se mais estreita do que os átomos de volume saturado como mostrado na Figura 17.

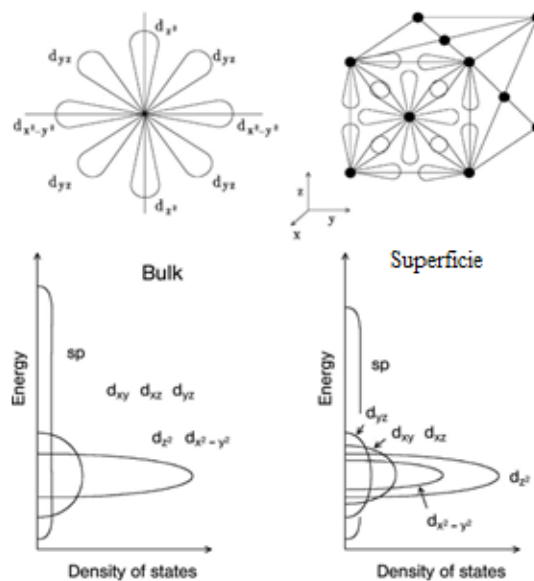


Figura 17. A formação de banda d no metal cfc (100) versus densidade dos estados (Retirado de [51]).

O estreitamento da banda d tem consequências para o preenchimento das bandas d e a localização do nível de Fermi. Por exemplo Pd, em que a banda d dos átomos de superfície se estreita, portanto, o nível de Fermi cai acima da banda d na banda sp . Deste modo, os átomos da superfície do Pd teriam o excesso de carga negativa. Este efeito é conhecido como a mudança de nível de superfície-volume, e para Pd, isso significa que energias de ligação dos átomos da superfície de Pd estão ligeiramente mais baixas do que dos átomos do corpo (*bulk*) [51]. De acordo com alguns autores [52], há uma relação entre a reatividade da superfície e o centro da banda d . Quando os metais de parâmetros de rede menor se ligam com outros metais de parâmetros de rede maior, o centro de banda d seria deslocado para cima. Este deslocamento resultaria em uma maior facilidade na adsorção de adsorbato (por exemplo etanol).

Quanto ao suporte do catalisador, sua função é servir de base ao componente catalítico. Além disso, outros efeitos desejáveis do suporte incluem [41]:

- Produzir a maior área exposta ao agente ativo, e portanto, maior atividade catalítica.
- Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros.
- Complexar quimicamente o suporte com a massa ativa, obtendo-se maior atividade por unidade área.
- Aumentar a atividade por aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso.
- Promover condutividade eletrônica.

3.13 Métodos de síntese de catalisador

A necessidade de melhorar a sustentabilidade e a eficiência da produção, armazenamento e uso de energia tem pressionado muito o interesse de pesquisa para a produção de novos eletrodos com melhor nanoestrutura [53]. Os métodos de síntese de catalisadores das células a combustível são vários. As vantagens de cada método para preparar o catalisador, dependem da aplicação final do catalisador e a instrumentação disponível, por isso, não há um método superior aos outros [53].

Os problemas comuns de nanoestrutura de eletrodo são controlar e otimizar o transporte de massa e carga (mobilidade eletrônica e iônica) e também controlar o estado de superfície, a cinética de transferência dos elétrons nos contornos de várias fases, e a modificação que acontece nestes processos depois da aplicação de potencial entre os dois eletrodos [37]. Por exemplo, os aspectos a seguir devem ser otimizados para processamento de eletrodos de células a combustível de eletrólito sólido (PEMFC e DAFC's, por exemplo):

- O contato de três fases entre o meio condutor dos íons, o substrato de carbono para condução dos elétrons e a fase gasosa.
- A taxa de transferência dos prótons, elétrons, reagentes e produtos.
- Os processos superficiais nos sítios eletroativos, tanto como as mudanças que ocorrem neles depois do carregamento de nanopartículas durante as operações eletroquímicas.

As propriedades mais importantes das partículas de catalisador são: área de superfície ativa e dispersão no suporte, pois é necessário conhecer a quantidade de material que é exposta à fase gasosa [51]. Áreas da superfície sempre são definidas pela fisissorção ou a adsorção/desorção de hidrogênio. No método de fisissorção, a medida de quantidade de N₂ na superfície é registrada. A captação geralmente acontece numa temperatura baixa como função de pressão de N₂ pela curva isotérmica do Brunauer-Emmett-Teller (BET). Depois da determinação das moléculas de N₂ que formam uma monocamada sobre o suporte, é multiplicado pela área individual de cada molécula de N₂ (0.16 nm²). Outra técnica para estudar a adsorção/desorção de hidrogênio é a técnica de voltametria cíclica em solução de meio ácido ou alcalino.

A dispersão pode ser definida pela quimissorção de gás que adsorve somente as partículas suportadas, não o suporte, ou seja, a fração de partículas de átomos localizada na superfície. Por exemplo, é necessário para definir a estequiometria do número das moléculas de CO que podem ser acomodadas por átomo da superfície [51]. A dispersão é um conceito bem importante pois quanto maior a difusão de etanol nos poros do eletrodo, maior será o contato com os sítios ativos do catalisador.

3.13.1 Impregnação-redução

Os catalisadores de Pt podem ser formados pelo método de precipitação química de baixa temperatura. A precipitação é a formação de um sólido (chamado precipitado) durante a reação química. Para produzir o precipitado de catalisador unitário de Pt, é adicionado um agente redutor à solução precursora de Pt e, no caso de catalisador binário, a solução será constituída pelo sal de dois ou mais metais. O agente redutor mais utilizado pode ser NaBH_4 ou etilenoglicol, dentre outros. Recentemente, precursores com carbonila tem sido estudados, sendo decompostos em temperatura baixa e prevenindo a contaminação do catalisador por cloreto [53].

3.13.2 Coloidal

O método coloidal é muito semelhante ao método de precipitação. Entretanto, tem a vantagem do efeito do agente de nivelamento, que pode controlar o tamanho das partículas de catalisador e também pode prevenir a aglomeração deles. Qualquer molécula adsorvida na superfície do catalisador pode trabalhar como agente de nivelamento. O procedimento experimental, é preparar a mistura das três espécies: precursores dos metais, agente de redução e agente de nivelamento. O tempo deste processo depende da velocidade do agente de redução [53].

3.13.3 Sol-Gel

Refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*. Neste método, o sol, (colóide) que é uma solução líquida de partículas suspensas, é agitado e seco para formar uma suspensão semi-sólida (Gel) de partículas num líquido. O Gel finalmente é calcificado produzindo sólido mesoporosos ou pó [53]. A solução coloidal (sol) funciona como o precursor para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de polímeros de rede.

As etapas neste processo são 1) formação do Gel, 2) agitação para ajustar as propriedades do Gel, 3) secagem para remover o solvente do Gel e 4) calcinação para mudar as propriedades físicas e químicas. As etapas de agitação e calcinação podem

controlar a distribuição e tamanho dos poros através do controle de parâmetros como tempo, temperatura, taxa de aquecimento e composição líquida do poro. As vantagens deste processo são seu custo reduzido em relação a processos convencionais e possibilidade de produção de novos materiais [53].

3.13.4 Impregnação

Consiste em impregnar o suporte com uma solução de componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte (interna e externa) [41]. O suporte pode ser qualquer sólido, poroso ou não, estável em relação a temperatura de trabalho.

3.14 Catalisadores de Pt

J. Tayal *et al.* prepararam catalisadores binários e ternários de Pt, Sn e Ir para oxidação do etanol. Sua investigação revelou que o parâmetro de rede da Pt diminui com a adição de Ir, e diminui com a adição de Sn. Além disso, mostraram que a adição de uma pequena quantidade de Ir (5%) à Pt-Sn/C (Pt 20%, Sn 15%) aumenta a atividade catalítica para a reação de oxidação do etanol (EOR) [54].

L. Parreira *et al.* [55] investigaram o desempenho catalítico dos catalisadores de Pt₃NiSn/C, Pt₃Ni/C, e Pt₃Sn/C (carga 20%) para reação de oxidação de etanol. Os autores declararam que a presença de ambos Ni e Sn em um catalisador de liga ternária é vantajosa para a reação de oxidação do etanol; já que esses elementos químicos podem modificar as propriedades eletrônicas da Pt para enfraquecer a adsorção de produtos intermediários na superfície e melhorar a estabilidade. Neste estudo, provou-se que a presença de Sn pode facilitar a remoção de CO da superfície da Pt, enquanto que a presença simultânea de Ni pode modificar a atividade catalítica, modificando a estrutura eletrônica da Pt [55]. Uma conclusão similar sobre o efeito da adição de Ni ao catalisador de Pt-Sn foi obtida por A. Bonesi *et al.*[56]. E. Antolini [57] distintamente reviu os catalisadores a base de Pt para eletrooxidação do etanol (EOR) incluindo Pt-Ru e Pt-Sn.

Liang Ma *et al.* [9] compararam a oxidação do etanol (EOR) em eletrólito alcalino em Pd/C e Pt/C; e assim concluíram que Pd/C é mais ativo para EOR em meio alcalino do que Pt/C. Eles explicaram que as características oxifílicas mais elevadas do Pd/C adicionadas à sua natureza inerte para quebra da ligação C-C e o menor efeito de envenenamento em relação à Pt são as razões por trás da oxidação seletiva de etanol em acetato.

3.15 Catalisadores de Pd

Paládio é conhecido como o melhor metal para permitir que o hidrogênio difunda através de sua rede, além disso, é eletrocataliticamente ativo para a reação de hidrogênio e não irá sofrer com alagamento de eletrólito [3]. Paládio já foi utilizado no lugar da Pt para oxidação do álcool nas células a combustível de álcool direto (DAFCs) pois é mais abundante e mais barato que a Pt [10]. Portanto, o uso do paládio como um catalisador reduz o custo do sistema das células a combustível. Contudo, a redução de custo não é a única razão para o uso de paládio, ele também é um metal nobre, e, conforme já foi comprovado, é mais ativo para oxidação do etanol em meio alcalino que a Pt. Na verdade não somente etanol mas também outros líquidos como metanol e glicerol [10].

Outros estudos estão se concentrando na incorporação de Pd na rede de Pt. A. Dutta *et al.* [19] sintetizaram o catalisador de PtPdAu/C para a oxidação de etanol em meio alcalino. Eles obtiveram resultados muito bons de liga entre os três metais. Por conseguinte, esta nova estrutura de liga que tem área de superfície maior e a dispersão das partículas na superfície, levou a uma melhora notável do desempenho catalítico. Além disso, entre os metais puros, Pd é mais ativo para a oxidação do etanol em meio alcalino. Muitas pesquisas têm relatado que a atividade da reação de oxidação de etanol (EOR) em solução alcalina usando um catalisador de Pd, é muito mais elevada do que a Pt em termos de potencial de oxidação e de pico de densidade de corrente testados através da técnica de voltametria cíclica (CV) [8].

M. Oliveira *et al.* [21] estudaram a atividade catalítica da liga PdAg depositada num substrato do aço inoxidável para oxidação de etanol (EOR) e redução de oxigênio (ORR). Os resultados declaram o bom efeito da Ag para ambas ORR e EOR. A

composição de 8% Ag demonstrou ser a melhor para ORR e 21% Ag para EOR. A Figura 18 mostra os caminhos para a eletrooxidação de etanol usando catalisador Pd em eletrólito alcalino. A análise do produto comprova que uma pequena quantidade de etanol na solução foi convertida em íons carbonato, o que significa que Pd, como Pt em meio ácido, não é muito efetivo para quebrar a ligação C-C [4,57].

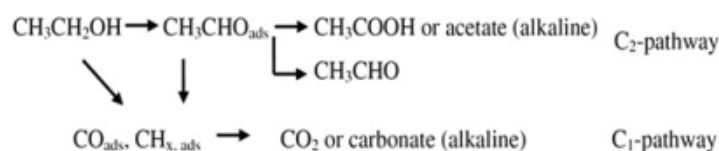


Figura 18. Caminhos da eletrooxidação de etanol em meio alcalino [4].

O catalisador Pd/C provoca a quebra oxidativa da ligação C-C quando a concentração de NaOH é menor que $0,5 \text{ dm}^{-3}$, e também a oxidação do etanol para formação de CO_2 , em meio alcalino moderado prossegue com ou sem intermediação do CO_{ads} ou pela oxidação rápida das espécies de CO adsorvidas fracamente pelo OH abundante [10].

O catalisador de Pd/MWCNT tem provado ser mais ativo e mais estável do que Pd/C para a oxidação de etanol. O tamanho menor e maior dispersão de nanopartículas de Pd em Pd/MWCNT são considerados os fatores que contribuem para tal atividade maior do que Pd/C [10]. T. Ramulifho *et al.* [18] usaram o método solvotérmico para sintetizar nanopartículas (Pd, Ni, e Sn) suportadas em nanotubos de carbono de múltiplas paredes sulfonados (SF-MWCNT). Eles notaram um melhor desempenho catalítico de SF-MWCNT-PdNi (tendo maior tolerância CO) que de SF-MWCNT-PdSn. Outra conclusão foi que a síntese solvotérmica produz catalisadores mais ativos do que os métodos de co-redução.

Y. Qin *et al.* [58] estudaram a microestrutura de nanofibras de carbono (CNF) sobre a atividade eletrocatalítica de catalisadores de Pd para oxidação do etanol em meio alcalino e verificaram que a microestrutura do suporte dos CNFs influencia as propriedades estruturais eletroquímicas dos catalisadores de Pd.

M. Hasan *et al* [59] investigaram a atividade catalítica de nanocatalisador de nanoflores 3D de Pd (PdNF) suportados numa matriz de nanofios de Ni (NiNWA) para oxidação de etanol em meio alcalino. Eles descobriram que a maior área ativa de superfície (EASA), estabilidade e atividades excelentes, se dão pela nanoestrutura aberta das nanoflores 3D de Pd e contornos de grãos. Além disso, o corpo condutor de Ni facilita o acesso de adsorção/desorção rápida dos íons. Esta estrutura particular é um fator fundamental para alcançar este ótimo desempenho catalítico [59].

Ao contrário de C. Bianchini *et al.*[10] e Y. Qin *et al.* [58], R. Singh *et al.* [60] investigaram os filmes compósitos binários e ternários de Pd, Ni, e MWCNT para a oxidação do metanol (MOR) em meio alcalino. Metanol não possui uma ligação C-C e, por conseguinte, a sua oxidação é muito mais fácil do que com etanol. Eles provaram que uma pequena adição de MWCNT e Ni (1% cada) aumentaria significativamente a área ativa eletroquímica de superfície e modificaria a estrutura eletrônica do Pd, e, como consequência, o eletrodo compósito de -1% MWCNT-1% Ni alcançou o melhor desempenho.

A reação da oxidação do etanol (EOR) não ocorre em uma única etapa de reação para formar CO₂, mas envolve produtos intermediários desfavoráveis como as espécies de CO e acetaldeído. S. Shen *et al.* [61] analisaram os produtos da EOR em catalisadores de Pd/C e Pd₂Ni₃/C em célula a combustível de membrana de troca iônica. De acordo com este estudo, a oxidação incompleta de etanol a íons acetato prevalece em relação à oxidação completa a CO₂. Embora a adição de Ni ao Pd tenha melhorado o desempenho da célula, não aumentou a seletividade do CO₂.

De acordo com W. Kang *et al.* [62], os catalisadores de Pd₃Cu/C foram desenvolvidos para a oxidação de etanol em solução alcalina. Eles modificaram a estrutura de seus catalisadores por tratamento térmico nos ambientes de H₂, O₂, e CO. Seus resultados sugerem que o tratamento de CO alcançou a melhor atividade catalítica na oxidação de etanol em solução alcalina. Eles discutiram que o tratamento de CO pode otimizar a liga entre Pd e Cu e isso também pode enriquecer a superfície do catalisador com PdO_x. Por outro lado, o tratamento de H₂ desconstrói a liga de Pd-Cu enquanto o tratamento de O₂ enriquece o PdO_x amorfo e o PdO cristalino dentro do corpo.

J. Cai *et al.* [17] adicionaram Bi pela adsorção reversível ao Pd/C e observaram que a distribuição de tamanho de partícula e a morfologia não se alteraram em relação à Pd/C. Entretanto, a adição de pequena quantidade de Bi ao Pd (1:20) melhorou a atividade catalítica de EOR 2,4 vezes mais que Pd/C e aumentou a tolerância de CO e estabilidade. Estes efeitos podem ser explicados pelo mecanismo bifuncional e efeito eletrônico. O efeito do Ru em PdRu/C foi investigado pelo L. Ma *et al.* [12] que sintetizou e aplicou vários catalisadores do PdRu/C em AEM-DEFC. Eles concluíram que a densidade de potência de pico desta célula, na utilização Pd₃Ru/C, aumentou 1,8 vezes em relação à Pd/C. Eles sugerem que as funções do Ru são (1) a formação de RuO_xH_y em baixos potenciais, e (2) enfraquecer a adsorção de CO em Pd₃Ru/C.

Y. Wang *et al.* [52] preparam catalisadores binários de PdPb/C pelo método de co-redução. Eles notaram que atividade catalítica do catalisador PdPb com proporção (4:1) foi melhor que Pd puro, em função do mecanismo bifuncional e da teoria de banda *d*. De acordo com os autores, ao contrário de Pt ou Pd, a presença de um segundo metal ativa a água em potenciais baixos; a água ativada pode facilitar a oxidação dos intermediários adsorvidos e, portanto libera sítios ativos de Pd e Pt. Além disso, os autores argumentaram que a presença de Pd auxilia na remoção de CO adsorvido facilitando a oxidação do etanol (EOR). Mostraram também, que existe uma relação entre o centro de banda *d* e a reatividade do Pd (tendo parâmetro de rede menor). Quando o Pd se liga com Pb (tendo parâmetro de rede maior) o centro de banda *d* do Pd é, então, deslocado para cima facilitando a oxidação de etanol.

Nesse contexto, o objetivo do presente estudo é sintetizar catalisadores à base de Pd para oxidação de etanol em meio alcalino, empregando o método de impregnação-redução. Pretende-se investigar o desempenho de catalisadores binários e ternário à base de Pd, Sn e Ni (PdSn, PdNi e PdNiSn).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Obtenção dos catalisadores

Os catalisadores à base de Pd, Ni e Sn suportados em carbono foram sintetizados empregando a técnica de impregnação-redução que é descrita a seguir.

- Inicialmente, preparou-se uma solução com os precursores respectivos a cada composição do catalisador (PdCl_2 (Aldrich), SnCl_2 (Aldrich) e NiCl_2 (Aldrich)) em etilenoglicol e água deionizada (75/25 v/v), em seguida carbono Vulcan funcionalizado pelo ácido nítrico (XCR72- HNO_3) foi adicionado e a suspensão foi submetida a um banho ultrassônico.
- O pH da suspensão foi ajustado na faixa alcalina (pH=12).
- Depois a suspensão foi mantida a 130°C durante 3 horas, com agitação, e sistema de refluxo, para possibilitar a redução dos metais.
- Após, os catalisadores suportados em carbono passaram por um processo de centrifugação.
- Lavagem em água.
- Finalmente, passaram pela etapa da secagem em estufa a 80°C .

O carbono utilizado como suporte passou por um processo de funcionalização com HNO_3 com o objetivo de oxidizar a superfície do carbono. Neste processo deve ocorrer a adsorção de grupos funcionais na superfície do carbono e portanto a estrutura será fixada facilitando a obtenção de partículas mais dispersas. A Figura 19 mostra o sistema de refluxo usado para preparar os catalisadores no presente estudo.



Figura 19. O sistema usado para a síntese de catalisadores.

As massas dos sais empregados para a obtenção dos catalisadores foram calculadas esperando-se obter 40% em massa de metal reduzido. A Tabela 5 mostra os valores das massas dos sais específicos dos catalisadores empregados.

Tabela 5. As massas dos precursores de cada catalisador.

Catalisador	PdCl ₂ (mg)	SnCl ₂ (mg)	NiCl ₂ (mg)
Pd/C	0,1558	0	0
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C	0,1316	0,0276	0
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	0,1005	0	0,0728
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /C	0,0853	0	0,0928
Pd ₄₀ Ni ₅₀ Sn ₁₀ /C	0,0790	0,0254	0,0716

As informações estruturais e químicas sobre os três elementos (Pd, Sn, Ni) são agrupadas na Tabela 6 [63]. As estruturas cristalinas do paládio e níquel são do tipo cúbico de face centrada, enquanto o estanho tem estrutura cristalina do tipo tetragonal.

Os metais níquel e estanho são mais abundantes na natureza que o paládio. Eletroquimicamente, cada Amp-hr produzido precisa quase 2 g de paládio ou 1.1 g de níquel ou estanho. Da tabela também se observa que o paládio e o níquel seguem aos metais da banda *d*.

Tabela 6. Características estruturais e químicas de paládio, níquel e estanho [68].

	Paládio	Níquel	Estanho
Raio atômico (Å)	1,79	1,62	1,72
Parâmetro de rede (Å)	2*1,79=3,58	2*1,62=3,24	a=2r=3,44, c=?
Estrutura cristalina	fcc (a*a*a)	fcc (a*a*a)	Tetragonal (a*a*c)
Volume atômico (cm ³ /M)	8,9	6,59	16,3
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^8 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^2$
Orbital externo	4d ¹⁰	3d ⁸	5p ²
Abundância na terra /ppm	0,0006	80	2,2
Estados de oxidação	2,4	2,3	4,2
Equivalente eletroquímico	1,985 g/Amp-hr	1,095 g/Amp-hr	1,1071 g/Amp-hr
Eletronegatividade	2,2 (Pauling)	1,91 (Pauling)	1,96 (Pauling)
Potencial de ionização	8,34	7,635	7,344
Potencial de elétrons de valência (eV)	33	42	83,5

As ligas obtidas e composição atômica esperadas são mencionadas na Tabela 7. Estas proporções diferentes foram escolhidas de acordo com a revisão do estado da arte dos catalisadores mais ativos para eletrooxidação de etanol em meio alcalino. A estabilidade também foi considerada dentro dos padrões a serem avaliados para cada catalisador.

Tabela 7. Composição química dos catalisadores preparados.

Liga	Composição
Pd/C-HNO ₃	Pd 100%
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C-HNO ₃	PdSn 86:14%
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C-HNO ₃	Pd-Ni60:40%
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /C-HNO ₃	Pd-Ni40:60%
Pd ₄₀ Ni ₆₀ Sn ₁₀ /C-HNO ₃	Pd-Ni-Sn 40:50:10%

A razão para sintetizar ligas de Pd com Sn se deve ao estudo de ref. [5] que preparou catalisadores binários de PdSn com diferentes proporções metálicas. Este estudo concluiu que a liga com 14% de Sn e 86% de Pd apresentou o melhor desempenho catalítico em meio alcalino.

Além disso, dentre os elementos que poderiam aumentar a atividade do Pd para EOR em meio alcalino, está o Ni, e muitas publicações aparecem sobre a aplicação de liga binária ou ternária de Pd e Ni para oxidação de etanol no meio alcalino [14,15]. Os resultados destes dois estudos mencionados [14,15] e do artigo [5] serão comparados com os resultados obtidos neste trabalho. Além disso, no presente trabalho também foi realizada a síntese de um catalisador ternário de PdNiSn [64].

4.2 Caracterização estrutural dos catalisadores

A análise de difração de raios-X (DRX) foi empregada, com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito das partículas de catalisadores obtidos.

Neste estudo, as análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de marca BRUCKER-AXE-SIEMENS, modelo D5000, ano 1992, com

goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV e 25 mA, cujo λ é 1.5418 Å.

4.3 Caracterização Eletroquímica

4.3.1 Voltametria Cíclica (CV)

A atividade catalítica para a reação de oxidação do etanol foi investigada por voltametria cíclica (CV). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica (Figura 20) de três eletrodos, constituída por um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho (catalisador). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a 25°C em meio desarejado, borbulhando nitrogênio na solução de etanol 1M e NaOH 1M por 5 minutos em cada medida, para retirar o O_2 presente no meio. As medidas foram realizadas, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato Omnimetra PG39A, com velocidade de varredura de varredura de 50 mVs^{-1} , na faixa do potencial de -0,04 a 0,96 V com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). As medidas de CV foram conduzidas fazendo-se 10 ciclos sobre o material, pelo menos em triplicata para cada sistema, e as curvas mostradas neste estudo representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material.

Como eletrodo de trabalho, foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm^2 , o qual foi recoberto por uma mistura do pó catalisador em Nafion[®]. O procedimento de preparação dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar aproximadamente 5 mg de partículas de catalisador em 2 mL de etanol (Merck) e 25 μL de Nafion[®] (5% em peso, Aldrich). Essa solução é colocada em banho ultrassônico para a homogeneização do material e alíquotas dessa mistura são adicionadas no disco de grafite.

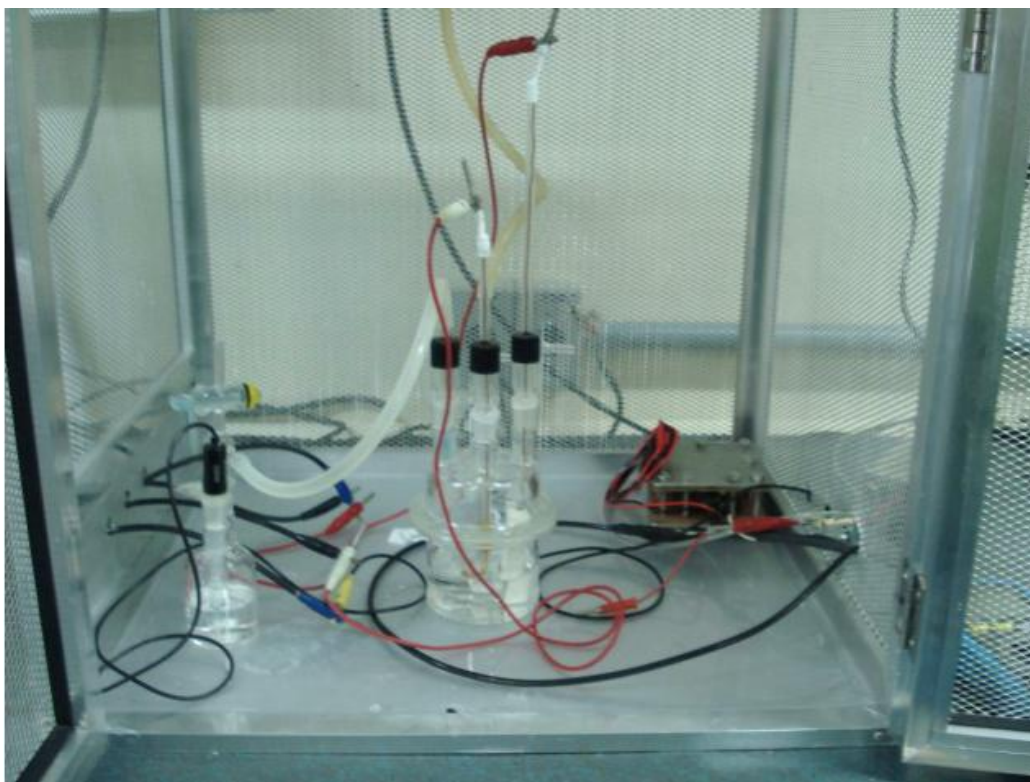


Figura 20. Célula eletroquímica de três eletrodos.

4.4.2 Cronoamperometria (CA)

Empregando-se a mesma célula utilizada para o ensaio de voltametria cíclica (Figura 21), foi realizado o ensaio de cronoamperometria em potenciostato/galvanostato Omnimetra PG39A. Nesse experimento, monitorou-se a corrente desenvolvida quando um potencial fixo foi aplicado ao sistema. Como aconteceu na voltametria cíclica a célula é de três eletrodos que são eletrodo de trabalho que é o catalisador e o eletrodo de referência de Calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo (CE) que é um fio de Pt. O experimento de cronoamperometria, como CV, seria efetuada numa solução de 1.0M Etanol+1.0M NaOH. O potencial fixo aplicado na CA será o potencial de início de oxidação de etanol (EOR) relatado no ensaio de voltametria cíclica para o catalisador mais ativo. O tempo de ensaio de CA é 5 minutos para os catalisadores binários.

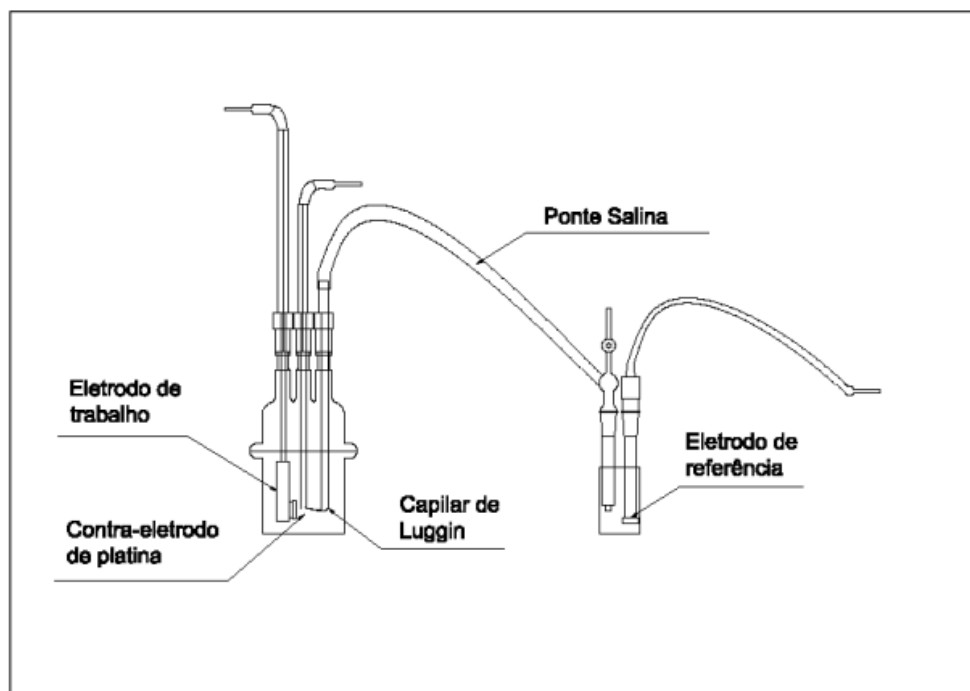


Figura 21. Representação esquemática de célula de três eletrodos usada nas técnicas de CV e CA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Três tipos de catalisadores baseados em paládio foram obtidos pelo método de impregnação-redução: catalisador de Pd puro suportado em carbono (Pd/C), catalisadores binários de paládio e estanho ou níquel suportados em carbono (Pd₈₆Sn₁₄/C, Pd₆₀Ni₄₀/C, Pd₄₀Ni₆₀/C), e finalmente um catalisador ternário de paládio, estanho e níquel suportado em carbono (Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀/C), sintetizado pelo mesmo método.

5.1 Difração de raios-X (DRX)

Para determinar a estrutura cristalina dos catalisadores preparados, a técnica de difração de raios-X foi aplicada. A Figura 22 mostra os difratogramas de raios-X das ligas mencionadas na Tabela. Observam-se os picos de difração de planos de Pd (*fcc*) (111), (200), (220), e (311) a 40,48°; 46,95°; 68,45° e 82,42° respectivamente.

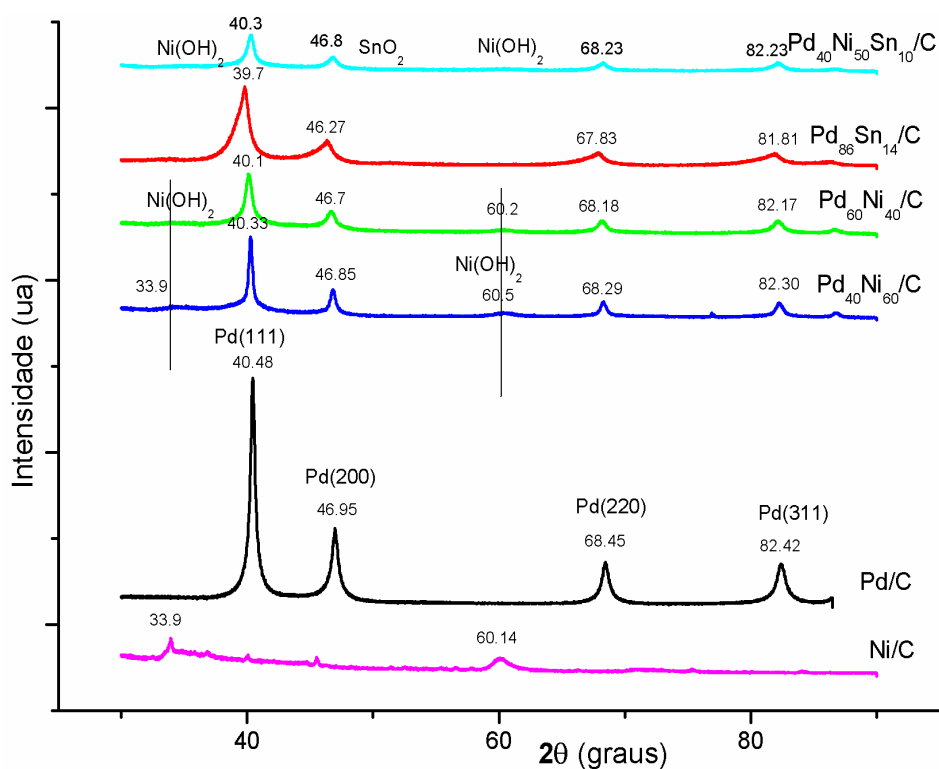


Figura 22. Difratogramas dos catalisadores a base de Pd.

Na mesma figura, observa-se que o maior deslocamento dos picos para a esquerda em relação aos picos de Pd/C, ocorre com o catalisador de Pd₆₈Sn₁₄/C em que os picos de Pd (111), (200), (220) e (311) foram deslocados cerca de 0,6° para esquerda, o que indica que ocorreu a formação da liga PdSn, sabendo que os raios atômicos para Pd e Sn são 1,79 Å e 1,72 Å, respectivamente isso indica a formação de uma solução sólida substitucional. Em outros trabalhos os autores [5] também perceberam o deslocamento dos picos do Pd para esquerda, porém menor do que o deslocamento observado no presente trabalho. Também pode ser visto que existem picos separados em 35,40° e 51,5° que podem ser atribuídos à formação de óxidos de Sn sobre a superfície do catalisador. Este resultado concorda com as observações de outros autores [11] sobre o efeito do Sn na estrutura cristalina do Pd.

Por outro lado, após a adição de 40% de Ni no catalisador (Pd₆₀Ni₄₀/C), os picos do PdNi apresentaram-se mais próximos aos picos originais do Pd com um menor deslocamento para a esquerda (cerca de 0,3°) em relação aos picos do Pd₈₆Sn₁₄/C. Os raios atômicos tanto para Pd e Ni são 1,79Å e 1,62Å respectivamente [64]. Além disso, com o aumento da quantidade de Ni (Pd₄₀Ni₆₀/C), os picos de difração ficaram ainda mais semelhantes aos picos originais do Pd com o deslocamento de apenas 0,2° para a esquerda. Isso indica que houve a formação de liga entre Pd e Ni.

Os picos observados nos difratogramas obtidos tem sido relatado em outros trabalhos de pesquisa [5,11,14,15]. No entanto, há um pico desconhecido que apareceu somente no difratograma de Pd₄₀Ni₆₀/C a 78°, que não foi relatado na revisão de literatura neste trabalho. Supõe-se que esse pico represente óxido de Ni, por exemplo NiO ou NiOOH, o que indica que além de formar a liga Pd-Ni, uma quantidade de níquel segregou formando NiO ou NiOOH.

A Figura 23 mostra o diagrama de fases entre Pd e Ni. Mostra-se nesta figura que PdNi forma uma solução sólida em todas as composições. Por isso, espera-se que uma liga, entre Pd e Ni, seria formada como um nanocatalisador. Ainda, as propriedades mais importantes para um catalisador são a área ativa de superfície, e o tamanho pequeno e forma das partículas, e a distribuição das nanopartículas na superfície. O controle e melhoria de tais propriedades dependem do método de síntese e os materiais de catalisador.

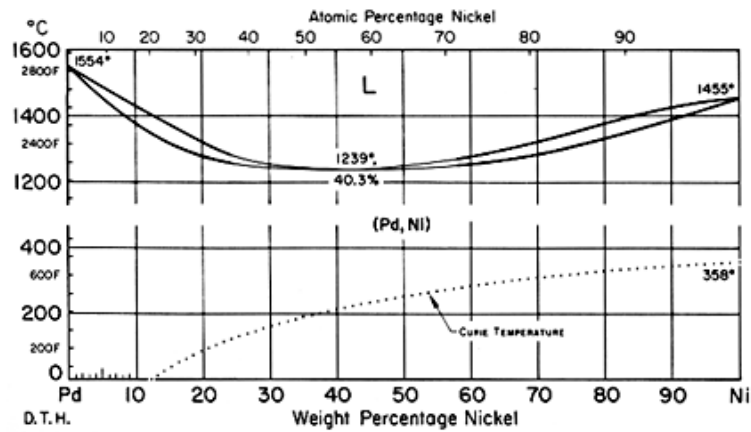


Figura 23. Diagrama de fases entre Pd e Ni [65].

A Figura 24 mostra o diagrama de fases de Pd e Sn. É possível observar que de acordo com a composição ocorre a formação de diferentes fases, mostrando que a solução sólida obtida nesse caso é de miscibilidade parcial. A razão principal neste estudo que é a proporção máxima de Sn nos catalisadores preparados seja 14%. E como a Figura 24 mostra que para ter uma solução sólida entre Pd e Sn, a quantidade presente de Sn deve ser inferior a 17%.

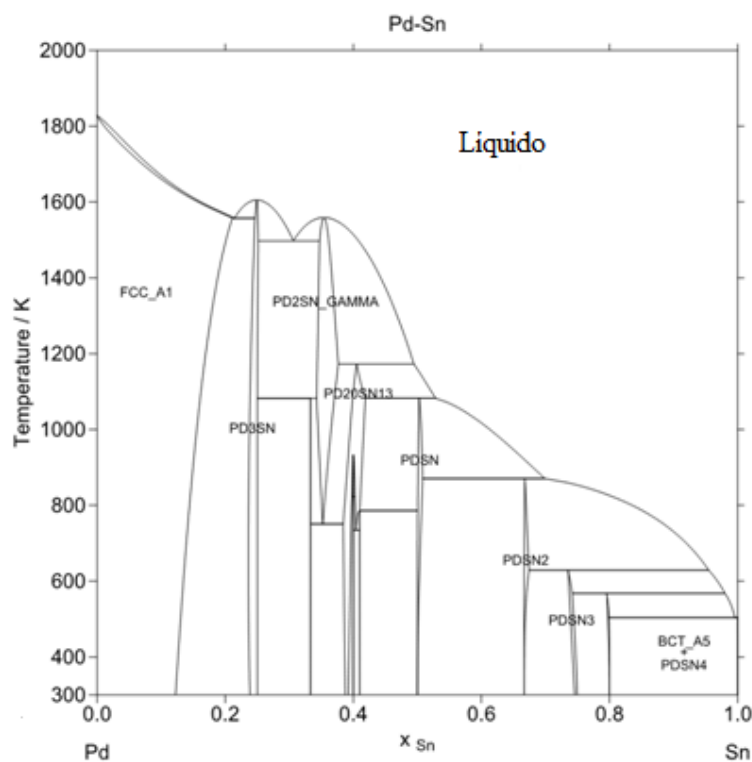


Figura 24. Diagrama de fases entre Pd e Sn [66].

De acordo com Y. Wang *et al.*[52] quando os metais, com pequeno parâmetro de rede, se ligam com outros de grande parâmetro de rede, o centro de banda d seria deslocado para cima. Nesse estudo [52], onde usaram Pd, que tem parâmetro de rede de 3,58 Å e o Pb que tem parâmetro de rede de 4,93 Å, observaram que o Pd se ligou com Pb e melhorou a capacidade de adsorção de etanol devido ao deslocamento do centro de banda d . Por outro lado, os catalisadores obtidos no presente trabalho são ligas de Pd com Sn ou Ni. De acordo com a Tabela 6 os parâmetros de rede de Pd, Sn, e Ni são 3,58, 3,44, 3,24 Å respectivamente. Dessa forma, o efeito observado no trabalho mencionado [52] não será necessariamente favorecido devido às características dos metais empregados para a obtenção dos catalisadores, ou seja, devido ao fato de que o parâmetro de rede dos mesmos seja muito semelhante.

A partir dos difratogramas de raio-X, é possível calcular o tamanho de cristalito em nm de acordo com a equação de Scherrer (equação 17) e o parâmetro de rede em Å de acordo com a equação de Bragg (equação 18).

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (17)$$

Onde,

τ = tamanho de cristalito (nm),

k = constante (0,94 para cristalitos esféricos),

λ = comprimento de onda de raio-X,

β = largura a meia altura (FWHM) (em radianos),

θ = ângulo de Bragg do pico (220 e 111)

Uma estimativa do parâmetro de rede foi calculada a partir da lei de Bragg (equação 18).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (18)$$

Onde,

n = ordem da reflexão (equivalente a 1),

λ = comprimento de onda incidente,

d_{hkl} = distância interplanar com índice de Miller (hkl)

θ = ângulo incidente do feixe de Raios-X.

A distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos é uma função dos índices de Miller (hkl), bem como do parâmetro de rede a (Å), que é igual ao comprimento da aresta da célula unitária. Para estruturas cristalinas de simetria cúbica, tem-se a equação (19).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (19)$$

A Tabela 8 lista os valores calculados de tamanho de cristalito e o parâmetro de rede obtidos para os vários catalisadores preparados usando os detalhes de DRX nos picos do Pd (220) e (111).

Tabela 8. Tamanho do cristalito e parâmetro de rede para todos os catalisadores preparados.

Catalisador	Tamanho do cristalito (nm)		Parâmetro de rede (Å)		FWHM (graus)	
	Pd (220)	Pd (111)	Pd (220)	Pd (111)	Pd (220)	Pd (111)
Pd/C	13,43	12,68	3,87	3,84	0,77	0,65
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C	5,38	5,28	3,92	3,92	1,75	1,68
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	11,57	6,76	3,89	3,88	0,84	1,31
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /C	15,25	15,56	3,88	3,86	0,57	0,57
Pd ₄₀ Ni ₅₀ Sn ₁₀ /C	10,40	7,40	3,88	3,86	0,94	1,19

Vários pontos foram investigados nos dados obtidos a partir da difração de raio-X. Em primeiro lugar, o tamanho de cristalito do catalisador preparado de Pd/C neste trabalho foi maior do que os outros catalisadores relatados de Pd, que foram sintetizados utilizando outras técnicas de preparação. Geralmente, os tamanhos de cristalito de catalisadores de Pd/C são nas faixas 2-6 nm [5,11,14,15]. Ao contrário disso, há similaridade entre as nanopartículas de Pd neste estudo e o estudo de P. Guo *et al.* [67] que prepararam agregados de paládio pelo controle de adição de acetona no sistema de síntese hidrotérmica por solução aquosa. O tamanho de cristalito de Pd pelas soluções aquosas foi 14 nm enquanto o tamanho do cristalito com adição de acetona foi 9 nm. A diminuição do tamanho do cristalito promove um aumento da área eletroquimicamente ativa e, portanto, tende a favorecer o desempenho catalítico.

De acordo com a Tabela 8, pode ser visto que o parâmetro de rede aumentou um pouco depois da adição de Sn (Pd₈₆Sn₁₄/C). É importante observar que o raio atômico do Pd e Sn são respectivamente 1,79 Å e 1,72 Å, ou seja, era esperado que o parâmetro de rede diminuísse ao acrescentar Sn. O resultado obtido nesse trabalho não concorda com aqueles encontrados por alguns autores [11], que observou contração pouca na rede de Pd pela a adição de Sn ao Pd/C, contudo estão coerentes com resultados encontrados em outro trabalho [5]. É importante salientar que a cinética pode influenciar na obtenção das ligas e, dessa forma, o método de obtenção exerce influência importante sobre a obtenção das ligas.

A Figura 25 mostra uma comparação do tamanho do cristalito obtido no presente trabalho e no estudo de W. Du *et al.* [5] que preparou os catalisadores binários de PdSn pelo método sequencial de Poliol modificado (redução de sal do Sn- adição de sal e redução de Pd –adição do suporte C). Embora o método seja diferente da impregnação-redução usado neste trabalho, ele explica alguns efeitos básicos de incorporação dos átomos de Sn para a estrutura cristalina de Pd. De acordo com a Figura 25 e os resultados de W. Du *et al.*[5], não há uma relação direta entre a proporção de Sn e o tamanho de cristalito. Por exemplo, quando o grupo [5] adicionou 14% de Sn ao Pd/C, o tamanho de cristalito de Pd aumentou, que é o inverso os resultados quando adicionou-se a mesma quantidade, como pode ser visto a partir da Tabela 8 e Figura 25.

Quando W. Du *et al.*[5] acrescentou mais Sn, primeiro o tamanho de cristalito diminuiu, em seguida, voltou a crescer com mais adição de Sn. Uma relação direta, entre a quantidade de Sn e o tamanho de cristalito de Pd, não pôde ser concluído mas outros fatores contribuiriam, como a temperatura, o agente redutor, o pH, e a carga do metal. Igualmente, percebe-se que quando o Sn foi reduzido para 10% neste estudo, o tamanho de cristalito de Pd aumentou novamente, mas a grande presença de Ni neste catalisador ternário deve ter uma grande influência neste resultado, que é o discutido nas próximas seções. Ao contrário disso, de acordo com estudo de W. Du *et al.*[5], no caso de adição de qualquer quantidade de Sn o tamanho de cristalito deveria aumentar, ou seja, um resultado inverso foi obtido para esse catalisador preparado pelo método de impregnação-redução no presente trabalho.

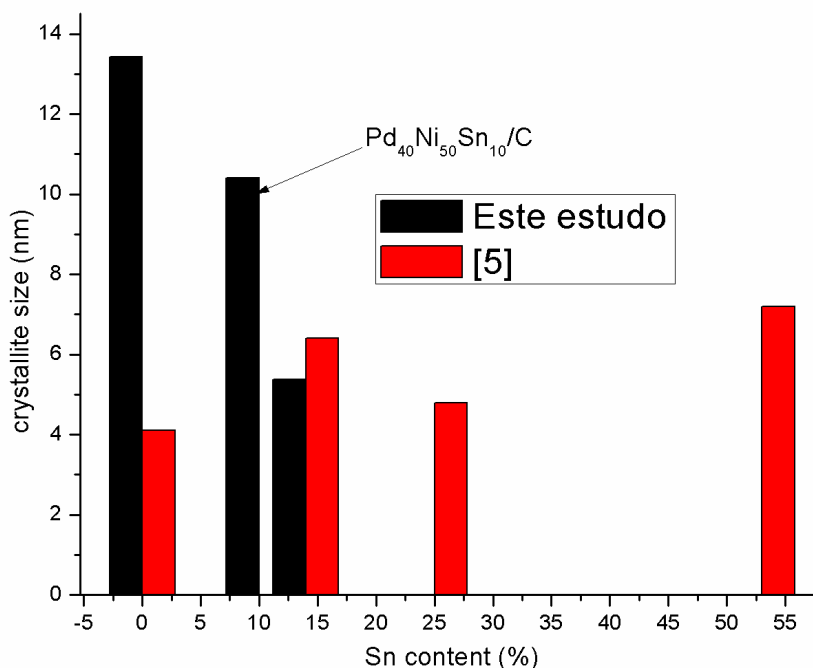


Figura 25. Comparação entre os tamanhos do cristalito versus o teor de Sn neste estudo e [5] usando o pico (220) do Pd.

Pode ser visto nos difratogramas de DRX (Figura 22) que Ni pode ser adicionado aos catalisadores do Pd/C para produzir nanopartículas de liga do PdNi para melhorar a atividade catalítica do Pd. Embora haja um pequeno deslocamento dos picos de Pd após a adição do Ni ao Pd/C (0,3° para Pd₆₀Ni₄₀/C, e 0,2° para Pd₄₀Ni₆₀/C ambos para a esquerda), ainda significa que Pd e Ni formaram ligas. Outras pesquisas têm observado este pequeno deslocamento dos picos de PdNi à esquerda, como [13,15] e outros para a direita como [14,20]. Outra característica importante, tanto para os dois catalisadores do PdNi preparados neste trabalho, é o aparecimento independente dos picos do Ni(OH)₂ em 34° e 60°. Este resultado concorda com resultados obtidos na literatura [14,15].

Sabendo que o raio atômico do Pd e Ni são 1,79 Å e 1,62 Å respectivamente, e sabendo que (de acordo com a 8) o parâmetro de rede de Pd aumentou por adição de pequena quantidade de Ni, mas, em seguida, diminuiu com a adição de maior

quantidade de Ni; pensava-se que liga de Pd com Ni resultaria em uma grande contração de Pd na rede. Como a equação (19) mostra, o tamanho de cristalito do Pd diminuiu após a adição de 40% Ni ($\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$) confirmando o pensamento anterior, mas o efeito inverso apareceu depois de aumentar a quantidade para 60% de Ni ($\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{C}$).

Z. Zhang et al [14] preparam catalisadores de PdNi/C com proporções variáveis de Pd e Ni utilizando o método de nano-cápsulas e a redução de NaBH_4 . Eles não notaram nenhum deslocamento de pico para $\text{Pd}_4\text{Ni}_1/\text{C}$, $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$, e $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ do Pd/C, e alegaram que o Pd tinha dificuldade em formar liga com Ni por esse método. No entanto, com o aumento da quantidade de Ni, o parâmetro de rede diminuiu observando-se um comportamento semelhante aos catalisadores obtidos no presente trabalho onde o parâmetro de rede diminuiu com o aumento do teor de Ni de 40% ($\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$) a 60% ($\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{C}$).

Nos trabalhos apresentados na literatura não há consenso sobre a relação direta da quantidade de Ni e o tamanho de cristalito. Como mostrado na Figura 26, relacionado com estudo Z. Zhang *et al.* [14], quando aumentou-se a proporção Ni, o tamanho de cristalito, por vezes, diminuiu e outras vezes aumentou. Além disso, os autores não encontraram nenhum pico especial de óxidos ou hidróxidos de níquel para os catalisadores preparados pelo método de nano cápsulas $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$, concluindo que a maior parte do Ni era amorfo na natureza ou cristalino apenas em uma pequena região. Entretanto, para $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}-\text{NaBH}_4$, ocorreram dois picos específicos de Ni (OH)₂ notados a 33,4° e 59,2° que concorda com os resultados obtidos no presente trabalho para todos os catalisadores que contêm Ni.

Similarmente, S. Shen *et al.* [15] usaram o método de redução simultânea para sintetizar catalisadores com várias composições de PdNi usando NaBH_4 como agente redutor. Como não houve mudança significativa para pico PdNi/C do Pd/C, eles argumentaram igualmente que Pd é difícil de liga com Ni utilizando o método de preparação, embora Ni e Pt dão boas ligas utilizando o mesmo método de acordo com a sua revisão da literatura. Z. Zhang et [14] argumentaram que o método que usaram para preparar os catalisadores (nano cápsulas), permitiu-lhes controlar o tamanho e distribuição das partículas de PdNi, e, além disso, poderia facilitar o contato eficiente entre Pd e Ni sobre a superfície do catalisador. Embora o tamanho de cristalito tenha aumentado após a adição de Ni ao Pd, a atividade catalítica também aumentou. Fica

claro a partir da Figura 26 que obtiveram tamanhos de cristalito PdNi/C geralmente inferiores aos catalisadores obtidos por outros autores [15] e inferiores ao tamanho de cristalito dos catalisadores obtidos no presente estudo. Por outro lado, qualquer adição de Ni ao Pd diminui o tamanho de cristalito de Pd [15] porém não é grande essa contração. De acordo com a revisão da literatura, é difícil formar ligas de Pd e Ni usando a síntese de baixa temperatura.

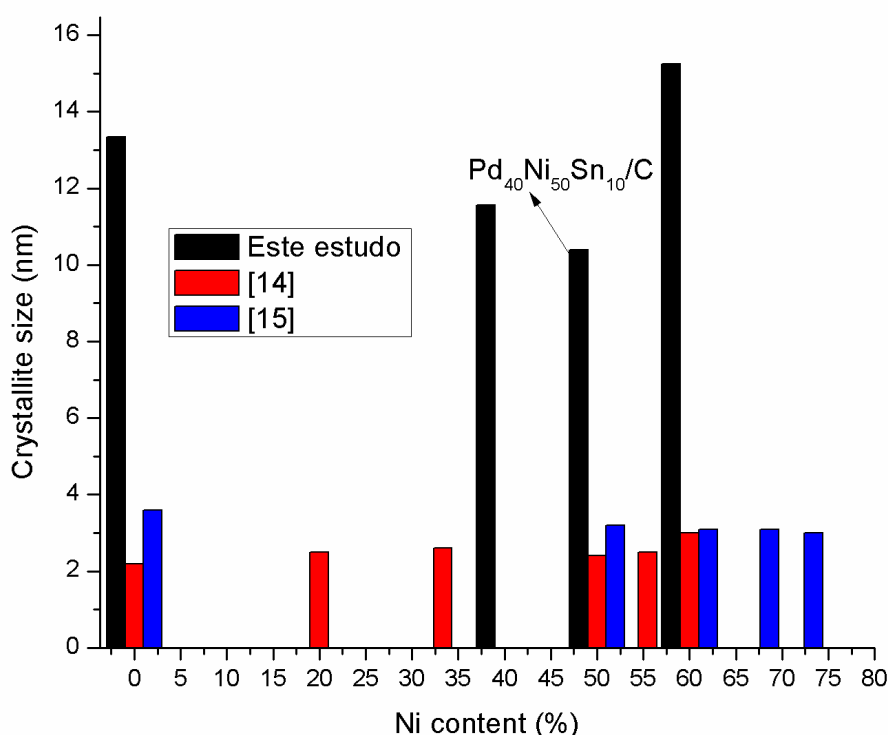


Figura 26. Comparação entre os tamanhos de cristalito versus o teor de Ni neste estudo e na Ref. [14] e [15] usando o pico (220) do Pd.

5.2 Voltametria Cíclica (CV)

A Figura 27 mostra os voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria cíclica (CV) em solução de Etanol 1M + NaOH 1M para os catalisadores preparados neste estudo. A partir desta figura, fica claro que pela adição de um segundo elemento (Sn ou Ni), a atividade catalítica aumenta em relação ao catalisador unitário de Pd/C. Para ficar mais claro, a Figura 28 mostra uma ampliação da Figura 27 para permitir observar a

região da curva correspondente aos potenciais onde a reação de oxidação do etanol vai iniciar. A Tabela 9 mostra os dados de potencial de início de oxidação do etanol (E_{onset}) e o pico da corrente (i_{peak}) e o potencial aplicado do pico da corrente (mV) obtidos de CV para os catalisadores. A partir destes dados, as atividades catalíticas dos catalisadores podem ser avaliadas e comparadas.

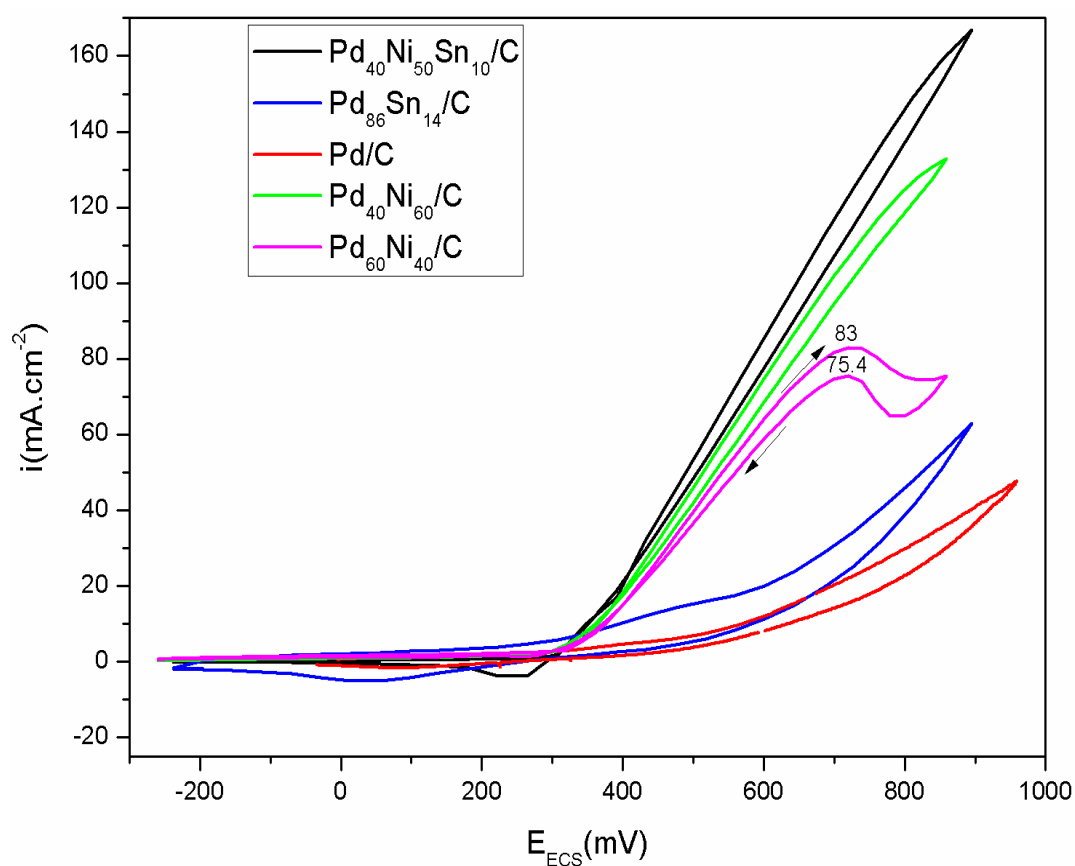


Figura 27. Voltamogramas dos catalisadores na solução de NaOH 1.0M +Etanol 1.0M (Taxa de Varredura $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

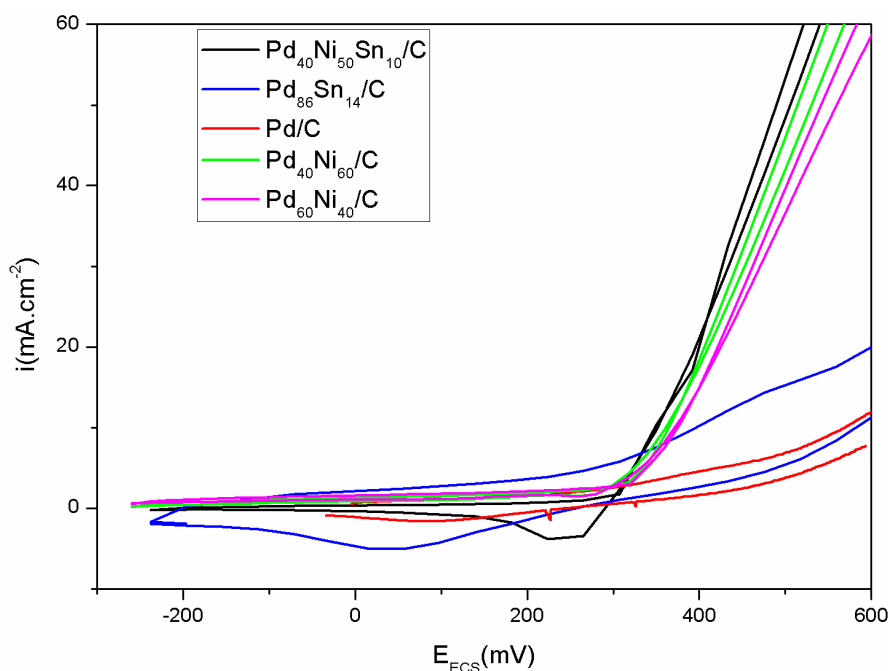


Figura 28. Potencial de início de oxidação de etanol para cada catalisador.

Há uma propriedade geral para quase todos os catalisadores preparados neste estudo que se distingue da literatura de referência. Em quase todos os catalisadores, a corrente não diminui com o aumento do potencial no fim do varredura direta (o que significa que não há óxido de Pd formado [6]), mas a varredura inversa começa diretamente depois de atingir o valor máximo da densidade de corrente na varredura direta. Também se confirma que na varredura inversa (quando se inicia), a densidade de corrente não aumenta com a redução do potencial (como acontece na maior parte dos trabalhos revisados), mas diminui continuamente. Esta pode ser considerada outra evidência de que uma camada de óxido de Pd (II) não é formada na superfície do catalisador neste trabalho. Outra observação é que a maioria dos catalisadores apresenta corrente de redução menor que a corrente de oxidação além de Pd₆₀Ni₄₀/C.

Tabela 9. Dados catalíticos de voltametria cíclica.

Catalisador	E_{onset} (mV)	I_{peak} (mA/cm ²)	Potencial de i_{pico} (mV)
Pd/C	500	47,5	958
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C	440	62,7	894
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	330	83	726,51
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /C	320	133,1	858,4
Pd ₄₀ Ni ₅₀ Sn ₁₀ /C	300	166,8	892

Além disso, como o que foi observado em trabalhos na literatura [6], pode ter ocorrido a adsorção dissociativa do etanol produzindo acetaldeído (CH₃CHO) que suprimiu a adsorção/dessorção de hidrogênio nos potenciais mais baixos. Depois, a possibilidade de gerar as espécies OH⁻ em potenciais inferiores em solução alcalina tem facilitado a remoção de tais espécies fortemente adsorvidas sobre a superfície do Pd. Depois da remoção destas espécies carbonosas da superfície do Pd, haveria mais sítios ativos livres na superfície do catalisador permitindo a adsorção de outras moléculas de etanol.

As espécies OH⁻ podem remover as espécies carbonosas da superfície do Pd, aumentando a atividade catalítica, o que é verificado pelo aumento da densidade de corrente de oxidação.

O catalisador mais ativo para EOR, em relação a todos os catalisadores estudados neste trabalho é o catalisador ternário Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀/C o qual tem o menor potencial para início da oxidação do etanol (300mV), e o maior pico de densidade de corrente (166,8 mA.cm⁻²) a 892 mV. Por outro lado, o pior desempenho catalítico foi observado para o catalisador de Pd/C, para o qual a oxidação do etanol começa a 500mV, mas que atinge no máximo 47,5 mA/cm⁻² a 958 mV. Ao adicionar 60% Ni (Pd₄₀Ni₆₀/C), a oxidação do etanol começa a 320 mV, depois a densidade de corrente aumenta (com uma inclinação acentuada maior *que* os catalisadores de Pd ou PdSn, o que indica uma atividade catalítica mais elevada) até que o valor da densidade de corrente atinge 133 mA.cm⁻² na tensão aplicada de 858 mV. O estudo de S. Shen *et al.* [15] argumentou que esta mesma composição apresentava a melhor atividade catalítica para EOR. De acordo com

resultados de [14] a melhor atividade catalítica de Pd foi alcançada pela adição de 55% de Ni ao Pd para EOR no meio básico.

A adição de 14% Sn ($\text{Pd}_{86}\text{Sn}_{14}/\text{C}$) melhorou o desempenho catalítico de Pd/C, diminuindo o potencial de início da oxidação de etanol a 440mV, ao mesmo tempo que aumenta a densidade de corrente do pico, 62,7 mA/cm^{-2} a 894mV.

Pela redução da proporção de Ni de 60 a 40% ($\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$), a oxidação do etanol (EOR) inicia a 320 mV. Ao contrário de todos os catalisadores preparados, este é o único catalisador que apresenta pico de densidade de corrente no meio da varredura direta de 721 mV a 83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A presença deste pico indica que pode ter ocorrido a formação de PdO, durante a oxidação do etanol (EOR), sobre a superfície deste catalisador. Ao aplicar-se um maior potencial, a densidade de corrente diminui e isso indica que pode ter ocorrido a formação desta camada superficial de PdO, o que reduz a densidade de corrente desenvolvida pelo sistema. A densidade de corrente continua a diminuir com o aumento de potencial aplicado na varredura direta até 854 mV. Depois disso, a varredura inversa inicia e a camada de PdO formada na superfície do catalisador é reduzida e a densidade de corrente aumenta com a diminuição do potencial aplicado até chegar ao pico de redução de PdO a 717 mV, 75,4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Mesmo neste potencial, a densidade de corrente diminui com a diminuição do potencial aplicado.

A partir dos dados de CV, são apresentados na Tabela 9, os valores dos coeficientes de difusão dos catalisadores, aplicando-se a equação (20) [68]:

$$I_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}\mu^{1/2}C \quad (20)$$

Onde,

I_p =corrente de Pico dos voltamogramas CV (A),

n =número dos elétrons,

A = área da superfície (cm^2),

D =coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$),

μ =taxa de varredura ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$),

C =concentração do reagente ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)

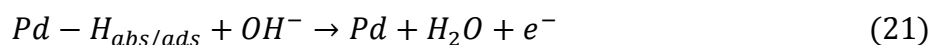
A partir destes valores apresentados Tabela 10, conclui-se que a liga ternária apresenta o melhor contato com as moléculas de etanol e portanto o maior coeficiente de difusão.

Tabela 10. Coeficientes de difusão para os catalisadores sintetizados.

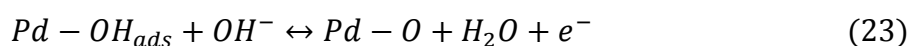
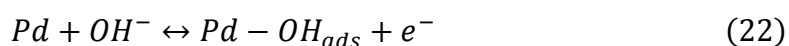
Catalisador	i_{peak} (A.cm ⁻²)	D (cm ² .s ⁻¹)
Pd/C	0,047	$3,53 \cdot 10^{-10}$
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C	0,062	$6,15 \cdot 10^{-10}$
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	0,083	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Pd ₄₀ Ni ₅₀ /C	0,133	$2,83 \cdot 10^{-9}$
Pd ₄₀ Ni ₅₀ Sn ₁₀ /C	0,166	$4,41 \cdot 10^{-9}$

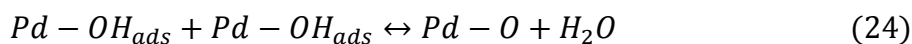
Z. Liang *et al.* [6] estudaram o mecanismo de oxidação do etanol sobre catalisador de paládio em meio alcalino, utilizando os voltamogramas cíclicos. Eles descobriram que a adsorção dissociativa do etanol sobre a superfície do Pd ocorre rapidamente. A adsorção dissociativa do etanol significa que as moléculas de etanol tendem a se decompor em radicais ou íons livres para ser adsorvido sem superfície de Pd.

No mesmo trabalho [6] também, a técnica de voltametria cíclica foi empregada para estudar o comportamento da adsorção de OH e absorção de hidrogênio numa solução de KOH 1.0M. Eles notaram 3 picos no voltamograma. O pico I nos potenciais bem baixos, foi atribuído à oxidação de hidrogênio como mostra a equação:

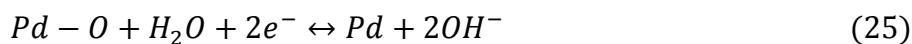


Após a oxidação de hidrogênio, a adsorção de OH inicia-se na superfície do paládio. O terceiro pico, foi atribuído à formação de óxido de Pd a superfície de catalisador.





Na varredura inversa, ocorreu a redução de óxido de Pd proposta por alguns autores [6].



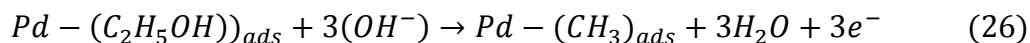
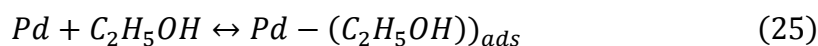
Z. Zhang et al [14] investigaram catalisadores de PdNi, com proporções diferentes, para o desempenho catalítico para EOR em meio alcalino. Eles descobriram que o PdNi apresenta atividade superior para EOR em relação ao Pd/C. Essa melhoria foi atribuída a capacidade do PdNi de liberar os sítios ativos do Pd.

Enquanto S. Shen *et al.*[15] concluíram que o catalisador Pd₂Ni₃/C tem a maior atividade catalítica para EOR, L. Ma *et al.* [9] verificaram que a mesma composição é mais estável para EOR por as medidas de CA. Outros autores [15] também notaram vários estados de oxidação de Ni, que promoveria o aumento da atividade do Pd para a EOR.

De acordo com Z. Liang *et al.* [6], o potencial de início para a EOR sobre o eletrodo de Pd em solução alcalina foi -700 mV e a densidade de corrente de pico foi observada em -120 mV durante a varredura direta. A varredura inversa apresentou um pico em -230 mV. A adsorção dissociativa de etanol na superfície do Pd bloqueia a adsorção de hidrogênio, então espécies carbonáceas como CH₃CO_{ads} irá adsorver fortemente na superfície do Pd bloqueando os sítios ativos.

Em baixos potenciais, alguns autores [6,14] encontraram o pico de potencial de corrente direta, bem acima do potencial da adsorção de OH⁻. Eles explicaram que as espécies intermediárias adsorvidas podem ser retiradas da superfície de Pd pela espécie adsorvida contendo o oxigênio (Pd-OH_{ads}) e portanto a EOR pode continuar.

O passo determinante da velocidade é a remoção de espécies carbonáceas adsorvidas pelo íon OH⁻. Nos potenciais mais baixos, o coeficiente de Tafel foi de 130 mV/s, sugerindo que a adsorção de OH⁻ na superfície do Pd segue o tipo isotérmica Temkin (calor de adsorção diminui linearmente com a fração saturada de superfície). No entanto, o aumento dos potenciais leva a um aumento do coeficiente de Tafel significando uma camada de óxido sobre a superfície do Pd, formada pela a adsorção de OH.



Após este pico, a corrente começou a diminuir com o aumento do potencial. Isso ocorre devido à formação do óxido de Pd na superfície, que bloqueia os sítios ativos e reduz a atividade catalítica. Com o aumento do potencial, mais óxido de Pd é formado até o completo desenvolvimento da reação de oxidação do etanol. O aumento da corrente (atividade catalítica) com a diminuição do potencial na varredura inversa deve-se à redução do óxido de Pd, que libera os sítios ativos [6,14,15,20]. Por outro lado, neste estudo, não há nenhum pico da corrente notado na varredura direta.

De acordo com S. Shen *et al.*[61], a adição de Ni ao Pd/C numas temperaturas baixas (60-100) oferece mais espécies de oxigênio que vão acelerar a oxidação das espécies de CO fortemente adsorvidas na superfície do catalisador e, portanto, aumenta a atividade catalítica. Contudo, numa temperatura alta, a adição de Ni não tem grande vantagem porque estas espécies de oxigênio podem ser formadas facilmente no Pd. Para estudar o efeito de SnO₂, X. Zhang *et al.* [69] prepararam um suporte para catalisador de Pt que consiste em nanotubos de carbono (CNT) revestidos por uma camada fina de SnO₂ (2 nm) na estrutura *core-shell*. A atividade catalítica da Pt/(CNT-SnO₂) foi maior que Pt/CNT. O efeito do SnO₂ impede que os sítios de Pt interajam com íons -OH. Por isso, a presença de SnO₂ promove a formação de Pt-OH para oxidar etanol. E. Antolini [70] desenvolveu um modelo empírico para estudar a contribuição de Sn e ligas de Sn para a eletrooxidação do etanol baseado na presença de SnO₂ em catalisadores PtSn. Ele debateu que o efeito do SnO₂ é promover a oxidação das espécies adsorvidas para acetaldeído ou acetato.

Uma conclusão similar foi obtida no estudo de D. Godoi *et al.*[71], porém eles investigaram a EOR promovida por catalisadores de Pd em meio alcalino. A análise de DRX permite concluir que ambos, SnO₂ e a liga de PdSn, existem nos catalisadores preparados. De acordo com R. Modibedi *et al.* [11], o catalisador ternário de PdSnRu/C não tem mais vantagens do que o binário.

5.3 Cronoamperometria

A Figura 29 mostra o comportamento dos catalisadores na técnica de cronoamperometria (CA) para oxidação de etanol em meio de NaOH a 300 mV (este valor é o potencial de início da EOR para o catalisador maior ativo) por 5 minutos. A partir desta figura, observa-se que o catalisador de Pd/C em meio alcalino, desenvolve maior densidade de corrente ($8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e é mais estável do que em meio ácido (o valor se aproxima de zero). Além disso, após a adição de 14% de Sn ao Pd/C, a densidade de corrente é maior e atinge um valor médio de $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ou seja, em alguns segundos do ensaio os produtos intermediários serão oxidados mais rapidamente, o que possibilita oxidar mais etanol pela alta velocidade de reação desenvolvida. A oscilação de corrente observada para as ligas PdNi, pode estar associada à variação no contato entre os sítios ativos de Pd e o etanol, devido à difusão e transporte das espécies na superfície dos catalisadores.

Por outro lado, na Figura 29 confirma-se que o Ni aumenta a atividade do catalisador de Pd/C. Para ambos os catalisadores ($\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{C}$), a corrente de CA foi maior do que as correntes para Pd/C e $\text{Pd}_{86}\text{Sn}_{14}/\text{C}$. Este efeito pode ser explicado pela presença de Ni, que pode fornecer muitas espécies de oxigênio para facilitar a oxidação de produtos intermediários. As variações de densidade de corrente são maiores do que aquelas observadas no $\text{Pd}_{86}\text{Sn}_{14}/\text{C}$, devido provavelmente a maior velocidade de oxidação do etanol para os catalisadores à base de níquel, implicando então efeito mais pronunciado do processo de difusão e transporte de espécies da solução até à superfície ou ainda da superfície para a solução.

As densidades de corrente para ambos os catalisadores $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{C}$ são quase equivalentes durante o ensaio. Além disso, a liga de $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{C}$ ($31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) desenvolveu uma maior densidade de corrente do que a liga $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$ ($28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), devido à quantidade de Ni. No que diz respeito à cinética das reações de oxidação de etanol (EOR), os processos de difusão dos reagentes nos poros do suporte, a adsorção e oxidação do etanol nos sítios catalíticos acontecerão mais rapidamente e com maior eficiência para os catalisadores $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{10}/\text{C} > \text{Pd}_{40}\text{Ni}_{50}/\text{C} > \text{Pd}_{60}\text{Ni}_{60}/\text{C} > \text{Pd}_{86}\text{Sn}_{14}/\text{C} > \text{Pd}/\text{C}$, em ordem decrescente, segundo o que pode ser observado nas Figura 29, Figura 27, Tabela 10 e Tabela 9.

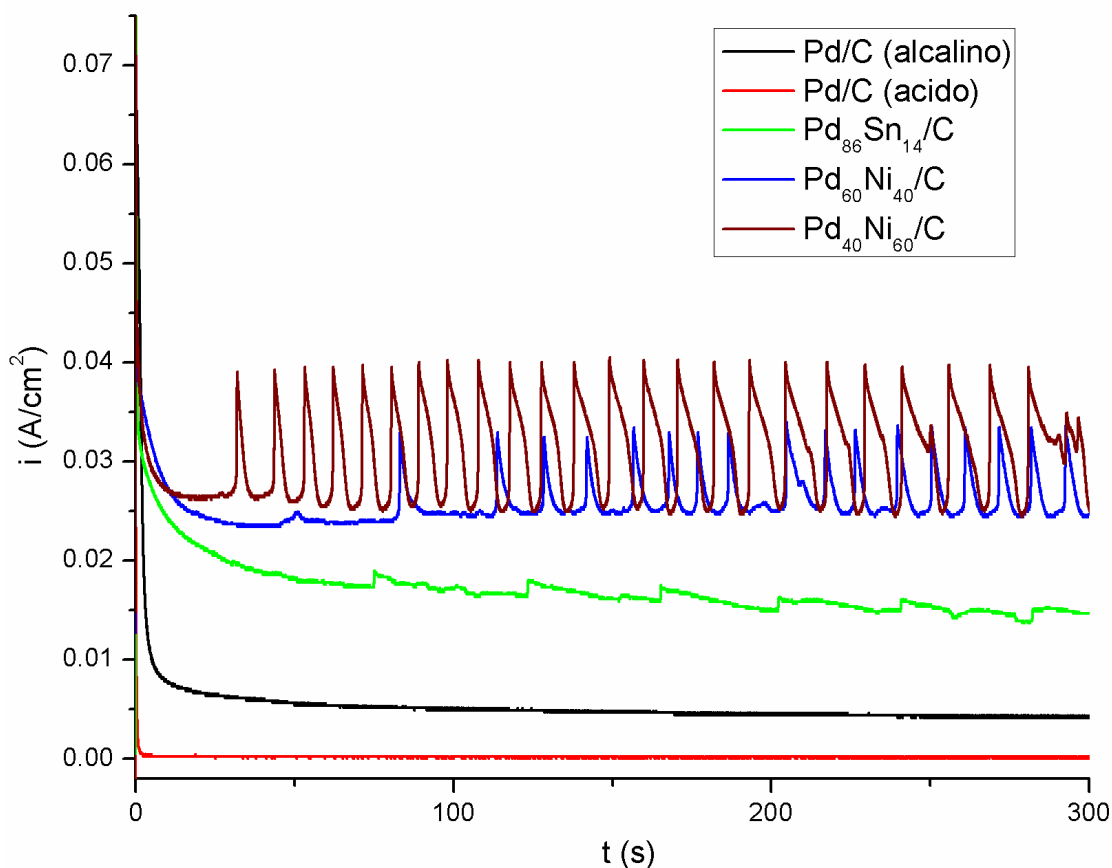


Figura 29. Resultados de cronoamperometria de catalisadores de Pd na solução de NaOH 1.0M e EtOH 1.0M (300 mV).

A Figura 30 mostra os resultados da técnica de cronoamperometria do catalisador ternário Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀/C a 300 mV em solução de NaOH 1M+ EtOH 1M, mas diferente dos outros catalisadores, o tempo deste ensaio foi de 1 hora. A escolha deste tempo deve-se a conclusão de P. Su *et al.* [20] que preparou catalisadores binários e ternários de Pd, Ni, e Au. Eles notaram que as ligas binarias têm melhor atividade do que aliga ternária inicialmente, mas quando testaram a durabilidade dos catalisadores pela técnica de cronoamperometria por 4 horas, eles verificaram que a liga ternaria foi mais estável para oxidação de etanol. Eles explicaram que provavelmente os sítios ativos bloqueados inicialmente foram reativados e liberados após um grande período de tempo. Por outro lado, observa-se que a densidade de corrente de CA para o catalisador ternário Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀ (Figura 30) foi inferior em relação aos catalisadores Pd₄₀Ni₆₀ e Pd₆₀Ni₄₀ (Figura 29).

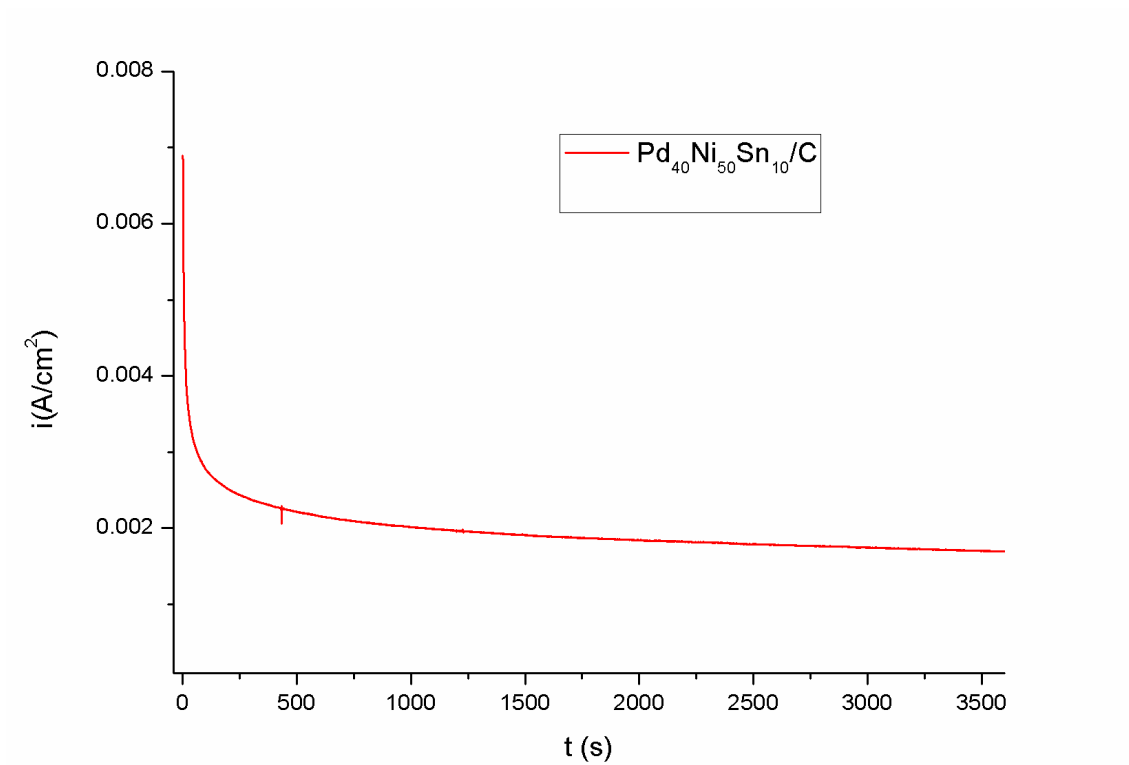


Figura 30. Cronoamperometria de catalisador ternário na solução 1M NaOH + 1M EtOH a 300 mV por 1 hr.

A Tabela 11 mostra os valores médios para as densidades de corrente na técnica de cronoamperometria para os catalisadores.

Tabela 11. As densidades de corrente de cronoamperometria para os catalisadores.

Catalisador	i_{average} (mA.cm ⁻²)
Pd/C (meio ácido)	0,00
Pd/C (meio alcalino)	8,00
Pd ₈₆ Sn ₁₄ /C	18,00
Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	28,00
Pd ₄₀ Ni ₅₀ /C	31,00
Pd ₄₀ Ni ₅₀ Sn ₁₀ /C	19,00

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, a adição de Ni ao catalisador Pd apresenta a maior vantagem para a oxidação de etanol em meio alcalino. O catalisador binário ou ternário contendo Pd e Ni são mais ativos para oxidação do etanol e, por diminuírem a quantidade de Pd adicionado, certamente serão mais baratos que o catalisador de Pd puro.

Por outro lado, S. Shen *et al.*[15] acredita que após a adição de Ni ao Pd, o tamanho de partículas não tem grande mudança e a liga formada não é forte, mas ao mesmo tempo o catalisador de PdNi é mais ativo que Pd para EOR no meio básico. Eles atribuíram este efeito aos vários estados de oxidação de Ni, que podem gerar OH_{ads} num potencial baixo. De acordo com este estudo, e concordando com este trabalho, a presença de Ni $(\text{OH})_2$ parece contribuir para o aumento da atividade de EOR. O teor muito grande de Ni, entretanto, não é favorável para oxidação do etanol [14], pois vai oferecer grandes quantidades de OH na superfície do catalisador, retardando a EOR, pois não há espécies suficientes de $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nas condições estudadas, pode-se concluir que:

O método de impregnação-redução pode ser aplicado para preparar catalisadores à base de Pd, Sn e Ni em ligas binárias e ternárias.

Pd é ativo para oxidação de etanol em meio alcalino, porém Pd não apresenta atividade em meio ácido.

O melhor catalisador binário para EOR em meio alcalino é PdNi.

A formação de ligas de Pd aumenta o desempenho catalítico e diminui o consumo de Pd. O maior deslocamento de potencial foi alcançado pela liga ternária Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀ para o qual foi também alcançado o maior valor de densidade máxima de corrente.

De acordo com os resultados neste trabalho, a composição ótima de catalisador binário de PdNi é de 55 a 60% de Ni.

Pela adição de 14% Sn ao Pd (Pd₈₆Sn₁₄) neste estudo, o tamanho de cristalito diminui de 13 nm a 5.3 nm e ainda quando foi adicionado 10% de Sn ao catalisador ternário (Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀), o tamanho de cristalito diminui de 13 nm a 10 nm.

A inclinação $\Delta i/\Delta V$ na voltametria cíclica nos casos de Ni presente no catalisador é maior que nos outros catalisadores, o que significa maior eficiência de EOR. Isto pode ser explicado devido ao Ni poder gerar OH_{ads} em potenciais baixos.

Exceto com o catalisador de Pd₆₀Ni₄₀, a oxidação de etanol em todos os catalisadores ocorre sem formação de camada superficial de PdO.

A adição de Ni ao Pd pode formar espécies de OH em potenciais baixos e estas espécies podem transformar CO a CO₂. No entanto, a concentração muito alta de Ni pode bloquear os sítios ativos de Pd.

Pelo ensaio de cronoamperometria, as liga PdNi, independentemente da quantidade de níquel, apresentaram maiores valores de densidade de corrente quando potencial fixo é aplicado por longo tempo.

7. TRABALHOS PUBLICADOS

1. A. M. Sheikh, P. S. Correa, E. Leal da Silva, I. D. Savaris, S. C. Amico and C. F. Malfatti. Energy conversion using Pd-based catalysts in direct ethanol fuel cell. *Renewable Energy and Power Quality Journal (RE&PQJ)*, no. 11, March 2013.
2. A. M. Sheikh, E. L. Silva, P. S. Correa, C. F. Malfatti. The effect of adding Ni and Sn to Pd catalysts on the direct ethanol fuel cell performance. *International Conference on Energy, Environment and Materials Engineering (EEME2014)*, Shenzhen, China. 2014.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.Noyes,"Fuel Cells for Public Utility and Industrial Power", Noyes Data Corporation, USA, 1977.
- [2] A. McDougall.Fuel Cells. A. O. McDouglas 1976
- [3] J. Hirschenhofer; D. Stauffer; R. Engleman. Fuel Cells: A Handbook (Revision 3), US Department of Energy, Published by Business/Technology Books BT, USA, 1988.
- [4] M. Kamarudin; S.Kamarudin; M. Masdar; W. Daud. Review: Direct ethanol fuel cells. *Interational Journal of Hydrogen Energy*, V.38, n.22, pp. 9438-9453, 2013.
- [5] W. Du; K.Mackenzie; D. Milano; N. Deskins; Dong Su; X.Teng. Palladium – Tin Alloyed Catalysts for the Ethanol Oxidation Reaction in an Alkaline Medium. *ACS Catalysis*, n. 2, pp. 287-297, 2012
- [6] Z. Liang; T. Zhao; J. Xu; L. Zhu. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*, V. 54, pp. 2203-2208.
- [7] Y. Li; T. Zhao; Z. Liang. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells.*Journal of Power Sources*, V. 187, pp. 387-392, 2009
- [8] E. Antolini; E. Gonzalez.Alkaline direct alcohol fuel cells.*Journal of Power Sources*, V. 195, pp. 3431–3450, 2010.*Interational Journal of Hydrogen Energy*, V. 37, pp. 4915-4935, 2012.
- [9] L. Ma; D. Chu; R. Chen.Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *Interational Journal of Hydrogen Energy*, V. 37, pp. 11185-11194, 2012.
- [10] C.Bianchini; P.Shen. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chem. Rev.*, V. 109, pp. 4183-4206, 2009.
- [11] R. Modibedi; T.Masombuka; M.Mathe. Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.36, pp.4664-4672, 2011.
- [12] L. Ma; H.He; A. Hsu; R. Chen PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anions-exchange membrane direct ethanol fuel cells.*Journal of Power Sources*, V. 241, pp. 696-702,2013.
- [13] T. Maiyalagan; K. Scott. Performance of carbon nanofiber supported Pd–Ni catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, V.195, pp. 5246–5251,2010.
- [14] Z. Zhang; L.Xin; K. Sun; W. Li. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Interational Journal of Hydrogen Energy*, V.36, pp.12686-12697, 2011.

-
- [15] S. Shen; T. Zhao; J. Xu; Y. Li. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, V.195, pp. 1001–1006, 2010.
- [16] Y. We; C. Liu; W. Kang; C. Lai; L. Tsai; K. Wang. Electro-catalytic activity enhancement of Pd–Ni electrocatalysts for the ethanol electro-oxidation in alkaline medium: The promotional effect of CeO₂ addition. *Journal of Electrochemical Chemistry*, V.660, pp.64-70, 2011.
- [17] J. Cai; Y. Huang; Y. Guo. Bi-modified Pd/C catalysts via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, V.99, pp. 22-29, 2013.
- [18] T. Ramulifho; K. Ozoemena; R. Modibedi; C. Jafta; M. Mathe. Fast microwave-assisted solvothermal synthesis of metal nanoparticles (Pd, Ni, Sn) supported on sulfonated MWCNTs: Pd-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, V.59, pp.310-320, 2012.
- [19] A. Dutta; S. Mahapatra; J. Datta. High performance PtPdAu nano-catalyst for ethanol oxidation in alkaline media for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.36, pp. 14898-14906, 2011.
- [20] P. Su; H. Chen; T. Chen; C. Liu; C. Lee; J. Lee; T. Chan; K. Wang. Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.38, pp. 4474-4482, 2013.
- [21] M. Oliveira; R. Rego; L. Fernandes; P. Tavares. Evaluation of the catalytic activity of Pd–Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, V.196, pp. 6092–6098, 2011.
- [22] D. Hotza; J. Costa. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 33, pp. 4915-4935, 2008.
- [23] U. Lucia. Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.30, pp.164-169, 2014.
- [24] Adaptado de http://www.joseclaudio.eng.br/geradores/celula_combustivel_OQ.html
- [25] A. Kirubakaran; S. Jain; R. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.13, pp.2430–2440, 2009.
- [26] Adaptado de <http://www.yesterdaytractors.com/articles/artint207.htm>
- [27] D. Feroldi; M. Basualdo; R. Outbib. PEM fuel cells with Bio-ethanol processor, *Springer-Verlag*, London Limited 2012.

-
- [28] J.M. Andu´ jar; F. Segura. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [29] O.Sharaf; M.Orhan. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.32, pp.810–853, 2014
- [30] S. Mekhilef; R. Saidur; A. Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.16, pp.981–989, 2012.
- [31] Retirado de <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html>
- [32] Acessado no <http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>
- [33] L.An; T. Zhao. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. *Interational Journal of Hydrogen Energy*, V. 36, pp. 9994-9999, 2011
- [34] S. Gottesfeld. Mini - Micro Fuel Cells Fundamentals and Applications. *Springer Science + Business Media B.V*, Chapter 1, 2008.
- [35] Acessado no <http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=32>
- [36] Acessado no <http://www.ufrgs.br/lapec/>
- [37] G.Centi; P.Lanzafame; S.Perathoner. Catalysis for alternative energy generation. *Springer Science+Business Media*, New York, chapter 1, 2012.
- [38] G. Merle; M.Wessling; K.Nijmeijer. Anions exchange membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, V.377, pp.1-35, 2011.
- [39] Y. Li; T. Zhao. Understanding the performance degradation of anions-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Interational Journal of Hydrogen Energy*, V. 37, pp. 4413-4421, 2012.
- [40] Y. Li; T. Zhao. A high-performance integrated electrode for anions-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 36, pp. 7707-7713, 2011.
- [41] R.Ciola. Fundamentos de Catálise, *Editora Moderna LTDA*, São Paulo, 1981.
- [42] S. Ye. PEM Fuel Cells Electrocatalysts and Catalyst Layers fundamentals and applications. *Springer Verlag*, Chapter 16, London,2008.
- [43] Acessado do <http://www.youtube.com/watch?v=Qv7Ccve5GVA&authuser=0>
- [44] Acessado do <http://www.youtube.com/watch?v=SGsRiiq4FB0&authuser=0>
- [45] Acessado do <http://www.youtube.com/watch?v=SGsRiiq4FB0&authuser=0>

[46] Acessado do <http://www.youtube.com/watch?v=SGsRiiq4FB0&authuser=0>

[47] L. Jiang; A. Hsu; D. Chu; R. Chen. A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media. *Electrochimica Acta*, V.55, pp.4506-4511, 2010.

[48] K. Oishi; O. Savadogo. Electrochemical investigation of Pd–Co thin films binary alloy for the oxygen reduction reaction in acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V.703, 106-116, 2013.

[49] C. Rao; B. Viswanathan. Carbon supported Pd–Co–Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, V 55 ,pp. 3002–3007, 2010.

[50] Q. He; X. Yang; R. He; A. Bueno-López; H. Miller; X. Ren; W. Yang; B. Koel. Electrochemical and spectroscopic study of novel Cu and Fe-based catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of Power Sources*, V.213, pp. 169-179, 2012.

[51] J. Niemantsverdriet. Spectroscopy in Catalysis An Introduction, Wiley-VCH Verlag GmbH & CO.KGaA, Weinheim, 2007.

[52] Y. Wang; T. Nguyen; X. Liu; X. Wang. Novel palladium–lead (Pd–Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Journal of Power Sources*, V.195, pp. 2619–2622, 2010.

[53] C. Bock, H. Halvorsen, B. MacDougall, J.Zhang. PEM Fuel Cell Catalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications. *Springer*, 2008.

[54] J. Tayal; B. Rawat; S. Basu. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 36, pp. 14884-14897, 2011.

[55] L. Parreira, J. Silva; M. Silva, F. Simões, S. Garcia, I.Gaubeur, M.Liutheviene, E. Leite, M. Santos. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for ethanol oxidation reaction: Ni stability study. *Electrochimica Acta*, V.96, pp.243-252, 2013.

[56] A. Bonesi; M. Moreno; W. Triaca; A. Luna. Modified catalytic materials for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.35, pp. 5999-6004, 2010.

[57] E. Antolini. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170, pp.1–12, 2007.

[58] Y. Qin; H. Yang; X. Zhang; P. Li; C. Ma. Effect of carbon nanofibers microstructure on electrocatalytic activities of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.35, pp.7667-7674, 2010.

-
- [59] M. Hasan; S. Newcomb; J.Rohan; K.Razeeb. Ni nanowire supported 3D flower-like Pd nanostructures as an efficient electrocatalyst for electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Journal of Power Sources*, V.218, pp.148-156, 2012.
- [60] R. Singh; A. Singh; Anindita. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.34, pp. 2052-2057, 2009.
- [61] S. Shen; T. Zhao; Q. Wu. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in anions-exchange membrane fuel cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.37, pp.575-582, 2012.
- [62] W. Kang; Y. Wei; C. Liu; K. Wang. Enhancement of electrochemical properties on Pd–Cu/C electrocatalysts toward ethanol oxidation by atmosphere induced surface and structural alteration. *Electrochemistry Communications*, V.13, pp. 1162-165, 2011.
- [63] As características estruturais e químicas de paládio, níquel e estanho. Disponível em www.environmentalchemistry.com, Acessado em 15-2-2014.
- [64] A. Andrade. Desenvolvimento de catalisadores PtSn, PtSnNi para oxidação eletrocatalítica de etanol para uso em célula a combustível direta. Disponível em <http://www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/4949/desenvolvimento-de-catalisadores-pt-sn-pt-sn-ni-para-oxidacao-eletrocatalitica-de-etanol-para-uso-em>. Acessado em 13-5-2014.
- [65] Disponível em http://infomet.com.br/diagramas-fases-ver.php?e=mostrar&id_diagrama=342&btn_filtrar=Ok
- [66] Disponível em <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/pdsn.htm>
- [67] P. Guo; Z. Wei; W. Ye; W. Qin; Q. Wang; X. Guo; C. Lu; X. Zhao. Preparation and characterization of nanostructured Pd with high electrocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V.395, pp.75-81, 2012.
- [68] Z. Qi. PEM Fuel cells electrocatalysts and catalyst layers. *Springer Verlag*, Chapter 11, London, 2008.
- [69] X. Zhang; H. Zhu; Z.Guo; Y.Wei; F. Wang. Design and preparation of CNT@SnO₂ core-shell composites with thin shell and its application for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.35, pp.8841-8847, 2010.
- [70] E.Antolini. An empirical model to evaluate the contribution of alloyed and non-alloyed tin to the ethanol oxidation reaction on Pt-Sn/C catalysts based on the presence of SnO₂ and a Pt_(1-x)Sn_x solid solution: Application to DEFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, V.36, pp.11043-11047, 2012.
- [71] D.Godoi; J. Perez; H. Villullas. Alloys and oxides on carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. *Journal of Power Sources*, V.195, pp. 3394–3401, 2010.