



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCONIEL NETO DA SILVA

**ESTUDO DE SUPORTES ALTERNATIVOS DE CARBONO ATIVADO DE
BIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ÁLCOOL DIRETO - DAFC's.**

BELÉM

2016

MARCONIEL NETO DA SILVA

**ESTUDO DE SUPORTES ALTERNATIVOS DE CARBONO ATIVADO DE
BIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ÁLCOOL DIRETO - DAFC's.**

Tese de Doutorado apresentada para obtenção do grau de Doutor em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. José Pio Lúdice de Souza.

BELÉM

2016

Dados Internacional de Catalogação-na-publicação (CIP)

Sistema de bibliotecas da UFPA

Silva, Marconiel Neto da, 1984 -

Estudo de Suportes Alternativos de Carbono Ativado de Biomassa para aplicação em Células a Combustível de Álcool Direto - DAFC's / Marconiel Neto da Silva. - 2016.

Orientador: José Pio Iúdice de Souza.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2016.

1. Eletrocatalisadores PtSn. 2. Célula à combustível. 3. Redução por etilenoglicol. 4. Carvão Ativado de Biomassa. I. Título.

CDD 22. ed. 541.395

MARCONIEL NETO DA SILVA

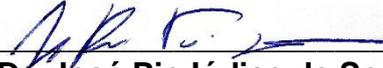
ESTUDO DE SUPORTES ALTERNATIVOS DE CARBONO ATIVADO DE BIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO - DAFC's.

Tese de Doutorado apresentada para obtenção do grau de Doutor em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

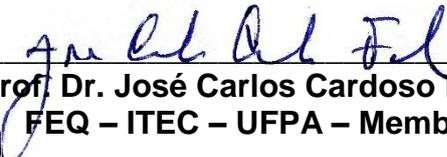
Data da Apresentação: 05/08/2016.

Conceito: **Aprovado.**

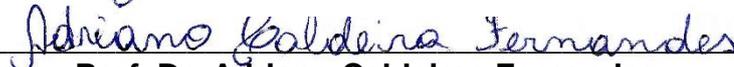
Banca Examinadora



Prof. Dr. José Pio Iúdice de Souza
FQ-ICEN – UFPA – Orientador



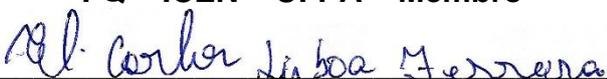
Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho
FEQ – ITEC – UFPA – Membro



Prof. Dr. Adriano Caldeiras Fernandes
FQ – ICEN – UFPA – Membro



Prof. Dr. Antônio Claudio L. Moreira Bastos
FQ – ICEN – UFPA – Membro



Prof. Dr. Eli Carlos Lisboa Ferreira
SEDUC – PA – Membro

AGRADECIMENTOS

Ao Deus, único e verdadeiro líder em toda a história da humanidade, e que guia meus passos nessa jornada da vida.

Aos meus pais, Geraldo Neto da Silva e Maria Roza da Silva, pelo apoio, dedicação e pelos ensinamentos.

À minha madrinha e tia, Ivonete do Espírito Santo, e ao meu padrinho e tio, José Pereira de Mesquita, pelo apoio e força nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Francisco, Dorivan, Eraldo, Adão, Eva e Geraldo Filho, pelo apoio, companheirismo e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Dr. José Pio Lúdice de Souza, pela orientação sempre firme, e pela paciência, valiosas informações científicas e dedicação.

Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka, pelo auxílio, sempre firme, e pela paciência, valiosas informações científicas e dedicação.

Ao Prof. Dr. Antônio Cláudio L. M. Bastos, pelas informações científicas e dedicação.

Ao Prof. Dr. Adriano Caldeiras Fernandes, pelo auxílio, e pelas valiosas informações científicas compartilhadas.

À UFPA, por ter sido minha casa, durante minha pós-graduação, e ao Instituto de Ciências Naturais pelo apoio institucional e pela oportunidade oferecida.

Aos amigos integrantes do Laboratório LeCaC, pelo companheirismo. Aos meus amigos, em especial Flavio, Fabricio, Ricardo, Marco, Walber, Rafael, Dayse, Priscylayne aos quais agradeço pelo agradável convívio, pelas conversas e pelos momentos compartilhados.

Em especial, a Girleane Porto Sousa, minha esposa, pelo apoio e força nos momentos difíceis, companheirismo e incentivo em todos os momentos de minha vida e nessa etapa principalmente e pelas horas e horas me dando atenção.

Ao LCO (Laboratório de Catálise e Oleoquímica) da UFPA pela cessão dos carvões ativados.

Ao LAPAC da UFPA pela realização das medidas de EDX.

Ao Laboratório de Difração do Instituto de Geociências da UFPA pela realização das análises de DRX.

Laboratório de Nanomanipulação (PPGF/ UFPA), pelas análises de MEV.

À UNESP, campus de Araraquara, pelas análises de MET.

Ao programa de Pós-graduação em Química/UFPA, pelas condições de trabalho.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão desse trabalho.

Ao IFPA, pela liberação durante o período do doutoramento.

“Só amando é que se vive.”

(Ivan Medeiros/Lucimar)

RESUMO

Este trabalho trata da síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de eletrocatalisadores de Pt e PtSn, suportados em carvão ativado de biomassa com elevada área superficial, obtidos por meio da carbonização e ativação química do material carbonáceo, em diferentes temperaturas e concentração do ativador químico. As séries de materiais suporte em estudo são o BSC (obtido da casca da Castanha-do-brasil, *Bertholletia excelsa*) e BO (obtido do ouriço da Castanha-do-brasil). Os eletrocatalisadores foram sintetizados pelo método de redução via etilenoglicol. A caracterização física foi realizada com o auxílio das técnicas de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O comportamento eletroquímico dos catalisadores frente às reações de eletro-oxidação dos álcoois foi avaliado através de Voltametria Cíclica (VC) e por Cronoamperometria (CA), utilizando-se a técnica do eletrodo de camada ultrafina. Para comparação das atividades catalíticas dos eletrocatalisadores utilizou-se a normalização das correntes pela massa de metal contido em cada eletrodo. Os carbonos ativados de biomassa apresentaram boa capacidade elétrica variando de 52 a 550 Fg⁻¹ e elevada área específica de 1.030 a 3.154 m²g⁻¹ o que conferiu boa dispersão das nanopartículas sobre o material suporte. As medidas de cronoamperometria, em solução ácida de etanol, mostram maior atividade catalítica para Pt₇₃Sn₂₇/BSC800K5R; Pt₇₂Sn₂₈/BO600K3 e Pt₅₇Sn₄₃/BSC600K1F. Já em solução ácida de metanol os eletrocatalisadores Pt₈₆Sn₁₄/BSC800K5; Pt₇₂Sn₂₈/BO800K5 e Pt₅₇Sn₄₃/BSC600K1F apresentaram as melhores respostas catalíticas.

Palavras-chave: células a combustível, eletrocatalisadores PtSn, redução por etilenoglicol, carvão ativado de biomassa.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis, characterization and catalytic activity of electrocatalysts Pt and PtSn supported on activated carbon biomass with high surface area, obtained by carbonization and chemical activation of carbonaceous material at different temperatures and concentration of the activator chemical. The series under study are BSC (obtained from the shell of Brazil nut, *Bertholletia excelsa*) and BO (obtained from bur fiber Brazil nut). The electrocatalysts were synthesized by ethylene glycol via reduction method. The physical characterization was performed using the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The electrochemical behavior of the catalysts for the reactions of electro-oxidation of alcohols was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry by using the technique of ultrathin layer electrode. To compare the catalytic activity of electrocatalysts used to normalize currents through the mass of metal contained in each electrode. The activated carbon biomass showed good electrical capacity 52 to 550 g F⁻¹ and high specific area 1030 to 3154 m² g⁻¹ which gave good dispersion of nanoparticles on the material support. The chronoamperometry measures in acid ethanol solution, show higher catalytic activity for Pt₇₃Sn₂₇/BSC800K5R; Pt₇₂Sn₂₈/BO600K3 and Pt₅₇Sn₄₃/BSC600K1F. Already in acidic methanol solution electrocatalysts Pt₈₆Sn₁₄/BSC800K5; Pt₇₂Sn₂₈/BO800K5 and Pt₅₇Sn₄₃/BSC600K1F showed the best catalytic responses.

Keywords: fuel cells, electrocatalysts PtSn, reduction for ethylene glycol, activated carbon biomass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (LINARDI, 2010).....	18
Figura 2. Possíveis vias de reação (a) e ilustração esquemáticas de reações de superfície (b) sobre o catalisador bimetálico PtSn para a eletro-oxidação de álcoois C ₁ -C ₃ , como C _n H _{2n+1} OH (KIM et al., 2008).....	23
Figura 3. Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado. (PROENÇA, 2011).....	25
Figura 4. Ouriço, Castanha do Pará e Casca da Castanha-do-brasil.....	27
Figura 5. Síntese e ativação química do carvão ativo de biomassa.....	32
Figura 6. Síntese do eletrocatalisador por redução via álcool.....	33
Figura 7. Método de preparação da camada ultrafina.....	37
Figura 8. Voltametria cíclica do eletrodo de Pt/ETEK em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ ; a área hachurada representa o pico de oxidação de CO para o cálculo da área real do eletrodo de Pt.....	39
Figura 9. Desenho do sistema utilizado para a produção de monóxido de carbono (CO) para a normalização das correntes dos eletrodos.....	40
Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos suportes Vulcan XC-72R, nanotubos e da série BSC, obtidos em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a V=20 mV s ⁻¹	41
Figura 11. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) e a distribuição de tamanho dos poros (B) pelo método DFT para a série BSC.....	43
Figura 12. Difratoformas de Raios-X dos materiais suporte BSC puros sem funcionalização.....	45
Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de biomassa, série BSC.....	46
Figura 14. Difratoformas de Raios-X dos eletrocatalisadores da série de material suporte BSC.....	49
Figura 15. Difratoformas de Raios-X dos eletrocatalisadores da série de material suporte BO.....	50
Figura 16. Difratoformas de Raios-X dos eletrocatalisadores da série de material suporte BSC funcionalizados.....	50
Figura 17. MEV para os eletrocatalisadores da série BSC.....	55
Figura 18. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de Pt/BSC600K1 e histograma.....	56
Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC600K1 e Histograma.....	58
Figura 20. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol serie BSC, obtidos em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a V=20 mV s ⁻¹	61

Figura 21. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol serie BO, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ a $V=20\text{ mV s}^{-1}$.	64
Figura 22. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol serie BSC funcionalizados, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a $V=20\text{ mV s}^{-1}$.	65
Figura 23. Voltamogramas cíclicos de stripping CO dos catalisadores das séries PtxSny/BSC, registrados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .	66
Figura 24. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 à 20 mV s^{-1} .	69
Figura 25. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 à 20 mV s^{-1} .	70
Figura 26. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	71
Figura 27. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	72
Figura 28. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BO, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	74
Figura 29. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BO, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	74
Figura 30. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BO, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	75
Figura 31. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BO, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	75
Figura 32. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC funcionalizados, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	77
Figura 33. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC funcionalizados, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	77
Figura 34. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC funcionalizados, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	78
Figura 35. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC funcionalizados, em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .	78
Figura 36. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre os eletrocatalisadores da série PtxSny/BSC.	83
Figura 37. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de CH_3OH sobre os eletrocatalisadores da série PtxSny/BSC.	84
Figura 38. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre os eletrocatalisadores da série PtxSny/BO.	84
Figura 39. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de CH_3OH sobre os eletrocatalisadores da série PtxSny/BO.	85

Figura 40. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de C_2H_5OH sobre os electrocatalisadores da série $PtxSny/BSC$ funcionalizados. 85

Figura 41. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de CH_3OH sobre os electrocatalisadores da série $PtxSny/BSC$ funcionalizados. 86

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Tipos de células a combustível.	17
Tabela 2. Composição centesimal do fruto da castanheiro-do-pará (%).	27
Tabela 3. Reagentes utilizados.	30
Tabela 4. Parâmetros utilizados para a obtenção dos voltamogramas.	38
Tabela 5. Parâmetros estruturais para os carvões estudados.	44
Tabela 6. Razão atômica nominal desejada e razão atômica por EDX dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC obtidos pelo método de redução por etilenoglicol (álcool).	47
Tabela 7. Razão atômica nominal desejada e razão atômica por EDX dos eletrocatalisadores PtxSny /BO obtidos pelo método de redução por etilenoglicol (álcool).	47
Tabela 8. Razão atômica nominal desejada e razão atômica por EDX dos eletrocatalisadores PtxSny /BSC funcionalizados com HNO ₃ , obtidos pelo método de redução por etilenoglicol (álcool).	48
Tabela 9. Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores sintetizados com etilenoglicol (EG).	52
Tabela 10. Carga de oxidação de monóxido de carbono (Q _{co}) e área da superfície eletroquímica (ECSA) nos eletrodos de PtxSny/BSC e BO, sintetizados por etilenoglicol. ...	60
Tabela 11. Potencial de início de oxidação (PIO) do voltamograma cíclico e stripping-CO dos eletrocatalisadores PtxSny/BSC, BO e BSC funcionalizado, registrados a uma velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹ em solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	67
Tabela 12. Potenciais de início da oxidação de etanol e metanol, para os eletrocatalisadores em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ em 0,5 mol L ⁻¹ C ₂ H ₅ OH; em 0,5 mol L ⁻¹ CH ₃ OH.	79
Tabela 13. Ordem da atividade catalítica dos catalisadores em estudo, por voltametria cíclica.	81
Tabela 14. Ordem da atividade catalítica dos catalisadores em estudo, por cronoamperometria.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CA: cronoamperometria

CaC: Célula a combustível

CE: Contra-eletrodo

CFC: Cúbica de face centrada

CO: Monóxido de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

DEFC: *Direct ethanol fuel cells*

DAFCs: *Direct alcohol fuel cells*

DRX: Difração de raio X

DEMS: Espectrometria de massas eletroquímica diferencial

d : diâmetro médio das partículas

EDG: Eletrodo de difusão de gás

EDX: Espectroscopia dispersiva de raio X

ERH: Eletrodo reversível de hidrogênio

ESC: Eletrocatalisadores suportados em carbono.

Et-OH: Etanol

Ea: Potencial do ânodo

Ec: Potencial do cátodo

Ecell: Potencial da célula

K : Constante de proporcionalidade

kW: Quilowatt

MEA: *Membrane electrode assembly*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

Met-OH: Metanol

NTCPM: Nanotubo de carbono de parede múltipla

NO_x: Óxidos de nitrogênio

PEM: Membrana eletrólito polimérico

PEMFC: *Proton exchange membrane fuel cell*

pH: Potencial hidrogênionico

PTFE: Politetrafluoretileno

SOFC: *Solid oxide fuel cells*

SO_x: Óxidos de enxofre

UF: Ultra-fina

UFPA: Universidade Federal do Pará

VC: Voltametria cíclica

β : Largura à meia altura do pico

λ : comprimento de onda da radiação do cobre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Aspectos Gerais	16
1.2. Células a Combustível	17
1.3. Catalisadores	19
1.4. Oxidação de Álcoois	21
1.5. Suportes de Carbono	23
1.6. Biomassa Amazônica da Castanha-do-brasil	26
2. OBJETIVOS	29
2.1. Geral	29
2.2. Específicos	29
3. EXPERIMENTAL	30
3.1. Material	30
3.2. Síntese dos carvões de Biomassa	31
3.3. Funcionalização dos materiais suportes	32
3.4. Caracterização dos carvões de Biomassa	32
3.5. Síntese dos Eletrocatalisadores	33
3.6. Caracterização Física dos Eletrocatalisadores	34
3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MEV)	36
3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	36
3.9. Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores	37
3.10. Normalização da Área dos Eletrodos	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Caracterização eletroquímica dos suportes	41
4.2. Isotermas de adsorção de N ₂ a 77 K	43
4.3. Difração de Raios-X (DRX)	45
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	47
4.6. Difração de Raios-X (DRX)	49
4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	53
4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão	56
4.9. Eletro-oxidação de Monóxido de Carbono	59
4.10. Voltametria Cíclica em Solução de Ácido Sulfúrico	60

4.11. Voltametria Cíclica do Stripping CO.....	65
4.12. Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Etanol e Metanol.....	68
4.13. Cronoamperometria em Solução Ácida de Etanol e Metanol.....	83
5. CONCLUSÃO.....	89
7. PERSPECTIVAS.....	91
8. REFERÊNCIAS.....	92

1. INTRODUÇÃO

Nesta seção será apresentado aspectos gerais, uma descrição da célula a combustível, dos catalisadores, da oxidação dos álcoois utilizados, bem como dos diferentes suportes e da biomassa amazônica da castanha-do-brasil empregado para a síntese dos eletrocatalisadores.

1.1. Aspectos Gerais

Com o risco iminente do esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e os problemas ambientais devido às excessivas emissões de gases poluentes, causados em grande parte pelos produtos da queima desses combustíveis, é que se intensificaram as pesquisas por novas fontes de energia que sejam renováveis e/ou menos poluentes e com maior eficiência energética (CRISAFULLI, 2013).

Dentre essas podem-se destacar a tecnologia de células a combustível (WANG, *et al.*, 2011), que são conversores de energia química em elétrica.

No entanto, os desafios para a sua adoção ainda permanecem. Além disso, o aumento de consumo de dispositivos portáteis é essencial para a vida moderna, mas o seu período de operação é limitado devido aos limites de armazenamento de energia (SHARMA; POLLET, 2012) e (ZAINOODIN; KAMARUDIN; DAUD, 2010).

Para que haja uma alta eficiência desses conversores emprega-se a nanotecnologia. Os nanomateriais possuem propriedades que vão desde aplicações biológicas até aplicação como catalisadores, o grande potencial no uso de catalisadores nanométricos se dá pela alta área superficial que esses materiais apresentam (SCHAEFER, 2010).

1.2. Células a Combustível

As Células a Combustível (CaC) são sistemas que convertem a energia química de um combustível (H_2 , metanol, etanol, etc.) e um oxidante (O_2) em energia elétrica e calor (LOPES *et al.*, 2007).

É constituída por um eletrólito em contato com um ânodo (elétrodo negativo) e um cátodo (elétrodo positivo). As células a combustível são classificados de acordo com o tipo de eletrólito empregado, e pela sua temperatura de operação. As células que operam entre a temperatura ambiente e $200\text{ }^\circ\text{C}$ são classificadas como de baixa temperatura de operação, já as que operam acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ são classificadas como de alta temperatura de operação, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Tipos de células a combustível (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação ($^\circ\text{C}$)	Aplicações
Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)	H_3PO_4 (90 – 100%)	160 – 220	-Unidades estacionarias (100 kW a alguns MW) -Cogeração de eletricidade/calor
Alcalina (Alkaline Fuel Cell - AFC)	KOH (30 – 50%)	< 100	-Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC)	Membrana de Nafion®	60 - 120	-Espaçonaves - Unidades estacionarias -Veículos automotores -Mobilidade
Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)	ZrO_2	800 - 1000	Unidades estacionarias (10 a algumas centenas de kW) -Cogeração de eletricidade/calor
Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)	Li_2CO_3/K_2CO_3	600 - 800	-Unidades estacionarias de algumas centenas de kW -Cogeração de eletricidade/calor

Dentre as células citadas, as Células a Combustível que utilizam uma membrana polimérica condutora de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC*) vêm despertando interesses práticos por operar em baixas temperaturas e apresentar potencial para serem usadas em larga escala. Porém, a escolha do combustível é ainda difícil e depende grandemente do campo de aplicação. Atualmente as PEMFC's de melhor desempenho são aquelas que utilizam hidrogênio como combustível (OLIVEIRA NETO, *et al.*, 2006). No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura o que dificulta o seu uso (LAMY *et al.*, 2004). As células a combustível do tipo PEMFC (Figura 1) pertencem à classe de células de baixa temperatura de operação (60 °C – 120 °C). Elas utilizam como eletrólito uma membrana polimérica condutora de prótons, o Nafion®, ou outra membrana semelhante.

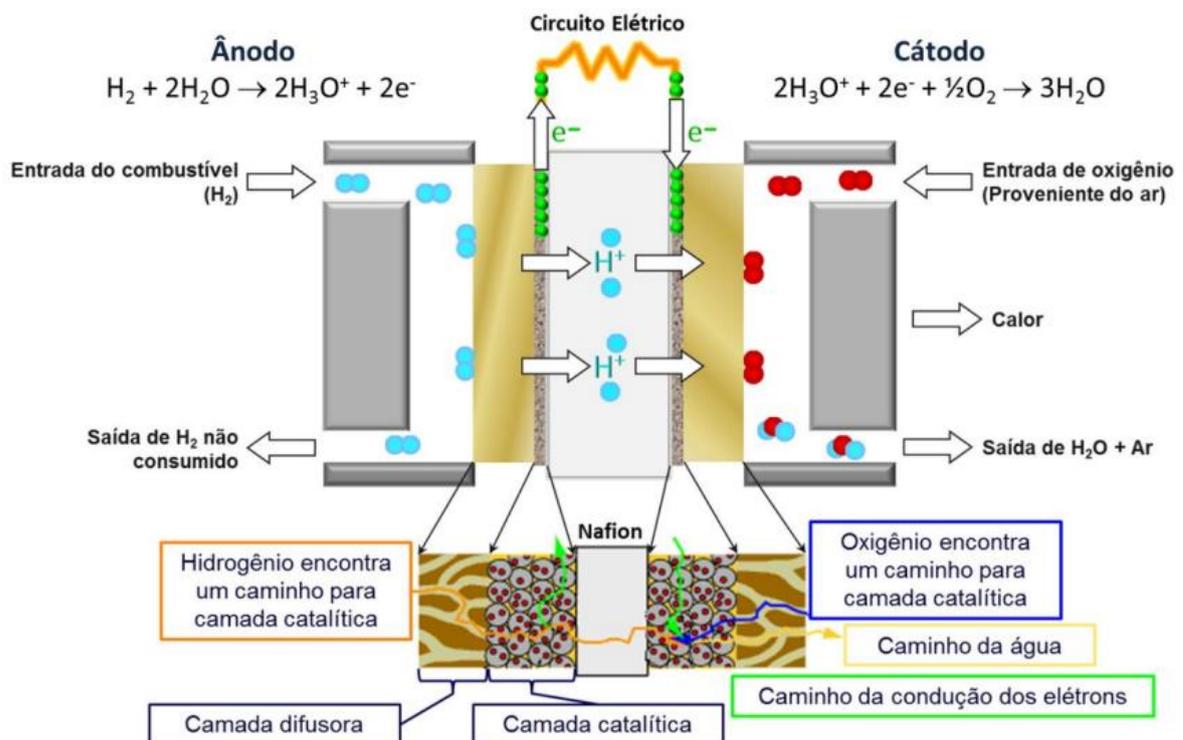


Figura 1. Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (LINARDI, 2010).

Em alternativa à utilização do hidrogênio como combustível, tem-se estudado a aplicação de combustíveis líquidos em células do tipo PEMFC, sendo chamadas de células a combustível de álcool direto (DAFC's – *Direct Alcohol Fuel Cells*), que utilizam álcool como combustível (LAMY *et al.*, 2002).

As células a combustível do tipo PEMFC alimentadas por metanol ou etanol, chamadas de célula a combustível de metanol direto (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell*) e célula a combustível de etanol direto (DEFC - *Direct Ethanol Fuel Cell*), apresentam a vantagem de não necessitarem armazenar hidrogênio ou gerá-lo da reforma de hidrocarbonetos (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2006) e são bastante promissoras para possíveis aplicações móveis (carros, bicicletas, etc.), portáteis (notebooks, tablets, telefones celulares, etc.) e estacionárias (LAMY *et al.*, 2001).

1.3. Catalisadores

As PEMFC's que operam em temperaturas baixas (60 °C – 120 °C) precisam de catalisadores eficientes para promover as reações eletroquímicas. Nestes tipos de células tanto para as reações anódicas, quanto para as catódicas, a platina tem-se mostrado um elemento essencial para obtenção de catalisadores com bom desempenho (BRANDALISE *et al.*, 2010; GONZALEZ, 2000).

A platina é frequentemente utilizada como catalisador de ânodo em células de combustível de baixa temperatura alimentada com álcoois de baixo peso molecular tal como metanol (DMFC) e etanol (DEFC). A Pt pura, no entanto, não é o catalisador anódico mais eficiente para células a combustível de álcool direto, sendo rapidamente “envenenado” na sua superfície por espécies fortemente adsorvidas, a partir da adsorção dissociativa dos álcoois.

Além, o alto preço e a perda significativa de sua atividade catalítica durante as operações constituem um grande problema para a comercialização de PEMFC (HSU, 2013).

Para superar esses obstáculos críticos, uma estratégia é explorar possíveis métodos de fabricação que utilizam eficientemente os catalisadores de platina no sistema de ânodo. Os esforços para abrandar o envenenamento de Pt foram concentradas em estudos relativo a adição de co-catalisadores, em particular de rutênio e de estanho, à platina (ANTOLINI; GONZALEZ, 2011).

Dentre os diferentes álcoois possíveis usados como combustível, o metanol é o mais promissor, devido ao seu uso apresentar várias vantagens em comparação ao hidrogênio, tais como: alta solubilidade em eletrólitos aquosos, combustível líquido disponível a baixo custo, fácil manuseio, transporte e armazenamento e alta densidade de energia teórica (6 kWh/kg), comparável ao da gasolina (10 – 11 kWh/kg) (LAMY *et al.*, 2001), sendo este o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados. Porém, o metanol é um composto tóxico e a sua utilização em larga escala pode causar alguns problemas ambientais e de segurança.

O etanol se apresenta como uma alternativa atraente como combustível de baixa temperatura porque é mais fácil de transportar e estocar e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de produtos agrícolas e é menos tóxico do que o metanol. No entanto, a sua completa oxidação para CO₂ é mais difícil do que a do metanol devido às dificuldades em se quebrar a ligação C-C, a formação de CO adsorvido e de outros intermediários que envenenam os catalisadores da platina do ânodo (OLIVEIRA NETO *et al.*, 200).

1.4. Oxidação de Álcoois

Para a reação de oxidação do metanol, o sistema mais estudado e que apresenta os melhores resultados é o eletrocatalisador PtRu/C (OLIVEIRA NETO; LINARDI; GONZALEZ, 2003) e para a reação de oxidação do etanol, é o eletrocatalisador PtSn/C (SOUZA, 2010).

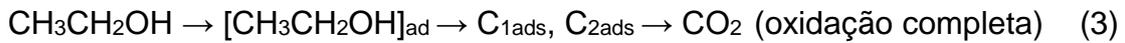
A ação dos eletrocatalisadores à base de PtSn para a eletro-oxidação do metanol é constituída por um padrão de reações paralelas que podem ser formuladas como se segue (IWASITA, 2002):



Entre CH_3OH , HCHO e HCOOH , o metanol é o menos reativo. Assim, a oxidação por etapas do CH_3OH em CO_2 , consiste na fase de oxidação que conta com $2e^-$, ou seja, a conversão de metanol em formaldeído é o passo determinante da taxa de conversão (GONZALEZ, 1998). Sendo que a forma em que a Pt-Sn estão arrançados nos eletrocatalisadores (formas de liga metálica completa, formas de liga parcial ou não ligados) influenciará diretamente no desempenho da eletro-oxidação do metanol.

Para a eletro-oxidação do etanol, os eletrocatalisadores à base de Pt-Sn, se mostraram mais eficientes e vários estudos foram dedicados principalmente para identificar os intermediários adsorvidos sobre o eletrodo de Pt e elucidar o mecanismo de reação por meio de várias técnicas, como a Espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) (SOUZA, 2002), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (IWASITA, 2002) e Espectroscopia de massa de dessorção térmica eletroquímica (ECT-DMS) (ANTOLINI, 2007).

Com base em trabalhos anteriores, o mecanismo de oxidação geral de etanol em solução ácida, pode ser resumido conforme o esquema abaixo:



A formação de CO_2 passa por dois intermediários adsorvidos $\text{C}_{1\text{ads}}$ e $\text{C}_{2\text{ads}}$, que representam fragmentos, com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Quebrar a ligação C-C para uma oxidação total para CO_2 é um grande problema na eletrocatalise do etanol. Assim, devido à essa dificuldade de quebra de ligação, existe altos rendimentos de produtos provenientes da oxidação parcial como CH_3CHO e CH_3COOH , formando-se em catalisadores a base de platina (SOUZA, 2002; CHANG, 1990).

KIM *et al.*, 2008, em seu trabalho ilustraram possíveis rotas esquemáticas de reações para a eletro-oxidação de álcoois C1-C3 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$). A Figura 2 adaptada, ilustra as possíveis rotas da eletro-oxidação de álcoois: (a) esquema de reações de superfície (b) e ao longo dos catalisadores bimetálicos de PtSn suportados em carbono - com doação sucessiva de elétrons.

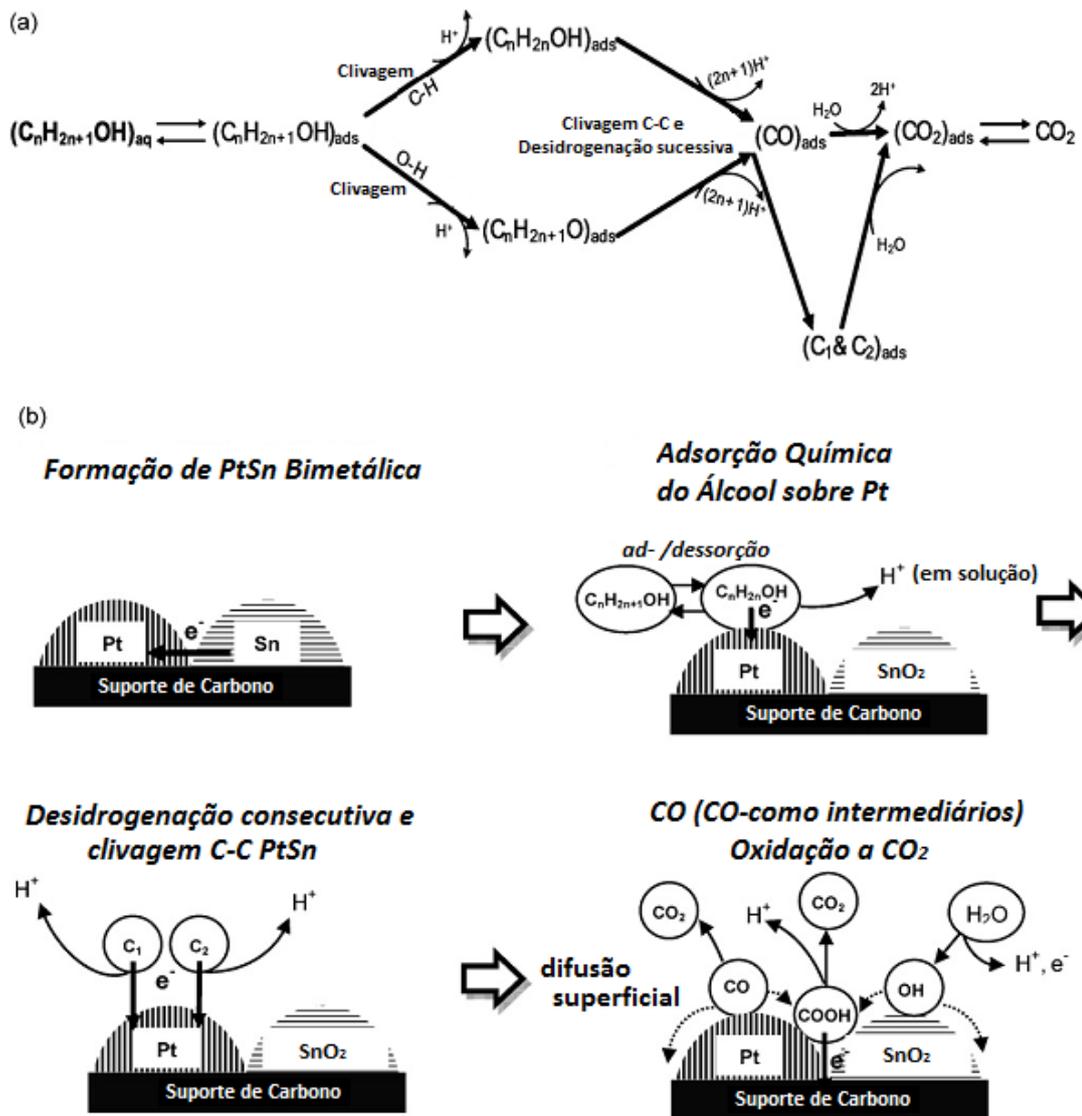


Figura 2. Possíveis vias de reação (a) e ilustração esquemáticas de reações de superfície (b) sobre o catalisador bimetálico PtSn para a eletro-oxidação de álcoois C1-C3, como $C_nH_{2n+1}OH$ (KIM *et al.*, 2008).

1.5. Suportes de Carbono

Considerando a otimização do desempenho dos eletrocatalisadores, uma via que tem sido investigada é a concepção e síntese de novos materiais de suporte de carbono para eletrocatalisadores.

Um material de suporte para os eletrocatalisadores deve possuir certas características, tais como: área adequada de superfície específica e química; elevada estabilidade; elevada condutividade, e porosidade acessível (QIAO, 2011).

O carbono Vulcan XC-72R, apesar de ser um suporte mais utilizado para os eletrocatalisadores, ainda apresenta algumas questões não resolvidas, tais como a estabilidade. Vários materiais de carbono, como nanotubos de carbono (WEN, 2008), nanofibras de carbono (HUANG, 2009), e outros materiais estão sendo investigados como novos materiais de suporte, a fim de melhorar a estabilidade e as propriedades catalíticas, porém algumas características estruturais como baixa quantidade de poros, baixa área de superfície e falta de grupos funcionais de superfície, requer modificações do suporte por tratamento físico ou químico (BASTOS, 2015, QUADROS 2014).

Estudos recentes revelaram que as propriedades de suporte carbonosos podem afetar significativamente as propriedades eletroquímicas do catalisador em uma célula de combustível. Afirmou-se que os materiais de carbono com elevada área superficial, não só podem aumentar a dispersão de nanopartículas de platina mas também pode facilitar a transferência de elétrons, o que melhora o desempenho da célula de combustível (DA SILVA *et al.*, 2014).

Recentemente o carvão ativado vem sendo utilizado como suporte para eletrocatalisadores (BALATHANIGAIMANI *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2014; SPINACÉ *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2014). É um material constituído essencialmente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos, tais como o oxigênio, enxofre e nitrogênio. É obtido a partir de uma grande variedade de matérias-primas de origem vegetal, animal e mineral, como por exemplo, madeira, cascas de materiais vegetais, polímeros, resíduos de couro, subprodutos de diversas indústrias, etc (CAMPOS, 2012).

O carvão ativado apresenta uma estrutura porosa bem desenvolvida, áreas superficiais internas elevadas e uma ampla distribuição do tamanho de poros, sendo que suas propriedades físico-químicas refletem a natureza do precursor e do método de ativação escolhido para a obtenção destes. A sua capacidade de adsorção é determinada não só pelas suas propriedades texturais, mas também pela natureza química da sua superfície, que preenchem requisitos essenciais para aplicação em catálise ou adsorção (SOUZA, 2014).

O carvão ativado apresenta na sua estrutura vários tipos de poros. Segundo a IUPAC, a sua porosidade pode ser classificada como microporosa, mesoporosa e macroporosa, a sua diferença reside apenas na abertura do poro. Assim, conforme representado na Figura 3, para microporos a abertura (l) é inferior a 2 nm, já os mesoporos apresentam abertura entre 2 a 50 nm e os macroporos exibem aberturas superiores a 50 nm (PROENÇA, 2011).

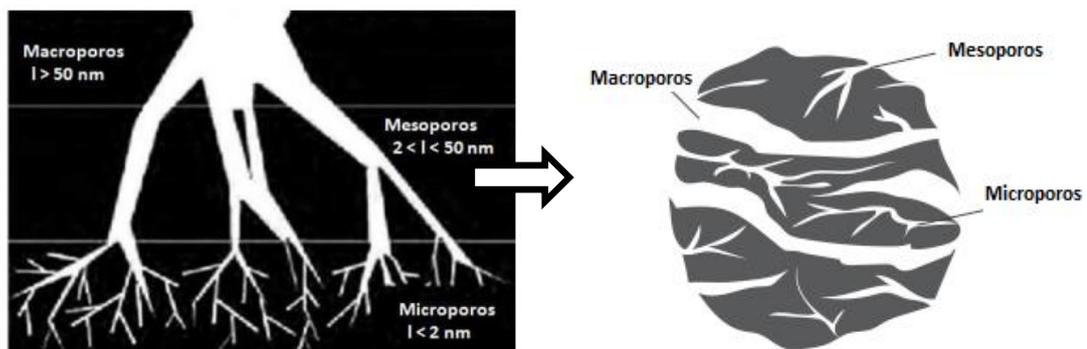


Figura 3. Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado. (PROENÇA, 2011).

O carvão ativado produzido a partir de resíduos de origem biomassa, gera importantes benefícios tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico – aproveitamento de resíduos e matriz de baixo custo para a produção.

1.6. Biomassa Amazônica da Castanha-do-brasil

Biomassa são materiais biológicos derivados de plantas ou animais, com exceção de fósseis. Os principais exemplos de biomassa residual são resíduos originados de atividades florestais e agrícolas. Após seu uso como alimento ou subsídio industrial, esses resíduos, são em geral descartados e não possuem destino apropriado (KALYANI, 2013).

Deste modo, a produção de carvão ativo a partir de biomassa residual é considerada conveniente uma vez que a matéria prima apresenta baixa custo, abundância, além de ser renovável (SOUZA, 2014).

A Castanha-do-brasil (também conhecida como castanha-do-pará), como é denominado o fruto da castanheira, (*Bertholletia excelsa* Bonpl.), pertence à família Lecythidaceae. É uma espécie arbórea nativa da Amazônia, teve, entre outros produtos extrativos, grande importância na formação econômica, social e política da Amazônia, e está entre os produtos mais comercializados no mercado nacional e de exportação. O extrativismo e o beneficiamento das amêndoas sustentam inúmeras comunidades da Amazônia e movimentam suas economias regionais, ao mesmo tempo em que promovem a conservação da floresta (HOMMA, 2012).

Do total de 40.357 toneladas por ano de castanha extraída no Brasil, 96,3% são oriundos de florestas da Região Norte do Brasil. O Estado do Pará, em terceiro lugar, corresponde a 8.128 toneladas (20,14% da produção), gerando uma receita da ordem de 10,13 milhões de reais (IBGE, 2010).

O fruto capsular da castanheira, é chamado vulgarmente de ouriço, tendo uma casca lenhosa, muito dura, de formato esférico ou levemente achatado. Possui cerca de 18 sementes, cujas amêndoas são expressivamente nutritivas. Seu valor proteico é tão significativo que a Castanha-do-brasil é também conhecida como "carne

vegetal". Em termos comparativos pode se dizer que a proteína contida em 2 amêndoas é a mesma contida em um ovo.

As sementes têm formato triangular-anguloso, comprimento entre 4 e 7cm e casca bastante dura e rugosa. O peso do fruto varia de 200g até 1,5kg, com média de aproximadamente 750g. As sementes representam cerca de 25% do peso dos frutos e as amêndoas (sementes sem a casca), 13%. O peso médio de uma semente é de aproximadamente de 8,2g.

A Tabela 2 apresenta a composição centesimal, em percentagem, de frutos de castanheiro-do-brasil, considerando, a partir de um fruto de peso médio equivalente a 740g, os valores de pesos do ouriço, das sementes, das amêndoas e da casca (MÜLLER, *et al.*, 1995).

Tabela 2. Composição centesimal do fruto da castanheiro-do-brasil (%).

Composição centesimal do fruto da castanheiro-do-brasil (%)¹			
Ouriço	Sementes	Amêndoas	Casca
75,00	25,00	12,97	12,03

⁽¹⁾ Dados médios tomados de frutos de diversas classes de peso.



Figura 4. Ouriço, Castanha do Pará e Casca da Castanha-do-brasil.

Aplicando o valor da percentagem de 75,00% e 12,03% relativa ao peso do ouriço e da casca da semente, respectivamente, teríamos um valor de aproximadamente 35 mil toneladas correspondente de fonte material residual de biomassa utilizável para a produção de material suporte para uso em eletrocatalisadores.

Neste sentido, a proposta central deste trabalho foi investigar o uso de novos materiais de carbono, obtidos da biomassa local, como material suporte para eletrocatalisadores empregados no processo de eletro-oxidação de etanol e metanol. Os carvões ativados, obtidos através de diferentes condições de ativação, foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Posteriormente, foram utilizados como suporte para nanopartículas de Pt e PtSn, sendo a atividade catalítica destes eletrocatalisadores avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Investigar a possibilidade de uso de carvão ativado de biomassa como suporte de carbono alternativo para eletrocatalisadores nanoparticulados empregados na eletro-oxidação de álcoois.

2.2. Específicos

- Obter carvões ativados, oriundos de resíduos de Castanha-do-pará, com diferentes características morfológicas e superficiais;
- Caracterizar os carvões ativos quanto às suas propriedades morfológicas, texturais e/ou superficiais;
- Obter eletrocatalisadores nanoparticulados de Pt e PtSn sobre os suportes de carbono (Pt/C e PtSn/C): carvões ativos de biomassa e Vulcan-XC72R.
- Caracterizar os eletrocatalisadores sintetizados, em relação à composição atômica Pt/Sn, tamanho de partícula (ou cristalitos), distribuição de partículas pelo suporte e área eletroquímica ativa.
- Testar as atividades catalíticas dos eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C para a oxidação dos álcoois, etanol e metanol;
- Investigar a influência do material suporte na atividade catalíticas dos eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C para a oxidação do metanol;
- Comparar as respostas catalíticas obtidas e avaliar possíveis correlações entre as propriedades morfológicas e/ou superficiais dos suportes de carbono com suas atividades catalíticas.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Material

As soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água obtida pelo sistema ELGA (18,2 MΩ cm). Os reagentes, todos de grau analítico, utilizados no preparo das soluções estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Fabricantes	Pureza (%)
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth	98,0
Ácido fórmico	HCOOH	Impex	85,0
Ácido nítrico	HNO ₃	Acros Organics	68,0-70,0
Ácido hexacloroplatínico	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Synth	37,0
Hidróxido de sódio	NaOH	Nuclear	P.A.
Álcool etílico	CH ₃ CH ₂ OH	J.T. Baker	99,9
Álcool metílico	CH ₃ OH	J.T. Baker	99,9
Álcool isopropílico	(CH ₃) ₂ HCOH	Nuclear	99,5
Cloreto de estanho	SnCl ₂ .2H ₂ O	Synth	98,0-103,0
Etilenoglicol	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	Merck	99,9
Náfion	$-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}-$ $ $ $(\text{CF}_2)-\text{SO}_3-$	Sigma-Aldrich	

O material suporte mais utilizado na síntese de eletrocatalisadores é o carbono Vulcan XC-72R que possui área BET de aproximadamente 270 m²g⁻¹. Este material apresenta vários grupos funcionais alifáticos como CH, CH₂, CH₃ que influenciam negativamente na eletrocatalise. O tratamento térmico remove essas impurezas conferindo ao eletrocatalisador melhor desempenho (WANG *et al.*, 2005). Nosso estudo baseou-se na busca de novos materiais alternativos para a síntese de eletrocatalisadores, utilizamos materiais de carbono ativado de biomassa da Castanha-do-brasil para a síntese dos eletrocatalisadores.

3.2. Síntese dos carvões de biomassa

Os carvões microporosos foram preparados através da ativação com KOH usando como precursor a casca da Castanha-do-brasil (Figura 5). O resíduo de biomassa foi seco em estufa a 100 °C durante 72 h e colocada em um forno tubular, com programação de temperatura: elevou-se a temperatura até 180 °C, utilizando velocidade de aquecimento de 2 °C min⁻¹, permanecendo a 180 °C durante 5h. em seguida, a temperatura foi elevada até 400 °C usando a mesma velocidade anterior de aquecimento e depois de atingir 400 °C aumentou-se a temperatura até 600, 700 ou 800 °C utilizando razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O material foi mantido à temperatura final durante 2 horas e, subsequentemente, esfriou-se até a temperatura ambiente. A amostra pirolisada foi misturada com a quantidade especificada de KOH num cadinho de cerâmica; as proporções KOH/precursor em massa foram 1:1, 3:1 e 5:1.

Em seguida, transferiu-se para um forno tubular para tratamento térmico em corrente de N₂. O programa de temperatura foi como se segue: a temperatura foi elevada até 130 °C, usando 10 °C min⁻¹ de velocidade de aquecimento, e permaneceu por 12 h, depois, a temperatura foi elevada para 850 °C, usando 10 °C min⁻¹ de velocidade de aquecimento, e foi mantida por 1 h. O material resultante foi esfriado até temperatura ambiente e lavou-se com uma solução 1,7 M HCl e água deionizada, subsequentemente, seco a 100 °C durante 12 h.

Os carvões microporosos foram denominados BSC-t-Ky (casca da castanha) e BO (ouriço da castanha), onde t indica a temperatura final de pirólise, e Ky é a razão em massa de KOH/precursor, sendo estes produzidos no LCO (Laboratório de Catálise e Oleoquímica) da UFPA.

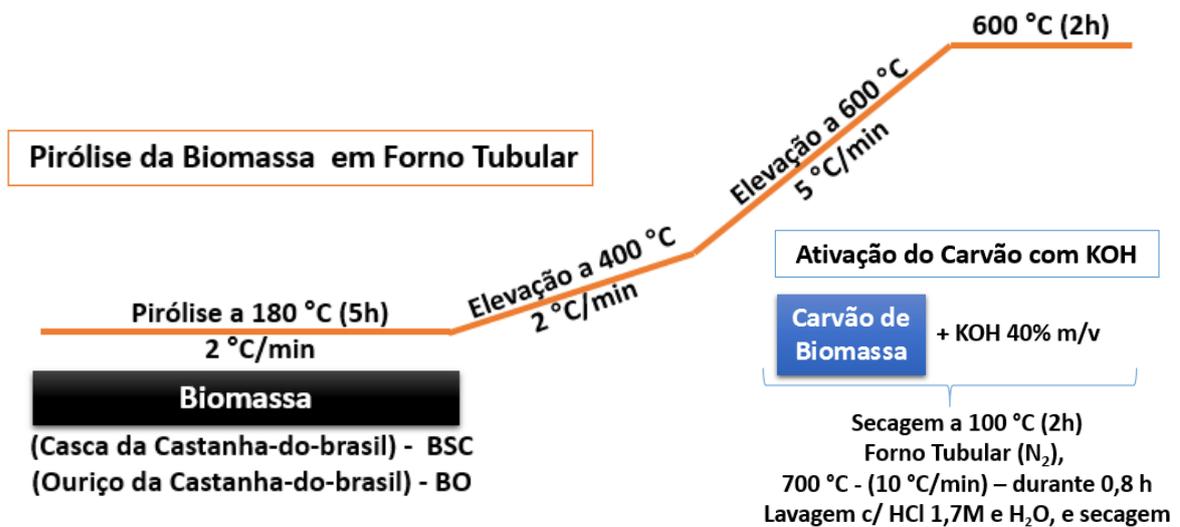


Figura 5. Síntese e ativação química do carvão ativo de biomassa.

3.3. Funcionalização dos materiais suportes

Na segunda etapa deste trabalho foi realizada a funcionalização do material do suporte (carbono Vulcan XC-72R e dos carvões ativados da série BSC), com o intuito de melhorar a ancoragem dos sais precursores em sua superfície. Adicionou-se aos materiais uma solução de ácido nítrico 3 M, sob aquecimento a 70° C por 4 horas. Os materiais foram filtrados, lavando-se a amostra várias vezes com água ultrapura, para remoção do excesso de ácido. Após o procedimento de funcionalização o carbono foi seco até peso constante.

3.4. Caracterização dos carvões de biomassa

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram medidas a -196 °C em um analisador volumétrico TriStar II 3020 fabricado pela Micromeritics, Inc. (Norcross, GA, EUA). As isotermas foram medidas em um intervalo de pressão relativa de 10^{-4} a 1. Todas as amostras foram tratadas a 200 °C por pelo menos 2h antes das medições de adsorção. A área superficial específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) através das isotermas

de adsorção de nitrogênio na faixa de pressão relativa de 0,05-0,15. O Volume total de poro (V_t) foi estimado a partir da quantidade adsorvida em $P/P_0 = 0,98$ (KRUK e JARONIEC 2001). As distribuições de tamanho de poros (PSD) para os carvões ativos estudados foram calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio utilizando o método DFT para geometria de poros do tipo fenda. Os carvões ativados foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.5. Síntese dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC (com carga de 30% metal/suporte), foram preparados por redução química dos metais precursores, pelo método de redução via álcool, com etilenoglicol (Figura 6). Neste método uma solução alcoólica (3:1) contendo os íons metálicos na presença do suporte de carbono ativado alternativo é mantida sob refluxo por 3h à 140°C. Após o sólido é filtrado, lavado com excesso de água e seco a 70°C por 3h. Neste método o álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas.

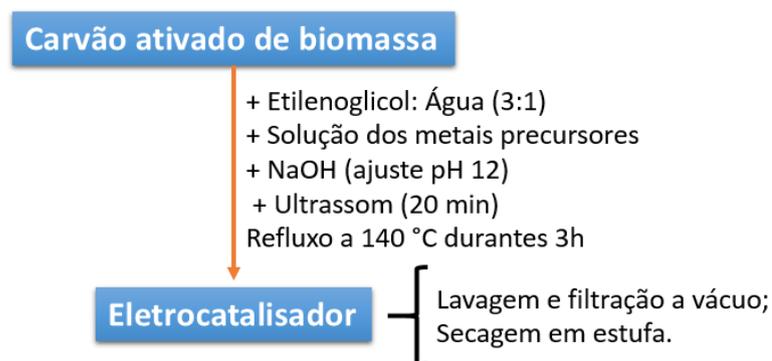


Figura 6. Síntese do eletrocatalisador por redução via álcool.

3.6. Caracterização Física dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores suportados foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX) e por difração de raios-X (DRX).

A espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Sua capacidade de caracterização é devida, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única permitindo que os raios-X, que são característicos da estrutura atômica de um elemento, sejam identificados individualmente. Para a determinação das relações atômicas dos catalisadores fez-se uso de um equipamento de fluorescência da Shimadzu, modelo EDX-700, série Rayny, equipado com uma fonte de ródio.

Para identificar as faces cristalográficas e estimar o tamanho médio dos cristalitos, os eletrocatalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios-X usando um Difratorômetro de Raios-X marca PANalytical, modelo X'Pert PRO utilizando Cu K α com um λ de 1,5406 Å, operando com uma corrente de saída de 30 mA e uma voltagem de 40 KV em temperatura ambiente. As regiões de 2θ entre 10° e 110° foram registradas com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A estimativa do tamanho do cristalito foi realizada tomando-se como base a equação de Scherrer (equação 1), utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura Cúbica de Face Centrada (*cfc*) da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ compreendido entre 60° e 75° não há contribuições de outras faces cristalográficas (RADMILOVIĆ *et al*, 1995).

Na equação 1, d , é o diâmetro médio dos cristais do plano de difração; K , é uma constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristalitos; admite-se que os cristais são esféricos e que $K=0,94$; λ , é o comprimento de onda da radiação, no caso do $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; θ , é o ângulo de difração para o ponto de altura máxima do pico analisado (220); e β é o parâmetro que depende da largura a meia altura de difração (FWHM).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Os parâmetros de rede de cada eletrocatalisador foram calculados a partir dos valores de λ e θ para o ponto de altura máxima do pico analisado (220), por meio da equação 2:

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

É importante ressaltar que essa técnica apresenta limitações quando empregada para caracterizar cristalitos, uma vez que apenas as faces cristalinas são registradas enquanto que as faces amorfas não são detectadas no difratograma. Outra observação importante a ser feita é quanto ao tamanho dos cristalitos. Cristalitos com diâmetro menor que 2 nm apresentam picos muito largos, tornando, portanto, difícil a identificação com boa precisão, da posição do máximo do pico. Assim, apenas cristalitos com diâmetro maior ou igual a 2 nm podem ter seus tamanhos estimados de maneira mais precisa por esta técnica.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais sintetizados foi analisada por MEV, utilizando-se um microscópio eletrônico Tescan, VEGA3, corrente do feixe de elétrons de 85-90 μA , voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de aproximadamente 5 mm. Uma quantidade do pó (carvão ou catalisador) foi depositada sobre um porta-amostra com o auxílio de fita adesiva de carbono. As amostras foram metalizadas com Au/Pd para permitir condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens (Metalizadora - QUORUM TECHNOLOGIES, SC7620).

3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) fornece informações sobre a morfologia da superfície dos catalisadores de PtSn, suportados em carbono e o diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partículas podem ser obtidos através desta técnica.

A técnica consiste basicamente de um feixe de elétrons que incide sobre lentes e posteriormente é focalizado sobre o material em estudo. Como o feixe atravessa o material e coleta seus elétrons, então através de outras lentes é possível projetar uma imagem da superfície de estudo em uma tela fluorescente.

Os experimentos de MET foram realizados em um microscópio da marca Philips modelo CM 200 de 200 kV. As amostras foram preparadas através de uma pequena massa do catalisador a qual foi solubilizada em etanol e posteriormente gotejada sobre uma grade de cobre de 3 mm e diâmetro de 300 mesh recoberta com grafite.

3.9. Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores suportados foram caracterizados eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica no eletrólito suporte (H_2SO_4), utilizando a técnica de camada ultrafina. A voltametria cíclica, uma técnica muito eficaz, determina a área ativa e atividades superficiais do eletrocatalisador. Nesta técnica as informações a respeito do eletrocatalisador são obtidas apenas em condições potenciodinâmicas, uma vez que o potenciostato aplica uma rampa de potencial a um eletrodo de trabalho no sentido catódico ou anódico, inverte o sentido da varredura a um determinado valor de potencial pré-estabelecido.

A técnica de camada ultrafina (Figura 7), consiste na deposição de uma suspensão do material sobre a superfície de um disco de carbono vítreo ($0,23 \text{ cm}^2$). Essa suspensão foi preparada pesando-se 10,0 mg de pó do catalisador em um becker, adicionando-se 2 mL de água ultra-pura, 1,0 mL de isopropanol e 50 μL de solução de Náfion[®], mantendo-se essa mistura sob ultrassom por 20 minutos. Retirou-se 60 μL da mistura e depositou-se sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho) deixou-se secar em estufa a 80°C por 20 minutos (QUADROS, 2014; BASTOS, 2015).

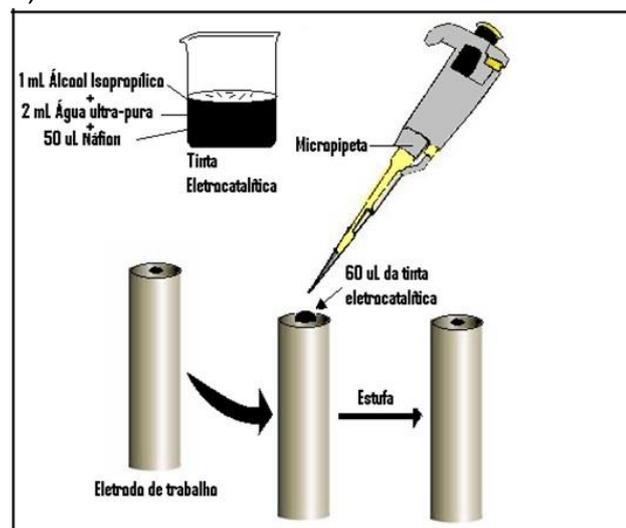


Figura 7. Método de preparação da camada ultrafina.

As medidas eletroquímicas foram realizadas nas condições ambiente em uma célula eletroquímica de vidro conectada em uma potenciostato/galvanostato (Autolab PGstat 302N), interligado a um computador, utilizando o software GPES 4.9. A célula eletroquímica apresenta cinco aberturas na parte superior, sendo três delas entradas para os eletrodos de trabalho, de referência (ERH) e do contra eletrodo (CE). As duas outras aberturas são usadas para o borbulhador de gás nitrogênio e para saída de gás oxigênio. O eletrodo de trabalho é um disco de carbono vítreo sobre o qual foi depositada a tinta catalítica. O eletrodo de referência é o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e uma placa de platina foi usada como contra-eletrodo. Antes de cada experimento eletroquímico a solução do eletrólito suporte (solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄), foi saturada com N_{2(g)}. Em todos os experimentos as curvas de voltametria cíclica foram registradas após 15 ciclos no intervalo de potencial de 0,05 V a 1,0 V vs. ERH com uma velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹ (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2006). Os demais parâmetros encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros utilizados para a obtenção dos voltamogramas.

Parâmetros	Valores Numéricos
Potencial Inicial	0,05 V
Potencial final	1,0 V
Velocidade de Varredura	20 mV s ⁻¹
Tempo de deaeração	15 minutos
Ciclos	15 ciclos
Tempo de Equilíbrio	10 Segundos

3.10. Normalização da Área dos Eletrodos

O método de normalização da área dos eletrodos utiliza a molécula de monóxido de carbono (CO) para determinar a área superficial ativa do eletrodo. A molécula de monóxido de carbono ocupa, a princípio, os sítios ativos disponíveis para a reação electrocatalítica. Esta metodologia é utilizada para se comparar a atividade electrocatalítica dos diferentes eletrodos, levando-se em consideração o número de sítios ativos superficiais (área real ou área efetiva do eletrodo) que é obtido fazendo-se a normalização das correntes electroquímicas.

Os valores de carga do monóxido de carbono ($Q_{\text{oxi-CO}}$) foram utilizados como fatores de normalização para as correntes, tanto na voltametria cíclica como na cronoamperometria do etanol, Figura 8.

A área superficial electroquímica (ASE) foi calculada de acordo com a equação abaixo (PRABHURAM *et al.*, 2007).

$$ASE = \frac{\text{Carga de oxidação de CO} (\mu\text{C})}{420 \mu\text{C}/\text{Cm}^2} \quad (\text{Equação 3})$$

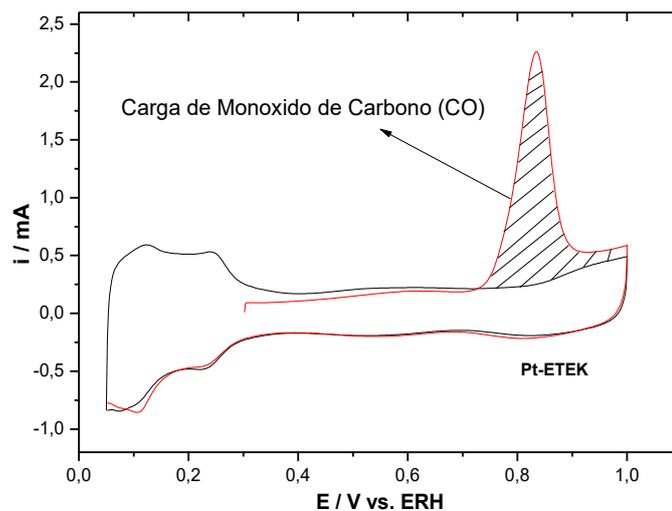


Figura 8. Voltametria cíclica do eletrodo de Pt/ETEK em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} ; a área hachurada representa o pico de oxidação de CO para o cálculo da área real do eletrodo de Pt.

O monóxido de carbono (CO) foi produzido no Laboratório de Eletroquímica e Célula a Combustível (LeCaC) (Figura 9), através das soluções de ácido fórmico e ácido sulfúrico, ou seja, adicionando-se 20 mL de ácido fórmico em um tubo de ensaio e em seguida 10 mL de ácido sulfúrico concentrado em outro tubo de ensaio, pois a proporção utilizada de ácido fórmico/ácido sulfúrico é de (2/1, v/v). O ácido sulfúrico é adicionado sobre o ácido fórmico para gerar o gás monóxido de carbono e o vapor de ácido fórmico que são liberados e passam por uma solução de NaOH 3 mol L⁻¹ para que ocorra a neutralização do vapor de ácido e desta forma impedir que ele contamine a solução da célula eletroquímica. O monóxido de carbono é borbulhado na superfície do eletrodo de trabalho e em seguida mensurado a medida voltametria cíclica (QUADROS, 2014; BASTOS, 2015).

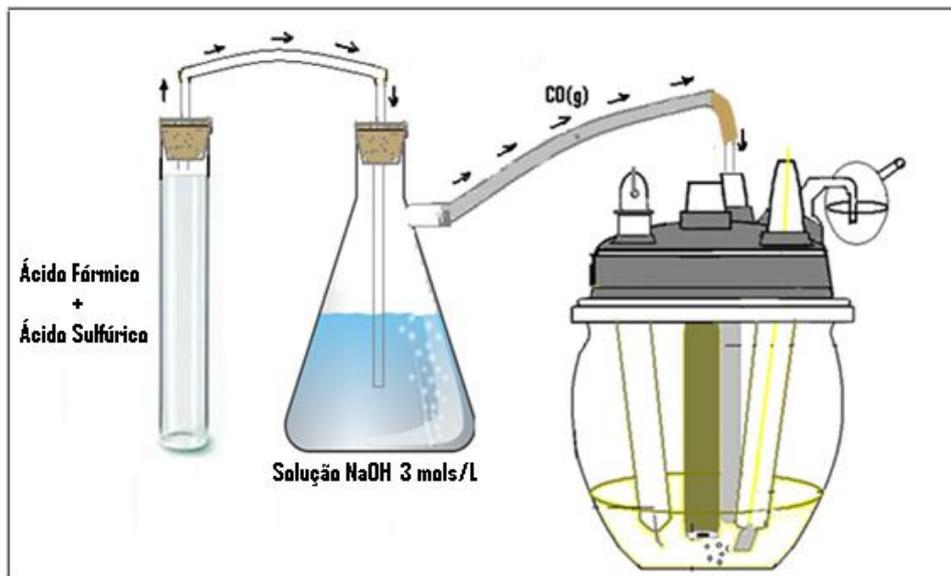


Figura 9. Desenho do sistema utilizado para a produção de monóxido de carbono (CO) para a normalização das correntes dos eletrodos (QUADROS, 2014).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização física dos carvões ativados de biomassa e dos eletrocatalisadores de Pt e Pt_xSn_y preparados, sendo estes subdivididos em caracterização física e caracterização eletroquímica para uma melhor compreensão.

4.1. Caracterização eletroquímica dos suportes

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos com Vulcan XC-72R, nanotubos e dos carvões ativados de biomassa como suporte alternativo para uso em eletrocatalisadores sem tratamento, dispostos na Figura 10, são caracterizados por uma ampla faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, indicando que as correntes são puramente capacitivas. Este comportamento ocorre por que o Vulcan XC-72R possui uma estrutura altamente cristalina composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando transferência de cargas (YE *et al.*, 2005), ainda fica evidenciado a maior capacidade elétrica dos materiais sintetizadas frente aos suportes comerciais Vulcan XC-72R e nanotubos.

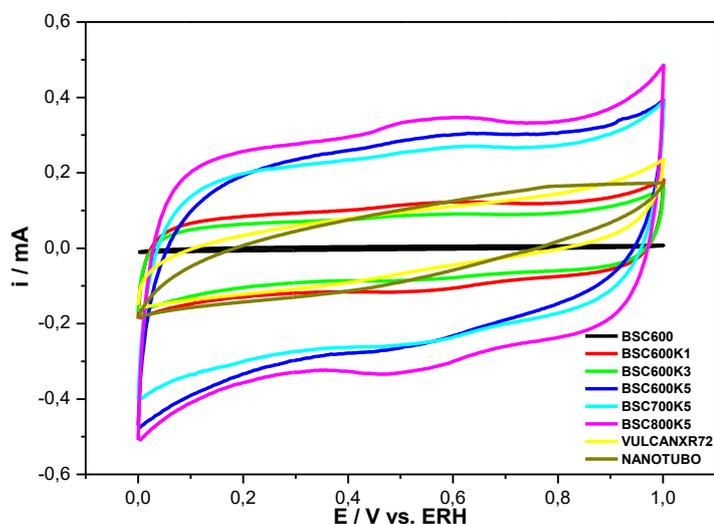


Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos suportes Vulcan XC-72R, nanotubos e da série BSC, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $V=20 \text{ mV s}^{-1}$.

ELMOUWAHIDI *et al.*, (2012), em seu trabalho com carvões ativados, relata o mesmo perfil em voltametria cíclica, de forma simétrica e quase retangular típico de Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada Elétrica (*Electrochemical double-layer capacitors – EDLCs*) ideais, com muito pequenas bossas atribuídas a reações redox pseudofaradáicas, relacionados com grupos funcionais de superfície dos materiais. Relata ainda que os valores de capacitância, estão relacionados diretamente com a maior microporosidade e área de superfície, confirmado pelo nosso estudo, conforme apresentado Tabela 5.

Os voltamogramas cíclicos (Figura 10), mostram que a capacitância aumenta com o aumento do potencial, o que indica um processo de carregamento lento devido à resistência dos poros (WANG *et al.*, 2015).

WANG *et al.*, (2015), em seu trabalho propõe que essa resposta eletroquímica se deve a dois fatores: em primeiro lugar, a elevada área superficial específica, associada com uma extensa microporosidade é favorável para melhorar a área de contato de interface de eletrodo/eletrólito; e em segundo lugar, a microestrutura ordenada pode facilitar a penetração de íons de eletrólise, o que resulta em uma excelente estabilidade de ciclagem e boa taxa de capacidade elétrica. Ou seja, uma elevada área superficial específica e microporosidade favorável, juntamente com microestrutura bem organizada e diversos grupos funcionais de superfície associados, resultam em um excelente desempenho eletroquímico - boa condutividade elétrica.

Com base nos resultados descritos, verifica-se uma boa resposta eletroquímica dos carvões ativados à base da casca da Castanha-do-brasil.

4.2. Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K

Após a preparação dos carvões ativados foram determinados os parâmetros texturais a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K. Na Figura 11, são apresentadas as isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ nos diferentes carvões ativados (A), em que se representa o volume adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa (P/P_0) e as curvas de distribuição de tamanho de poros (B),

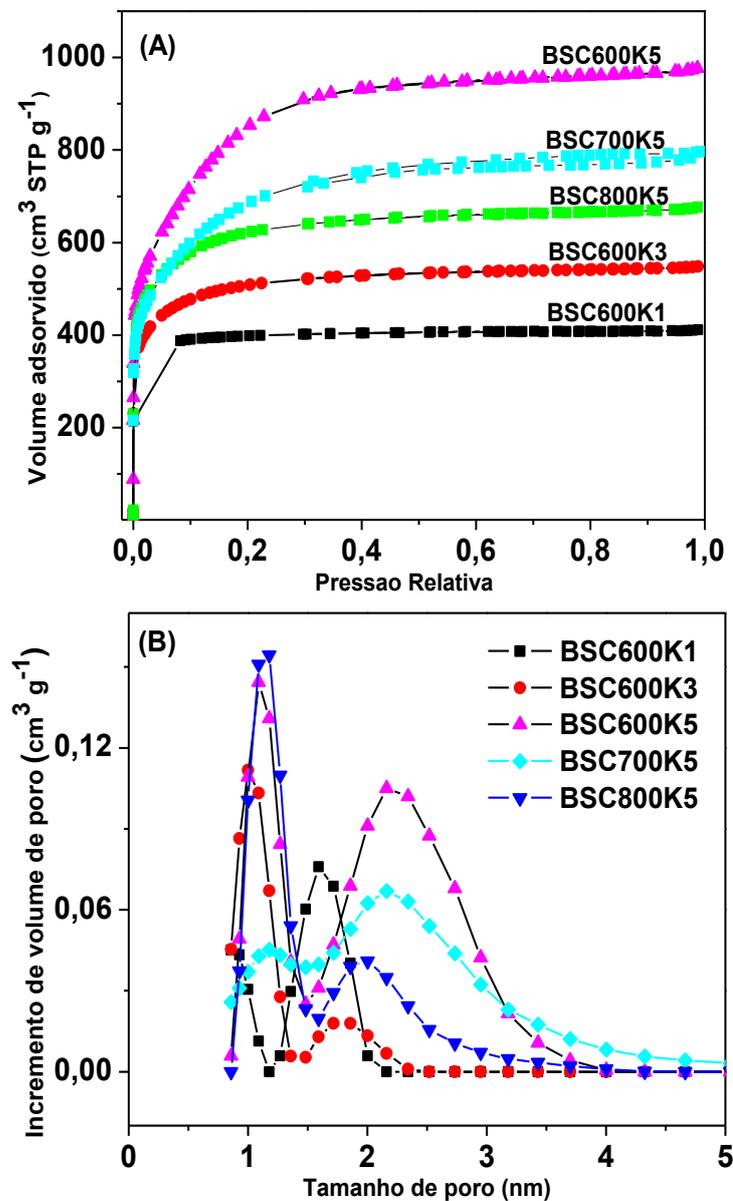


Figura 11. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) e a distribuição de tamanho dos poros (B) pelo método DFT para a série BSC.

Da análise da Figura 11, constata-se que as isotermas podem ser classificadas como tipo I, características de carvões predominantemente microporosos. O volume de microporos pode ser relacionado com a altura do patamar, pois esse está interligado com o preenchimento completo dos microporos (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001). Este efeito é característico para materiais altamente microporosos (WEBLEY e SUN, 2010).

Tabela 5. Parâmetros estruturais para os carvões estudados.

Carvão Ativo	S_{BET} (m² g⁻¹)	V_t (cm³ g⁻¹)	V_{mi} (cm³ g⁻¹)	V_{me} (cm³ g⁻¹)	Dp ou L₀ (nm)	Ce (F g⁻¹)
BSC600K1	1394	0,63	0,61	0,02	1,81	550
BSC600K3	1851	0,85	0,75	0,10	1,84	325
BSC600K5	3154	1,51	1,26	0,25	1,92	299
BSC700K5	2533	1,23	0,99	0,24	1,94	256
BSC800K5	2271	1,04	0,92	0,12	1,83	182
Vulcan	216	0,44	-	-	8,20	-

S_{BET} – Área de superfície BET; V_t – volume total de poros 0,98 P/P₀; V_{mi} – volume de microporos determinado a partir de método DFT; V_{me} = (V_t – V_{mi}), volume de mesoporos; Dp – diâmetro de poros; Ce – Capacidade Elétrica.

A Tabela 5 vem confirmar os dados das isotermas, onde observa-se que os carvões BSC600K3 e BSC600K5 apresentaram as mais altas áreas superficiais específicas, sendo que a maior contribuição para isso deve-se ao volume de microporos dessas amostras, apresentando uma área superficial maior do que o carvão comercial Vulcan (DA SILVA *et al.*, 2014).

Os carvões ativados de biomassa desenvolveram uma textura microporosa (dp < 2 nm), enquanto o carvão Vulcan possui textura mesoporosa (2 nm < dp < 50 nm). A elevada área superficial do carvão de biomassa pode contribuir para deposição de partículas mais dispersa dos metais, e conseqüentemente a obtenção de partícula de menor tamanho. Contudo, a diminuição do tamanho de poros pode prejudicar o acesso das espécies em determinadas áreas da superfície do suporte dificultando a redução do catalisador em algumas regiões (WU *et al.*, 2013).

4.3. Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 12, observa-se que os difratogramas de raios-X dos carvões ativados sintetizados a partir da casca da Castanha-do-brasil, apresentam-se semelhantes, com picos de difração em 26° , 44° e 80° , que podem ser atribuídas às estruturas hexagonais de grafite, isto é, (002), (101) e (110) planos (CHETTY, 2009). Os picos de difração são largos e de baixa intensidade, indicando que grafite com estrutura amorfa foi formado depois da pirolise (ZHANG *et al.*, 2004).

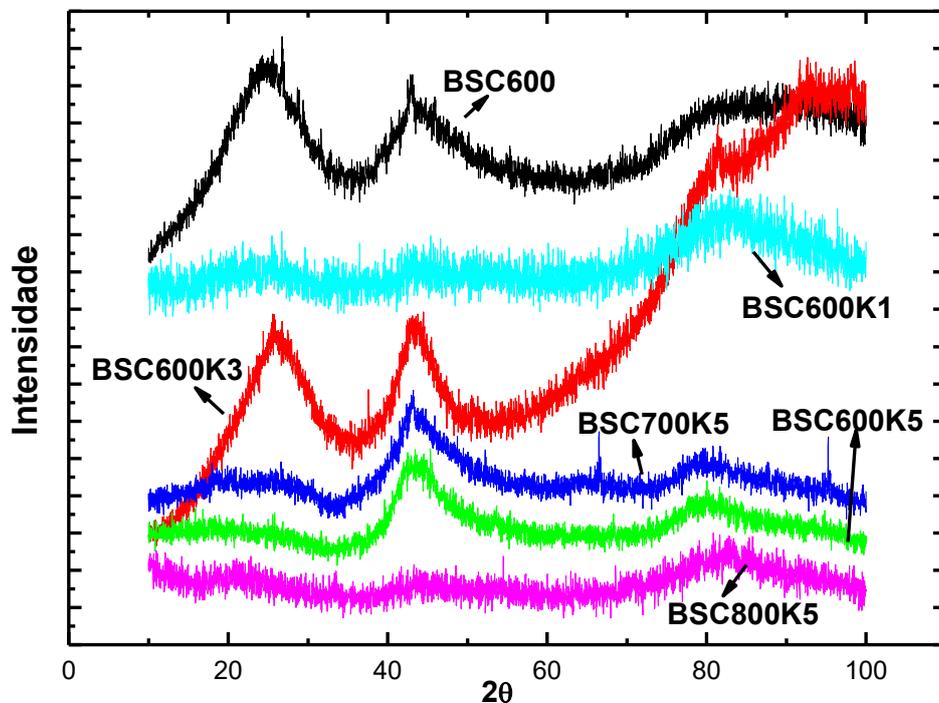


Figura 12. Difratogramas de Raios-X dos materiais suporte BSC puros sem funcionalização.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi uma técnica empregada para observar a morfologia dos materiais sintetizados. A Figura 13 mostra a superfície de cada carvão de biomassa antes do processo de ativação (BSC600), e após a ativação química (BSC600K1 a BSC800K5).

As micrografias permitem observar diferentes morfologias superficiais sem poros (BSC600), e após o tratamento de ativação química fica evidenciado pelas micrografias a formação destes poros (BSC600K1 a BSC800K5), onde é observada uma porosidade não tão regular e a superfície apresenta regiões com formatos de crateras/fendas nos carvões sintetizados.

Essas fendas não são observadas na micrografia do carvão sem ativação química (BSC600), mostrando que o processo de pirólise/ativação está diretamente relacionado com as características do carvão produzido.

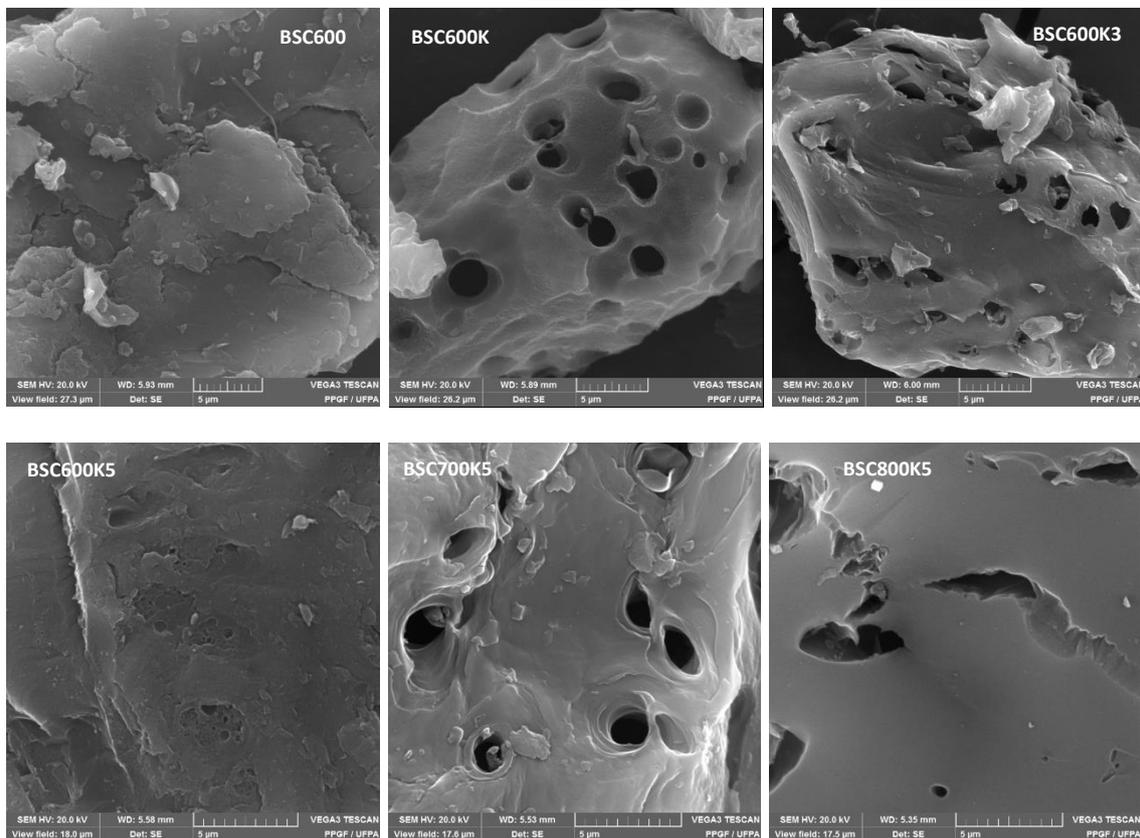


Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de biomassa, série BSC.

Observa-se ainda que fixando a temperatura de pirólise e alterando a ativação química utilizando o hidróxido de potássio (BSC600K1, BSC600K3 e BSC600K5), este parece ser o único fator que altera a morfologia do material com aparecimento de uma estrutura porosa conforme constatado nas micrografias e confirmadas pelo aumento

significativo da área superficial BET (SOUZA, 2014), sendo que a estrutura microporosa não é obtida com a resolução máxima do equipamento.

Já o aumento na temperatura de pirólise (BSC600K5, BSC700K5 e BSC800K5) mantendo-se constante a ativação química, resultou numa diminuição na área superficial BET, o que deve estar relacionado com a diminuição do volume de microporos na superfície do material (SOUZA, 2014). Esses resultados corroboram os dados de análise de área superficial específica e distribuição de poros mostrados na Tabela 5.

4.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As Tabelas 6, 7 e 8, apresentam os resultados das análises de EDX para os eletrocatalisadores suportados nos materiais de biomassa da série BSC, BO e BSC funcionalizados com HNO_3 , respectivamente, preparados pelo método de redução por etilenoglicol.

Tabela 6. Razão atômica nominal desejada e razão atômica por EDX dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ obtidos pelo método de redução por etilenoglicol (álcool).

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal desejada	Razão atômica EDX
Pt/ BSC600K1	Pt/ BSC600K1	Pt/ BSC600K1
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BSC600K1}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BSC600K1}$	$\text{Pt}_{79}\text{Sn}_{21}/ \text{BSC600K1}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BSC600K3}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BSC600K3}$	$\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/ \text{BSC600K3}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BSC600K5}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BSC600K5}$	$\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/ \text{BSC600K5}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BSC700K5}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BSC700K5}$	$\text{Pt}_{73}\text{Sn}_{27}/ \text{BSC700K5}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BSC800K5}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BSC800K5}$	$\text{Pt}_{86}\text{Sn}_{14}/ \text{BSC800K5}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BSC800K5R}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BSC800K5R}$	$\text{Pt}_{73}\text{Sn}_{27}/ \text{BSC800K5R}$

Tabela 7. Razão atômica nominal desejada e razão atômica por EDX dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BO}$ obtidos pelo método de redução por etilenoglicol (álcool).

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal desejada	Razão atômica EDX
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BO600K1}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BO600K1}$	$\text{Pt}_{71}\text{Sn}_{29}/ \text{BO600K1}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BO600K3}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BO600K3}$	$\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/ \text{BO600K3}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BO600K5}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BO600K5}$	$\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/ \text{BO600K5}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BO700K5}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BO700K5}$	$\text{Pt}_{77}\text{Sn}_{23}/ \text{BO700K5}$
$\text{Pt}_x\text{Sn}_y/ \text{BO800K5}$	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/ \text{BO800K5}$	$\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/ \text{BO800K5}$

Tabela 8. Razão atômica nominal desejada e razão atômica por EDX dos eletrocatalisadores Pt_xSn_y /BSC funcionalizados com HNO_3 , obtidos pelo método de redução por etilenoglicol (álcool).

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal desejada	Razão atômica EDX
Pt_xSn_y/ BSC600K1F	$Pt_{70}Sn_{30}$ / BSC600K1F	$Pt_{57}Sn_{43}$ / BSC600K1F
Pt_xSn_y/ BSC600K3F	$Pt_{70}Sn_{30}$ / BSC600K3F	$Pt_{58}Sn_{42}$ / BSC600K3F
Pt_xSn_y/ BSC600K5F	$Pt_{70}Sn_{30}$ / BSC600K5F	$Pt_{70}Sn_{30}$ / BSC600K5F
Pt_xSn_y/ BSC700K5F	$Pt_{70}Sn_{30}$ / BSC700K5F	$Pt_{79}Sn_{21}$ / BSC700K5F
Pt_xSn_y/ BSC800K5F	$Pt_{70}Sn_{30}$ / BSC800K5F	$Pt_{59}Sn_{41}$ / BSC800K5F
Pt_xSn_y/ XC72RF	$Pt_{70}Sn_{30}$ / XC72RF	$Pt_{68}Sn_{32}$ / XC72RF

Observa-se que as composições atômicas por EDX da maioria do eletrocatalisadores sintetizados pelo método estudado neste trabalho foram próximas das composições atômicas nominais desejadas. Os resultados inferem que as amostras da série BO possuem uma distribuição mais homogênea dos metais, com uma variação de 1,4% a 10% nas suas composições. Entretanto, para os eletrocatalisadores da série BSC, se observa que estes variaram de 4,3% a 22,8%, e que também houve uma maior variação para os materiais BSC funcionalizados com HNO_3 .

As análises de EDX avaliam a composição da massa (*bulk*) da amostra e que esta não é necessariamente a mesma da superfície onde ocorrem as reações a serem estudadas.

Os valores médios das composições atômicas determinados experimentalmente por EDX mostraram-se coerentes com os valores das composições nominais, mas como pode ser verificado há desvios nos valores, o que se deve aos prováveis problemas:

(1) pode ser um indicativo de que o método de síntese não foi tão efetivo e que deve sofrer aprimoramentos para minimizar erros nas composições desejadas;

(2) o EDX é uma técnica semi-quantitativa e o erro se intensifica quando se emprega amostras na forma de pó.

4.6. Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 14-16 apresentam os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores suportados, com composições apresentadas nas Tabela 6 a 8. Observa-se em todos os casos os picos em 2θ próximos a 40° , 47° , 68° , 81° e 86° correspondentes, respectivamente, às reflexões dos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), característicos da estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) da platina pura.

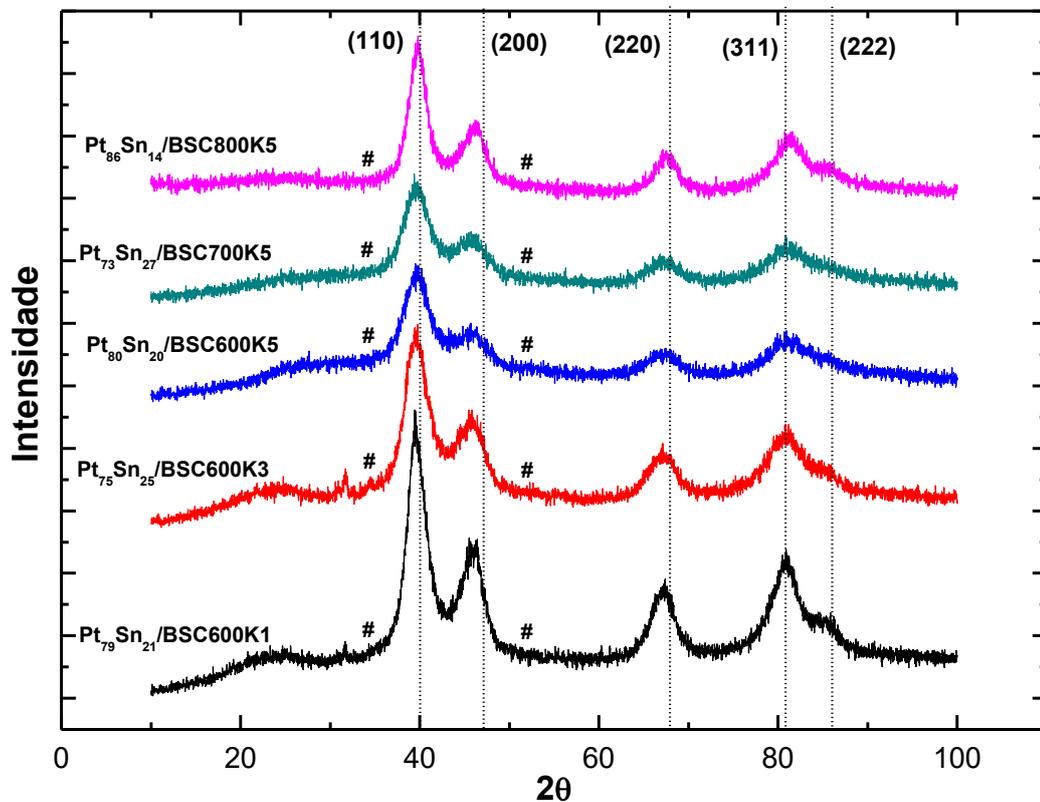


Figura 14. Difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores da série de material suporte BSC.

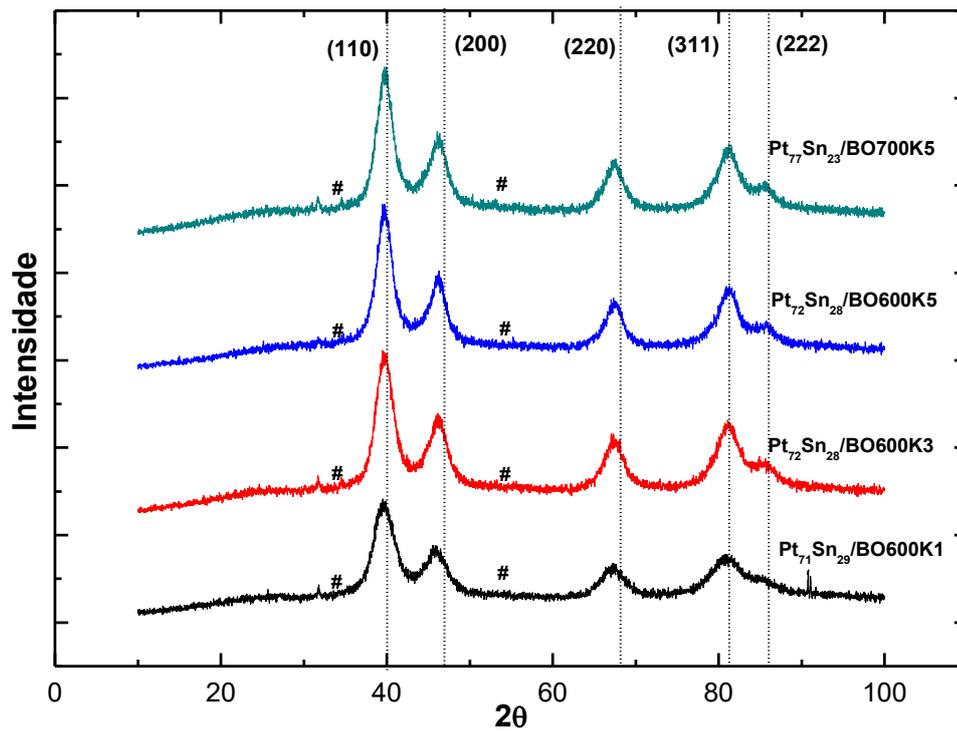


Figura 15. Difratoformas de Raios-X dos eletrocatalisadores da série de material suporte BO.

A Figura 16, remete os difratogramas relativo aos eletrocatalisadores suportados em carvão de biomassa da série BSC funcionalizados.

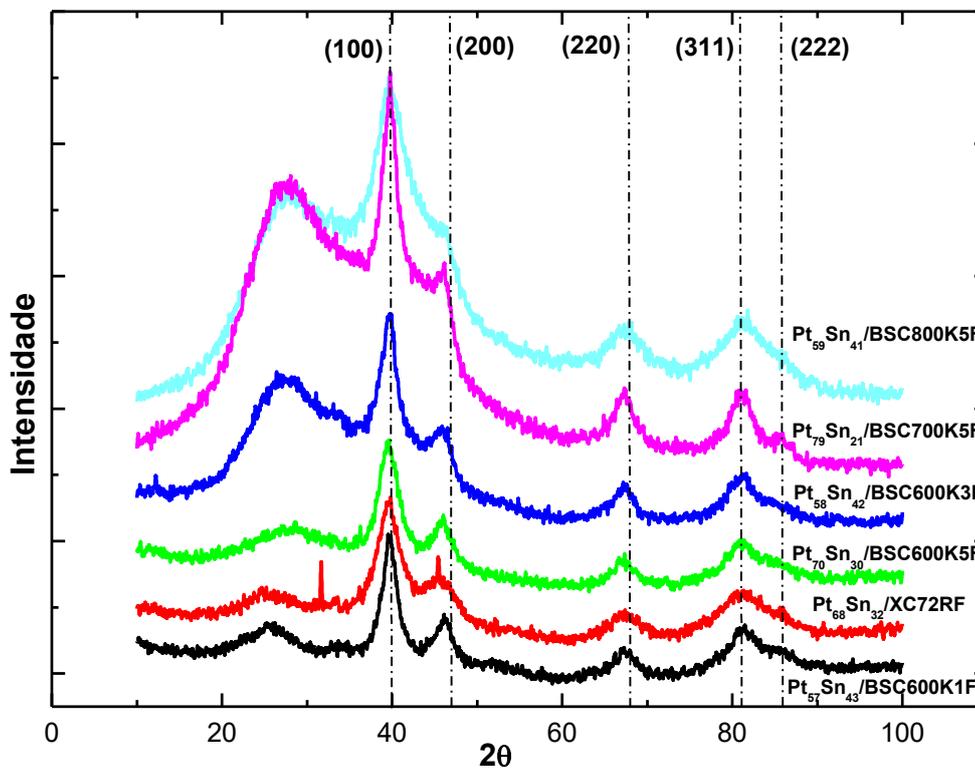


Figura 16. Difratoformas de Raios-X dos eletrocatalisadores da série de material suporte BSC funcionalizados.

Nos difratogramas (Figuras 14 a 16), não se observa nenhum pico com grande intensidade relativo a presença do SnO₂ (cassiterita) nos ângulos $2\theta = 34^\circ$ e 52° (ZHANG, 2004); há, entretanto, um pico de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 32,5^\circ$, que pode ser atribuído a traços de SnO₂ para os eletrocatalisadores da série Pt_xSn_y/BSC; Pt_xSn_y/BO e Pt_xSn_y/BSC funcionalizados.

O estanho (Sn) pode estar na forma de seus óxidos não amorfos, muito embora não se possa descartar completamente a presença destes óxidos, uma vez que eles podem estar presentes no estado amorfo ou em quantidades muito pequenas, não detectadas por análises de DRX.

Observa-se que os picos de difração dos eletrocatalisadores, encontram-se ligeiramente deslocados para valores de 2θ menores, provavelmente devido à inserção de átomos de Sn na estrutura *cfc* da platina aumentando o grau de liga deste material (COMALTI, 2007; QUADROS, 2014; SILVA, 2016).

Para todas as séries de eletrocatalisadores o pico (220) da estrutura cúbica de face centrada (*cfc*) da platina foi escolhido para os cálculos do tamanho do cristalito e parâmetro de rede, devido à menor influência sofrida por este em relação ao suporte de carbono. Por outro lado, pode-se argumentar que o plano (220) não seria o mais adequado para a determinação, visto que não é o mais intenso. Mesmo assim, tendo em vista as considerações aqui expostas, foram utilizados para a determinação do tamanho médio do cristalito, os planos (220) aplicados à equação de Scherrer, para se conhecer a ordem de grandeza do tamanho médio dos cristalitos.

O tamanho médio dos cristalitos de cada um dos sistemas estudados, Pt_xSn_y/BSC, Pt_xSn_y/BO e Pt_xSn_y/BSC funcionalizados, foram determinados por DRX empregando a equação de Scherrer, considerando-se que os cristalitos são esféricos (SALGADO e GONZALEZ, 2003).

Os valores do tamanho médio dos cristalitos e do parâmetro de rede estão dispostos na Tabela 9. De um modo geral, do conjunto de eletrocatalisadores sintetizados, apresentaram um tamanho médio de cristalito de 2,0 à 5,4 nm para a série de carvão ativado BSC; de 2,9 à 4,0 nm para a série de carvão ativado BO; e de 2,5 a 3,6 nm para os sintetizados com material BSC funcionalizados, obtidos pelo o método de redução com etilenoglicol. Em todos os casos, a presença de picos largos indica que os materiais são nanoestruturados com pequenos tamanhos de cristalito.

Tabela 9. Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores sintetizados com etilenoglicol (EG).

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Tamanho médio de cristalito (nm)</i>	<i>Parâmetro de rede (Å)</i>
Casca da Castanha-do-pará		
Pt/BSC600K1	5,7	3,9152
Pt ₇₉ Sn ₂₁ / BSC600K1	3,2	3,9431
Pt ₇₅ Sn ₂₅ / BSC600K3	2,7	3,9485
Pt ₈₀ Sn ₂₀ / BSC600K5	2,0	3,9440
Pt ₇₃ Sn ₂₇ / BSC700K5	2,8	3,9272
Pt ₈₆ Sn ₁₄ / BSC800K5	3,7	3,9091
Pt ₇₃ Sn ₂₇ / BSC800K5R	2,0	3,9340
Ouriço da Castanha-do-pará		
Pt/ BO600K1	5,7	3,9092
Pt ₇₁ Sn ₂₉ / BO600K1	2,9	3,9335
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO600K3	3,4	3,9303
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO600K5	4,0	3,9286
Pt ₇₇ Sn ₂₃ / BO700K5	3,5	3,9265
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO800K5	3,7	3,9422
Casca da Castanha-do-pará (Funcionalizados)		
Pt ₅₇ Sn ₄₃ / BSC600K1F	3,6	3,9304
Pt ₅₈ Sn ₄₂ / BSC600K3F	3,6	3,9340
Pt ₇₀ Sn ₃₀ / BSC600K5F	2,8	3,9390
Pt ₇₉ Sn ₂₁ / BSC700K5F	3,2	3,9385
Pt ₅₉ Sn ₄₁ / BSC800K5F	2,5	3,9340
Pt ₆₈ Sn ₃₂ / XC72RF	2,8	3,9308

O cálculo do parâmetro de rede para os catalisadores Pt_xSn_y/BSC , BO , e BSC funcionalizados foram calculados a partir do pico associado ao plano (220) exposto na Tabela 9; observa-se um aumento no valor do parâmetro de rede do catalisador com a adição de Sn, o que sugere, que a inserção do Sn é capaz de modificar o plano de reflexão da Pt, indicando provável formação de ligas. Neste mesmo sentido, autores como COMALTI, (2007); ALMEIDA *et al.* (2012) e STEVANOVIC *et al.* (2012), trabalhando com catalisadores contendo Sn, também encontraram variações.

O valor obtido para o parâmetro de rede dos eletrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC , Pt_xSn_y/BO e Pt_xSn_y/BSC funcionalizados são maiores que o valor obtido para o eletrocatalisador preparado apenas com platina ($Pt/BSC600K1$), sugerindo uma contração da rede da liga PtSn.

Estudos evidenciam que uma dilatação do retículo cristalino pode facilitar a quebra da ligação C-C e contribuir para a oxidação do etanol, melhorando a atividade catalítica em relação à platina pura (ANTOLINI; GONZALEZ, 2011; OLIVEIRA NETO *et al.*, 2006).

Além disso, o estanho, por ser um elemento menos eletronegativo que a platina, quando ligado à mesma, pode transferir sua carga eletrônica, promovendo um enfraquecimento da ligação da platina com átomos de carbono, ocasionado uma possível redução no envenenamento causado por espécies intermediárias adsorvidas na superfície do catalisador (NACAWAGA, 2012; KIM *et al.*, 2008).

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas para os eletrocatalisadores de PtSn suportados em carvão ativado de biomassa, mostram a provável distribuição de partículas sobre o substrato de carbono de forma homogênea. A Figura 17, mostra a superfície de cada catalisador sintetizado da série BSC.

As análises descrevem os componentes de cada eletrocatalisador, bem como os aglomerados existentes. Os pontos claros presentes nas imagens podem indicar a presença de metais ou de óxidos formados na superfície, já a parte mais escura é característica do suporte de carbono. Podemos observar através desta técnica boa dispersão, distribuição e pequenos aglomerados dos prováveis óxidos formados em cada catalisador.

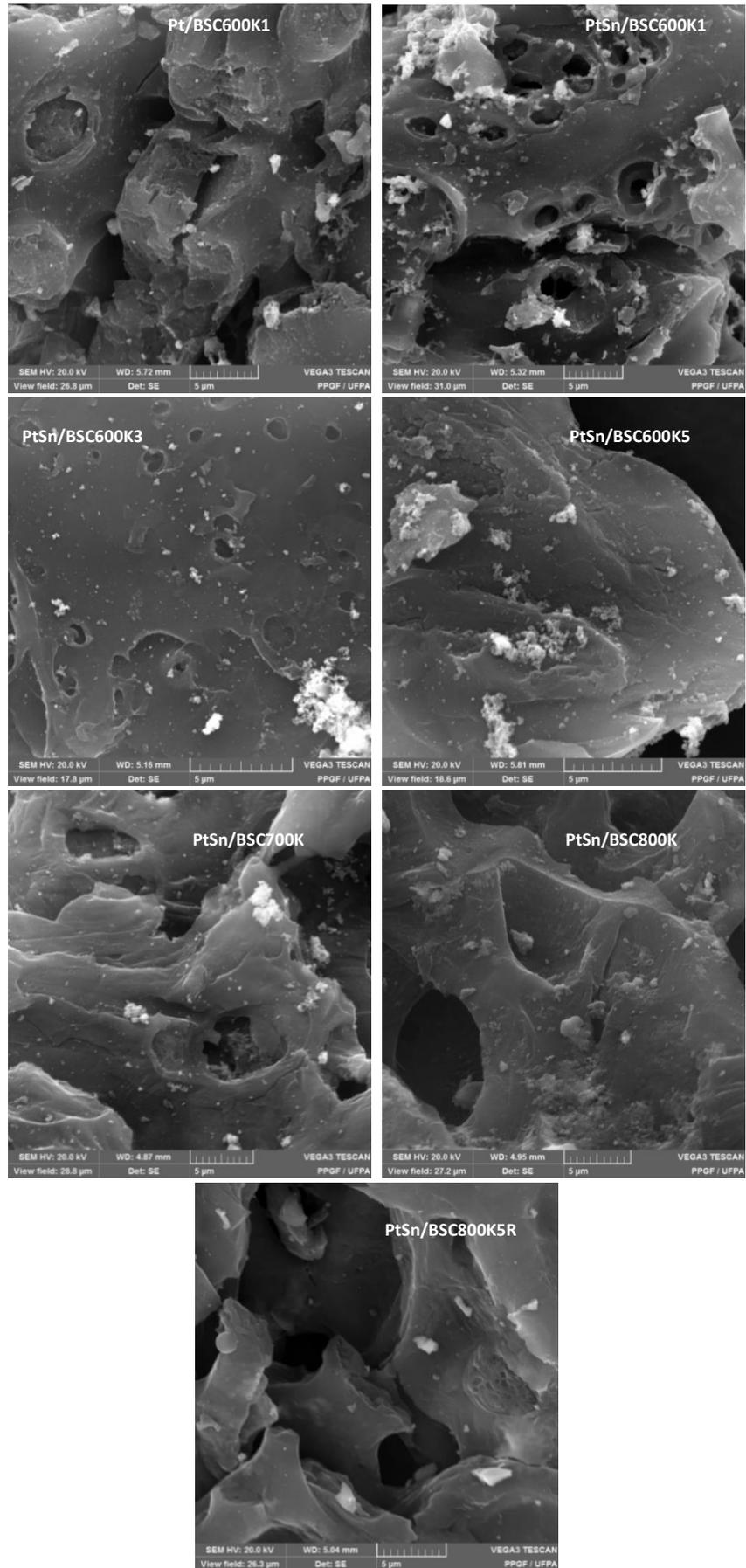


Figura 17. MEV para os eletrocatalisadores da série BSC.

4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Com o intuito de verificar a morfologia e os tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores sintetizados, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão.

As Figuras 18 e 19, apresentam as micrografias dos eletrocatalisadores Pt/BSC600K1 e Pt₇₉Sn₂₁/BSC600K1, e seus respectivos histogramas. As imagens foram feitas em diferentes regiões das amostras e apresentaram dispersões uniformes das partículas metálicas aparentemente esféricas na superfície do carvão ativado de biomassa da casca da Castanha-do-brasil.

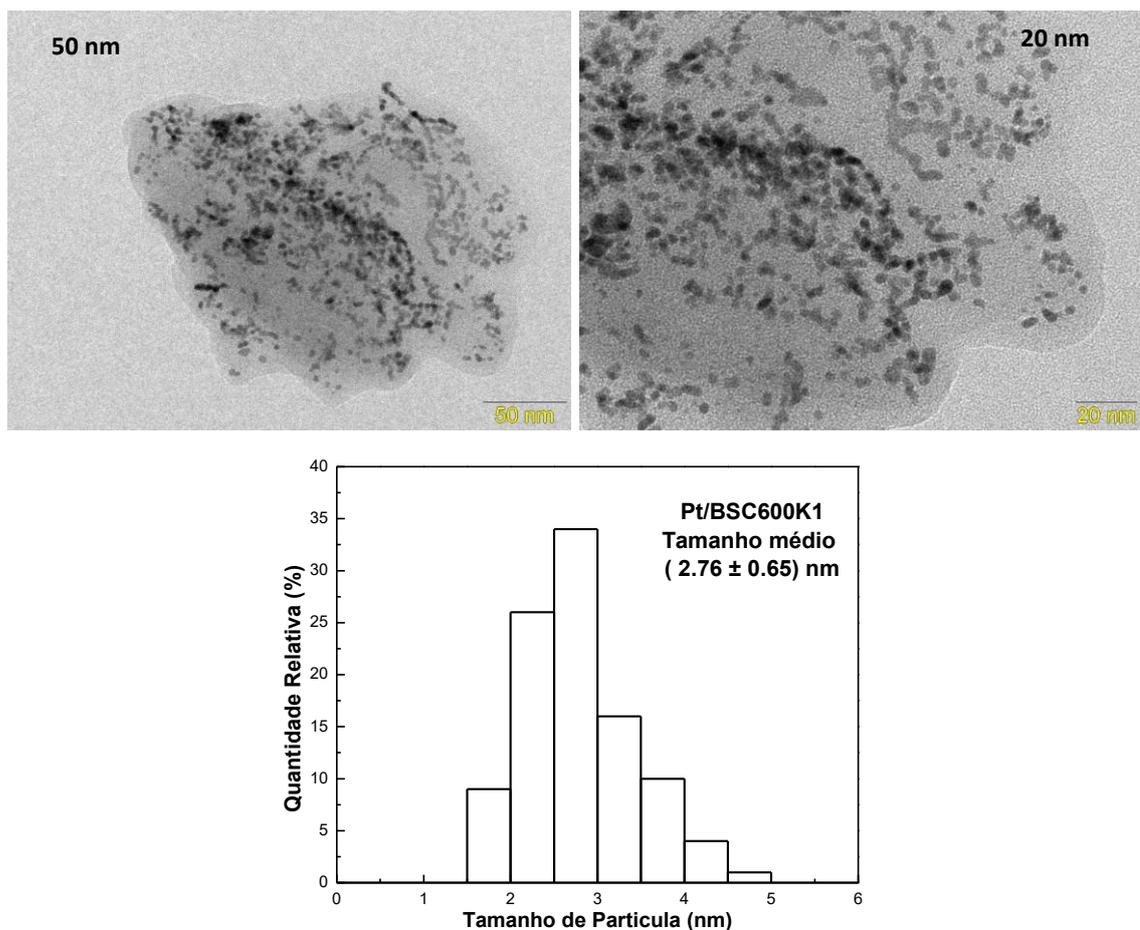


Figura 18. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisador Pt/BSC600K1 e histograma.

Com o auxílio do histograma, pode-se observar que o eletrocatalisador Pt/BSC600K1 possui diâmetro médio inferior a 3,0 nm; e de 5,7 nm obtido pela técnica de difração de raio-x (DRX). A distribuição de partículas para este eletrocatalisador Pt/BSC600K1 (Figura 18), apresenta-se relativamente estreita e com boa homogeneidade.

Os carvões ativados de biomassa apresentam poros estreitos ($D_p < 2\text{nm}$), possuindo uma área microporosa, enquanto a área do suporte Vulcan é mesoporosa. Deste modo, no caso do carvão ativado de biomassa, uma grande parte da sua área de superfície não seria acessível para os reagentes durante a síntese dos catalisadores, especialmente para espécies grandes, como PtCl_6^{2-} (PHILIPPE SERP, 2015), o que ocasionaria uma maior formação de aglomerados de nanopartículas sobre o suporte, mas fica evidenciado através da imagem de MET, que não houve formação de aglomerados de nanopartículas sobre o suporte. Este fato que pode estar relacionado a elevada área superficial e a heterogeneidade do suporte, que podem ter influenciado na dispersão e aglomeração do catalisador.

Já os eletrocatalisadores binários a base de PtSn, estes apresentaram tamanhos de cristalito similares entre si e não foi observado uma diferença significativa. De modo geral, quando o co-catalisador de Sn é adicionado a Pt ocorre uma diminuição do tamanho de cristalito independente do suporte utilizado (QUADROS, 2014; BASTOS, 2015).

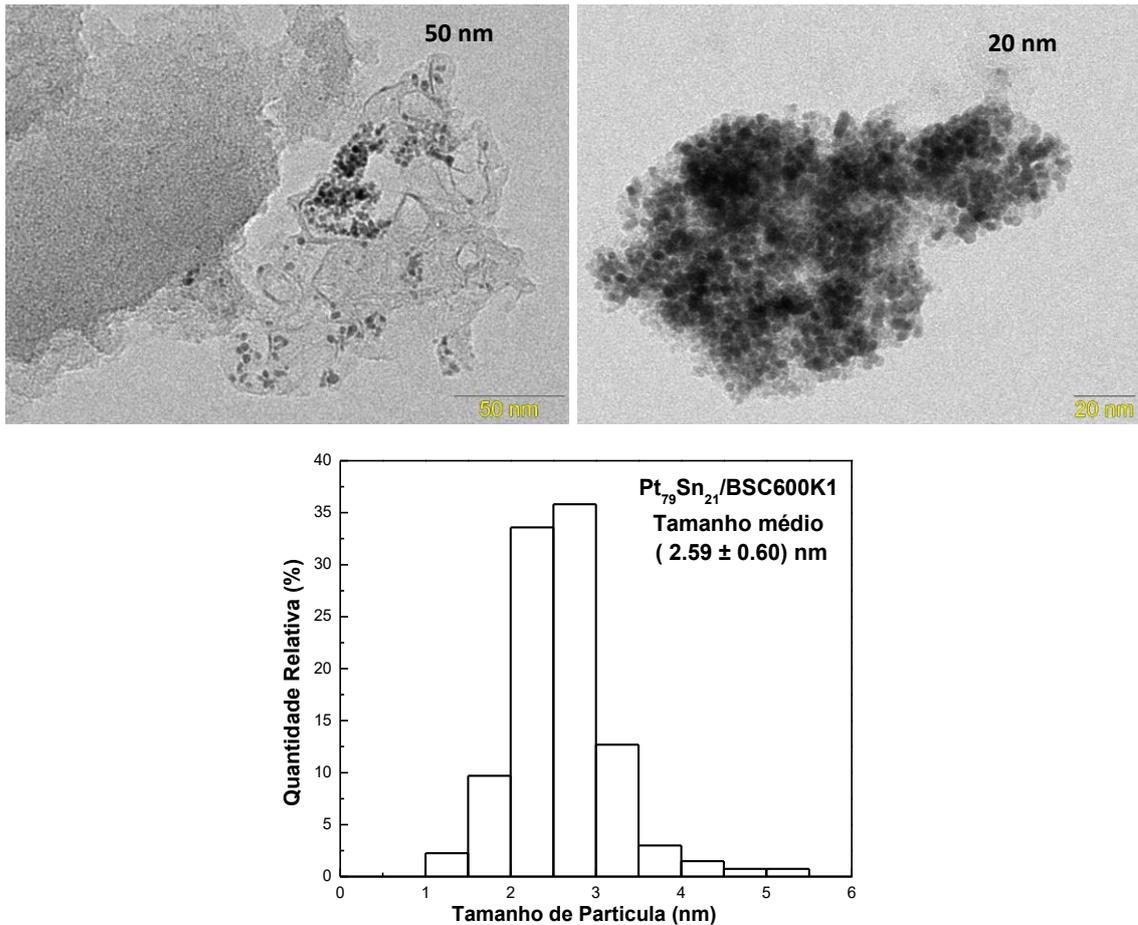


Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisador Pt₇₉Sn₂₁/BSC600K1 e Histograma.

Ao avaliarmos o eletrocatalisador Pt₇₉Sn₂₁/BSC600K1 (Figura 19), observa-se que este também se apresenta com partículas distribuídas, com formação de alguns aglomerados sobre a superfície do suporte, os quais são visíveis nas imagens de MET, e comprovadas pelas imagens de MEV. Isto provavelmente ocorreu devido ao diâmetro das partículas ser muito pequenos possibilitando uma maior facilidade de aglomeração.

Dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho, podemos inferir que Pt/BSC600K1 e Pt₇₉Sn₂₁/BSC600K1 apresentaram uma boa distribuição com uma estreita variação nos diâmetros das partículas, mostrando que a síntese com etilenoglicol foi efetiva, além de facilitar a formação de partículas menores e mais

uniformes, permitiu uma boa dispersão e distribuição sobre o suporte de carbono alternativo.

Através das imagens de MET, observa-se que a superfície do suporte de carbono de biomassa possui grandes espaços sem a presença de nanopartículas, o que nos permite inferir que este material provavelmente suportaria uma carga metálica maior que os suportes convencionais.

4.9. Eletro-oxidação de Monóxido de Carbono

A eletro-oxidação do monóxido de carbono é muitas vezes utilizada para determinar a área ativa dos eletrocatalisadores formados por ligas binárias, porque para os catalisadores binários não é muito recomendado utilizar a carga de oxidação de hidrogênio devido à formação de óxidos superficiais no segundo metal, inibindo a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (COMALTI, 2007; KNANI *et al.*, 2014; THEPKAEW *et al.*, 2012)

Na avaliação da atividade eletrocatalítica, a área real ou os sítios ativos dos diferentes eletrodos deve ser considerado. O método de normalização utilizado baseia-se na oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono (CO) que é adsorvido sobre a superfície dos eletrodos. Desta forma supõe-se que todos os sítios ativos potencialmente disponíveis para adsorção de outras moléculas orgânicas maiores, como o etanol, sejam ocupados pelo CO (SOUZA *et al.*, 2000). Após a adsorção do CO sobre a superfície do eletrodo em análise, o CO não adsorvido é eliminado do seio da solução pelo borbulhamento de gás nitrogênio (N₂). O valor da área real, ou número de sítios ativos do eletrodo, é diretamente proporcional à quantidade de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}), que é posteriormente oxidado para obtenção da carga de oxidação pela integração do pico voltamétrico.

A área destacada no voltamograma (Figura 8, p.39), representa os “picos” de oxidação do CO; de maneira análoga foram calculadas para os demais eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho. Os valores de $Q_{\text{oxi-CO}}$ obtidos foram utilizados na equação 3 para determinação das áreas superficiais eletroquímicas (ASE) dos eletrocatalisadores em estudo. A Tabela 10 apresenta os fatores de normalização, porém neste trabalho a normalização foi feita levando em consideração a fração mássica de Pt em cada eletrodo.

Tabela 10. Carga de oxidação de monóxido de carbono (Q_{co}) e área da superfície eletroquímica (ASE) nos eletrodos de $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ e BO, sintetizados por etilenoglicol.

Eletrocatalisadores	Q_{co} (C)	ASE (cm^2)
Pt/ BSC600K1	$3,96 \cdot 10^{-5}$	4,71
$\text{Pt}_{79}\text{Sn}_{21}/$ BSC600K1	$2,74 \cdot 10^{-5}$	3,26
$\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/$ BSC600K3	$4,09 \cdot 10^{-5}$	4,87
$\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/$ BSC600K5	$1,84 \cdot 10^{-5}$	2,20
$\text{Pt}_{73}\text{Sn}_{27}/$ BSC700K5	$3,39 \cdot 10^{-5}$	4,04
$\text{Pt}_{86}\text{Sn}_{14}/$ BSC800K5	$6,54 \cdot 10^{-6}$	0,80
$\text{Pt}_{73}\text{Sn}_{27}/$ BSC800K5R	$2,61 \cdot 10^{-5}$	3,11
$\text{Pt}_{71}\text{Sn}_{29}/$ BO600K1	$6,41 \cdot 10^{-6}$	0,76
$\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/$ BO600K3	$9,42 \cdot 10^{-6}$	1,12
$\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/$ BO600K5	$1,23 \cdot 10^{-5}$	1,46
$\text{Pt}_{77}\text{Sn}_{23}/$ BO700K5	$1,87 \cdot 10^{-5}$	2,23
$\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/$ BO800K5	$1,14 \cdot 10^{-5}$	1,36
Pt/ETEK	$1,40 \cdot 10^{-4}$	16,72
$\text{Pt}_{57}\text{Sn}_{43}/$ BSC600K1F	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,60
$\text{Pt}_{58}\text{Sn}_{42}/$ BSC600K3F	$4,54 \cdot 10^{-6}$	0,54
$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/$ BSC600K5F	$2,54 \cdot 10^{-6}$	0,30
$\text{Pt}_{79}\text{Sn}_{21}/$ BSC700K5F	$1,89 \cdot 10^{-6}$	0,23
$\text{Pt}_{59}\text{Sn}_{41}/$ BSC800K5F	$3,54 \cdot 10^{-6}$	0,42
$\text{Pt}_{68}\text{Sn}_{32}/$ XC72RF	$5,96 \cdot 10^{-5}$	7,10

4.10. Voltametria Cíclica em Solução de Ácido Sulfúrico

A técnica de voltametria cíclica foi realizada com o objetivo de determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores, bem como, a atividade catalítica de cada um.

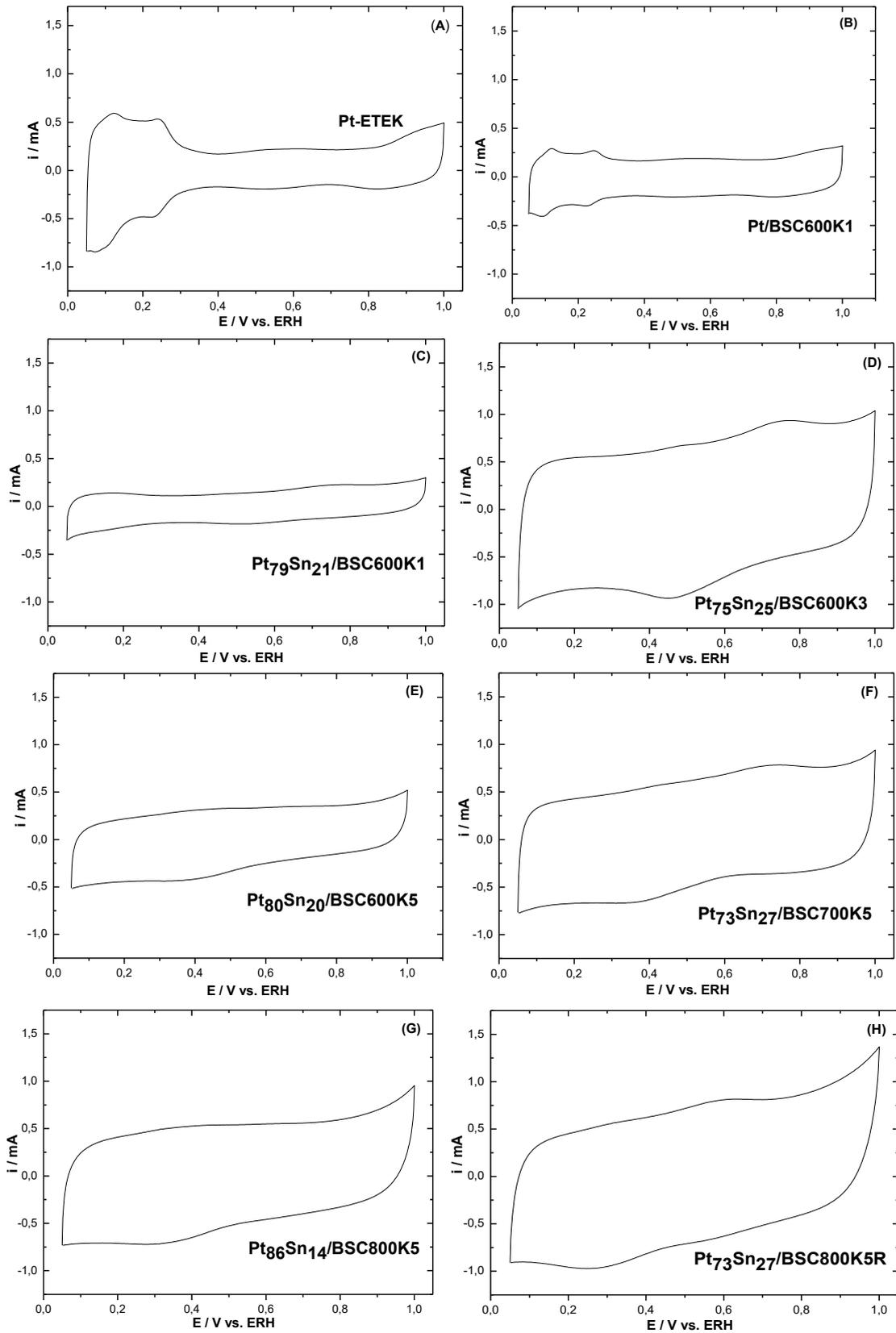


Figura 20. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol serie BSC, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $V=20 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 20 mV s^{-1} , em potenciais que variaram de $0,05 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ERH. As correntes eletroquímicas estão normalizadas pela fração mássica de Pt contida no eletrodo.

A quantidade de platina é mantida constante nos eletrocatalisadores para que se observem as contribuições de estanho (Sn) nas diferentes etapas do processo de oxidação do etanol e metanol.

Os voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores suportados nos carvões ativados de biomassa (Figura 20) apresentaram uma contribuição capacitiva. Este comportamento deve-se a maior área superficial específica dos carvões de biomassa (1.394 a $3.154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação com os carvões Vulcan ($216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Quanto maior a superfície específica do material de carbono maior será a contribuição capacitiva devido a formação da dupla camada eletroquímica (CALVILLO *et al.*, 2013).

Para os eletrocatalisadores das séries $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ (Figura 20) e $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BO}$ (Figura 21), observou-se que a região de adsorção-dessorção de hidrogênio, com seus picos característicos definidos em relação a platina pura (Pt-ETEK), sendo análogo apenas o eletrocatalisador Pt/BSC600K1; para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$, Figura 6(C) à 6(H), a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, compreendida entre $0,0 \text{ V}$ e $0,4 \text{ V}$ não é bem definida, comportamento característico de ligas de platina-estanho (XU *et al.*, 2007; PRABHURAM *et al.*, 2007), evidenciando assim que a adição do Sn influencia na resposta eletroquímica do material.

Observou-se nos voltamogramas cíclicos um aumento da corrente na região de dupla camada elétrica, compreendida entre $0,4$ a $0,8 \text{ V}$, para os eletrocatalisadores binários. Este efeito tem sido atribuído a formação de espécies oxigenadas, óxidos e hidróxidos de estanho, sobre a superfície destes eletrocatalisadores. Este aumento de corrente pode ser também atribuído a processos de transição entre os estados de

oxidação do Sn^{2+} e Sn^{4+} (LEE, 1997), e à possível presença de óxido de estanho em sua forma amorfa.

De acordo com SPINACÉ *et al.*, (2005), a presença das espécies oxigenadas é de extrema importância para a oxidação do CO a CO_2 , o qual é um intermediário na reação de eletro-oxidação do etanol, apresentando o monóxido de carbono uma interação muito forte com os sítios ativos da platina levando a uma desativação do catalisador.

A voltametria até 1,0 V mostra mais claramente a região inicial de oxidação da platina (0,7 a 1,0 V na varredura positiva). De maneira geral, os catalisadores são estáveis em meio ácido na faixa de potencial empregada. O leve aumento na região de adsorção de hidrogênio e a diminuição das correntes em potenciais entre de 0,7 e 1,0 V podem ser atribuídos a uma limpeza da superfície e/ou lixiviação de estanho. À medida que a superfície é limpa, os sítios ativos de platina são descobertos. Contudo, não se pode afirmar a natureza das impurezas, estas podem ter origem no Náfion empregado nas suspensões, uma vez que ele contém uma pequena quantidade de álcoois alifáticos; podem ser traços de isopropanol, ou até mesmo lixiviação de estanho da superfície. Entretanto, este fenômeno não tem uma amplitude considerável, modificando pouco a intensidade das cargas de adsorção de hidrogênio.

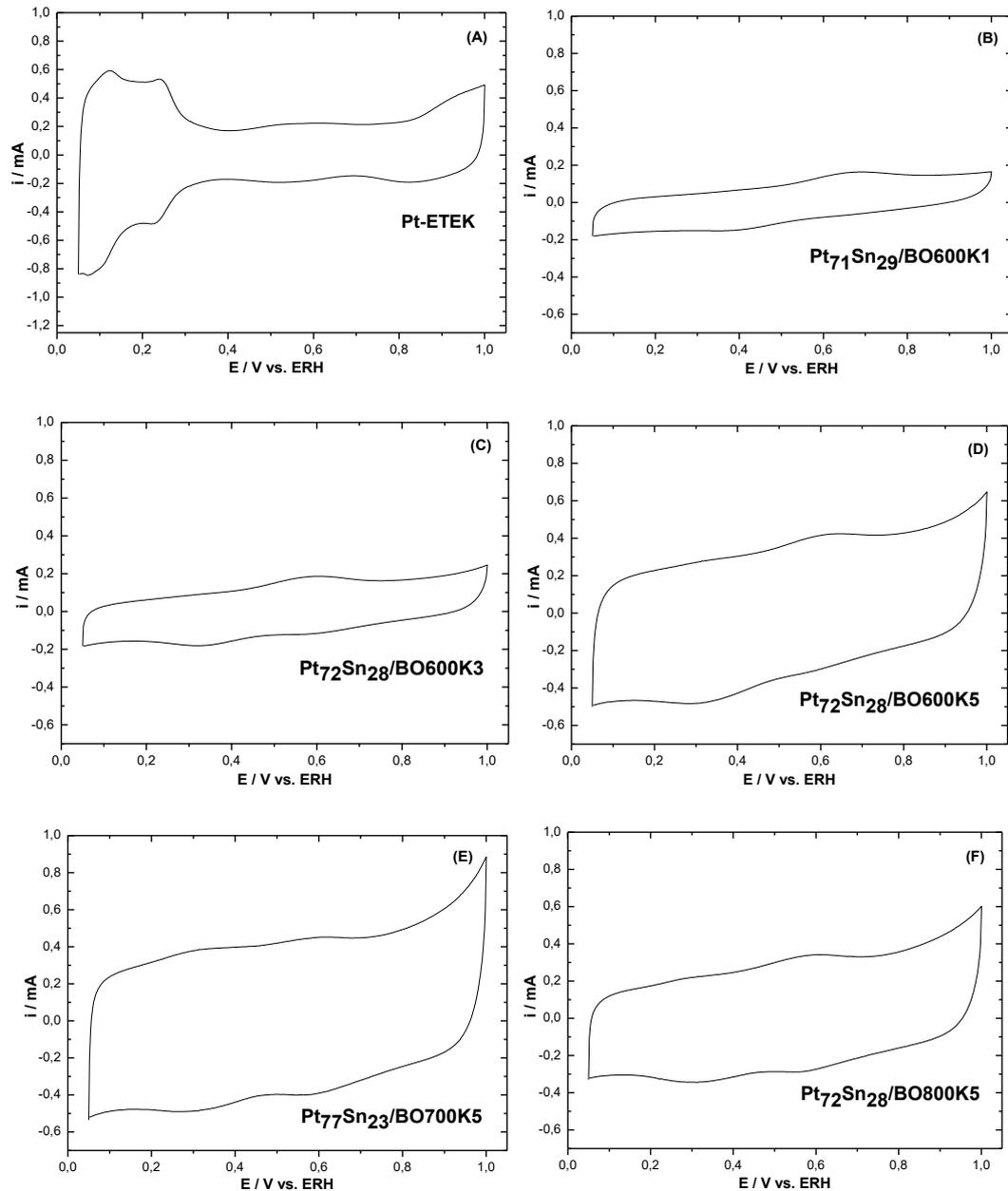


Figura 21. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol serie BO, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ a $V=20\text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se na Figura 22, que os eletrocatalisadores BSC600K3F, BSC600K5F e BSC800K5F, após o processo de funcionalização, aparentemente apresentaram uma maior resistividade do material suporte, influenciando assim diretamente na resposta elétrica de cada eletrocatalisador sintetizado, conseqüentemente afetando sua atividade catalítica.

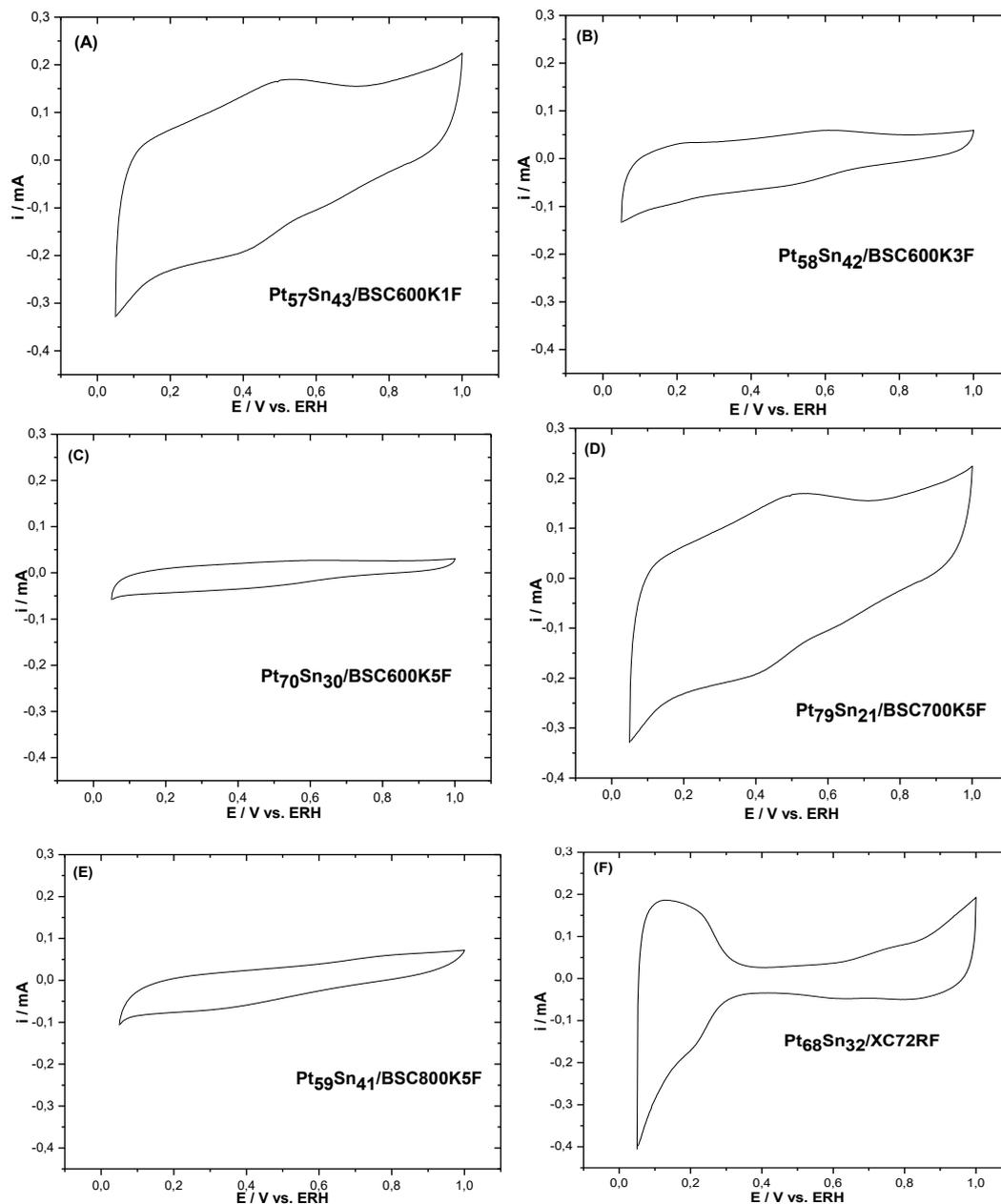


Figura 22. Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol serie BSC funcionalizados, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $V=20 \text{ mV s}^{-1}$.

4.11. Voltametria Cíclica do Stripping CO

O experimento de stripping CO é um método eficaz para avaliar a tolerância ao “veneno” de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) sobre a superfície dos electrocatalisadores a base de Pt, no processo de eletro-oxidação do álcool (WU *et al.*, 2007; KNANI *et al.*, 2014).

Os voltamogramas cíclicos, apresentados na Figura 23, foram obtidos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Observou-se nos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio característica da Pt não está bem definida.

No experimento de stripping CO, o desaparecimento dos picos de adsorção de hidrogênio em baixos potenciais indica o preenchimento dos sítios de adsorção de hidrogênio pelo CO adsorvido, para os catalisadores de Pt-Sn. Observou-se um comportamento interessante; quanto maior o teor de Sn no catalisador uma menor a área de CO_{ads} foi encontrada, resultado idêntico ao encontrado no estudo de COMALTI, 2007.

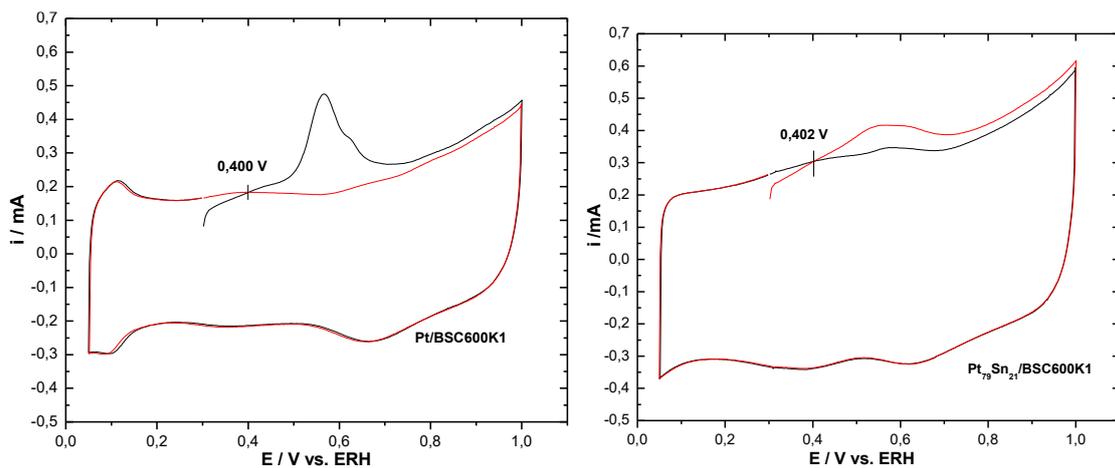


Figura 23. Voltamogramas cíclicos de stripping CO dos catalisadores das séries $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$, registrados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

No caso dos eletrocatalisadores preparados para as séries Pt_xSn_y/BSC , Pt_xSn_y/BO e Pt_xSn_y/BSC funcionalizados, observou-se valores distintos para cada série, como descrito na Tabela 11.

Tabela 11. Potencial de início de oxidação (PIO) do voltamograma cíclico e stripping-CO dos eletrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC , BO e BSC funcionalizado, registrados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Eletrocatalisadores	Potencial de Início de Oxidação (PIO)
Pt/EOTEK	0,728 V
Pt/ BSC600K1	0,399 V
Pt ₇₉ Sn ₂₁ / BSC600K1	0,402 V
Pt ₇₅ Sn ₂₅ / BSC600K3	0,442 V
Pt ₈₀ Sn ₂₀ / BSC600K5	0,309 V
Pt ₇₃ Sn ₂₇ / BSC700K5	0,329 V
Pt ₈₆ Sn ₁₄ / BSC800K5	0,369 V
Pt ₇₃ Sn ₂₇ / BSC800K5R	0,462 V
Pt ₇₁ Sn ₂₉ / BO600K1	0,316 V
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO600K3	0,356 V
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO600K5	0,446 V
Pt ₇₇ Sn ₂₃ / BO700K5	0,473 V
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO800K5	0,497 V
Pt ₅₇ Sn ₄₃ / BSC600K1F	0,333 V
Pt ₅₈ Sn ₄₂ / BSC600K3F	0,371 V
Pt ₇₀ Sn ₃₀ / BSC600K5F	0,389 V
Pt ₇₉ Sn ₂₁ / BSC700K5F	0,400 V
Pt ₅₉ Sn ₄₁ / BSC800K5F	0,348 V
Pt ₆₈ Sn ₃₂ / XC72RF	0,320 V

O potencial de início de oxidação (PIO) é um dos critérios utilizados para avaliar e comparar as atividades catalíticas dos eletrodos (PARK *et al.*, 2004). Neste caso, quanto menor for o valor do PIO, maior deve ser a atividade catalítica.

Esta relação baseia-se no fato de que quando a reação ocorre em um potencial mais baixo, menor é a energia de ativação da reação e, portanto, o catalisador deve ser mais efetivo que outro no qual a reação tenha início em um potencial mais elevado. Entretanto, é necessário ressaltar que a voltametria é um método potenciodinâmico e a reação de eletro-oxidação do etanol apresenta um mecanismo bastante complexo, com múltiplas etapas de adsorção dissociativa e oxidação de espécies adsorvidas,

que, dependendo da superfície eletródica, pode não atingir uma condição de estado estacionário na variação de potencial imposta pela velocidade de varredura estabelecida no experimento.

A intenção na adição de um segundo metal na liga (o Sn à platina), não é somente para um possível aumento de atividade catalítica, e sim, a prevenção do envenenamento e a garantia de funcionamento do eletrocatalisador da célula a combustível (KNANI *et al.*, 2014).

Verifica-se, dos valores obtidos na tabela 11, que todos os eletrocatalisadores sintetizados com carvão ativado de biomassa apresentaram PIO inferior ao eletrocatalisador comercial Pt/ETEK.

4.12. Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Etanol e Metanol

Nas Figuras 24 a 27, são apresentadas as curvas obtidas para as varreduras anódicas referentes à oxidação do etanol e metanol sobre os eletrocatalisadores das séries Pt_xSn_y/BSC e BO, sintetizados pelo método de redução via etilenoglicol.

Estas curvas foram obtidas em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de C_2H_5OH em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , a 20 mV s^{-1} , na faixa de potencial compreendido entre $0,05 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$. As correntes dos eletrocatalisadores foram normalizadas pela massa de metal (platina) contida em $60 \mu\text{L}$.

A Figura 24, fornece dados relativo a eletro-oxidação do etanol, no qual os eletrocatalisadores estudados demonstram, que Pt/ETEK apresenta uma maior corrente mássica e, conseqüentemente, maior atividade para a eletro-oxidação, porém está associada a valores elevados de potencial (940 mV); dentre os eletrocatalisadores sintetizados com o carvão ativo da série BSC, o de melhor

desempenho a eletro-oxidação foi o $\text{Pt}_{73}\text{Sn}_{27}/\text{BSC800K5R}$, ocorrendo de potencial (800 mV), em termos de valor de corrente mássica.

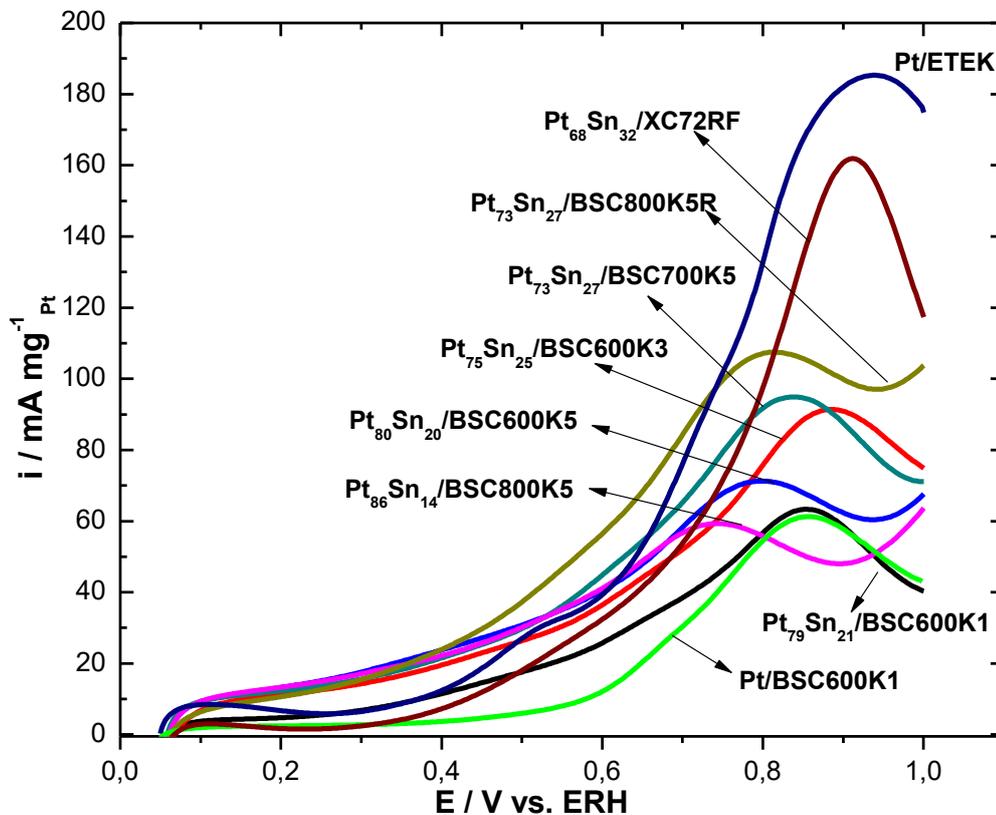


Figura 24. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 à 20 mV s^{-1} .

Para uma melhor visualização das correntes referente a atividades do eletrocatalisadores, modificamos a Figura 24 ampliando na faixa de potencial de interesse tecnológico, fornecendo-nos a Figura 25, a seguir.

Observa-se que em valores de baixo potencial (região de interesse de estudos das Células à Combustível), os de melhores valores de corrente mássica estão associados a série de carvão ativado sintetizados com temperaturas de pirólise distintas. Fica evidente as maiores corrente mássicas associadas aos materiais que receberam o mesmo tratamento de ativação química com KOH da biomassa usada para a produção do material suporte.

Podemos inferir que essa maior atividade está relacionada, provavelmente, a melhor distribuição das nanopartículas produzidas, uma vez que estes materiais suportes de biomassa utilizados nos eletrocatalisadores são os que possuem uma elevada área superficial específica BET, bem como maior volume de microporos. Verifica-se na fase de interesse tecnológica que as correntes mássicas do eletrocatalisadores são bastantes próximas, evidenciando correntes mássicas mais elevadas ao deslocarmos para potencias acima 0,4V.

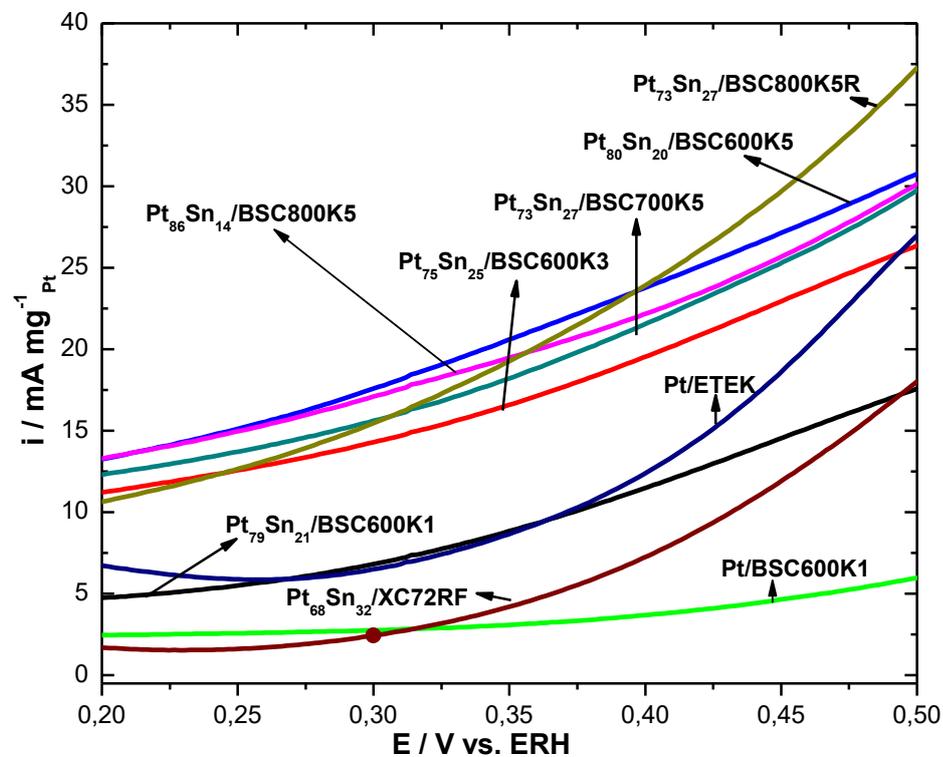


Figura 25. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC , em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de C_2H_5OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 à 20 mV s^{-1} .

WU et al., 2013, afirma em seu trabalho com material mesoporoso, que a distribuição volumétrica de nanopartículas de Pt impregnadas em matrizes de carvão ativado, com uma rede de fractal mesoporos e um diâmetro médio de poro de 3 nm, que neste existe um efeito de confinamento dos poros o que dificulta ou mesmo impede o transporte de precursores de Pt por causa de bloqueios de entrada dos

poros. Isto dá origem a formação de grandes partículas cristalinas de Pt na superfície mais exterior do material de suporte e partículas de Pt ultrapequenas (<1 nm) dispersas nos poros interiores. Demonstra assim que o tamanho e distribuição volumétrica das partículas impregnadas Pt pode ser manipulada alterando o diâmetro dos mesoporos do carvão ativado.

DA SILVA (2016), afirma em seu trabalho que os biocarvões produzidos apresentaram áreas superficiais maiores e tamanhos de poros menores do que o carvão Vulcan, independente do tratamento, e que após as ativações, o carvão Vulcan XC-72R não sofreu mudanças significativas quanto à textura, porosidade e composição.

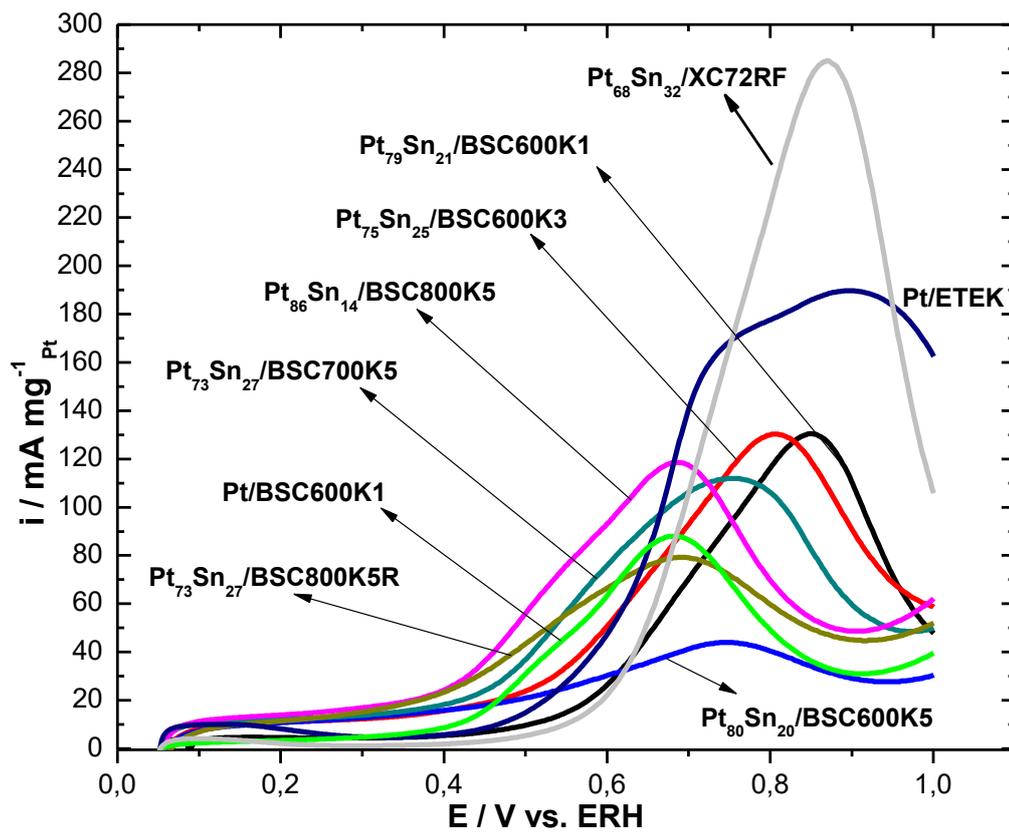


Figura 26. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC , em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

A Figura 26, fornece dados relativo a eletro-oxidação do metanol, no qual os electrocatalisadores estudados demonstram, que Pt/ETEK também apresenta uma maior corrente mássica e, conseqüentemente, maior atividade para a eletro-oxidação, porém está associada a valores elevados de potencial em torno de 900 mV; dentre os electrocatalisadores sintetizados com o carvão ativo o de melhor desempenho a eletro-oxidação foi o Pt₇₉Sn₂₁/BSC600K1, ocorrendo em potencial em torno de 810 mV em termos de valor de corrente mássica, quando comparadas observa-se que em valores de baixo potencial, região de interesse de estudos das Células à Combustível, para este estudo os de melhores valores de corrente mássica estão associados a série de carvão ativado Pt₇₃Sn₂₇/BSC800K5R e Pt₈₆Sn₁₄/BSC800K5.

Para uma melhor visualização das correntes referente a atividades dos electrocatalisadores modificamos a Figura 26 ampliando na faixa de potencial de interesse tecnológico, fornecendo-nos a Figura 27, abaixo.

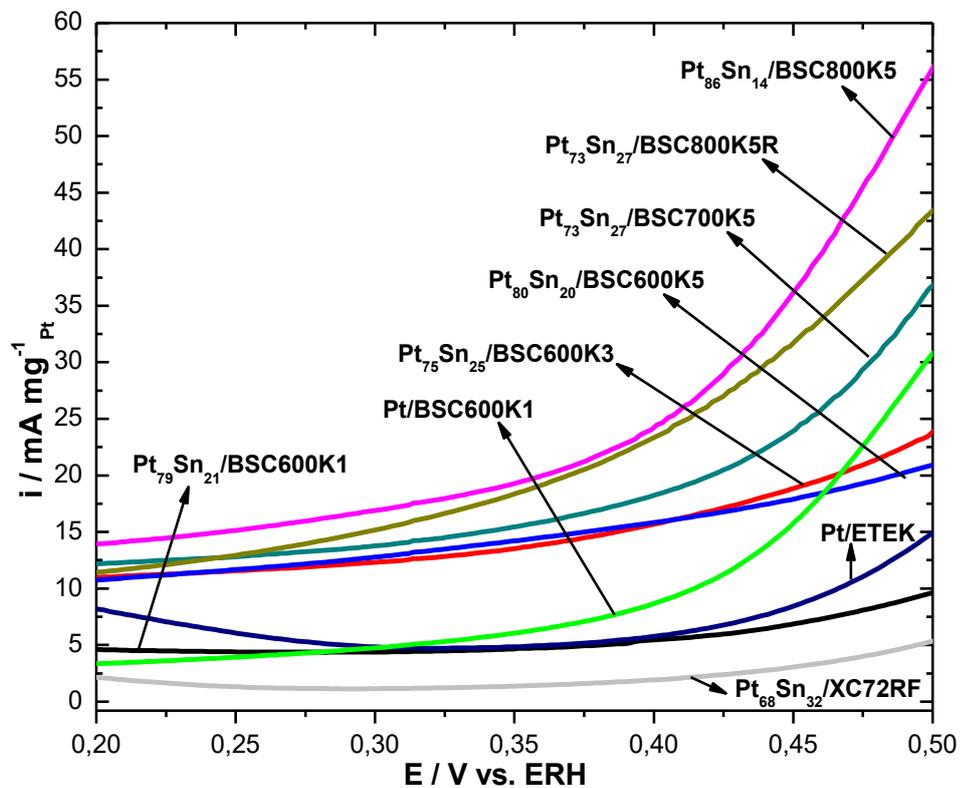


Figura 27. Zoom das varreduras anódicas dos electrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC, em solução 0,5 mol L⁻¹ de CH₃OH em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 20 mV s⁻¹.

Observa-se que em valores de baixo potencial (região de interesse de estudos das Células à Combustível) para este estudo os de melhores valores de corrente mássica estão associados a série de carvão ativado sintetizados com temperaturas de pirolise distintas.

Observou-se que as maiores correntes mássicas estão associadas aos materiais que receberam o mesmo tratamento de ativação química com KOH da biomassa usada para a produção do material suporte.

Podemos inferir que essa maior atividade está relacionada, provavelmente, a melhor distribuição das nanopartículas produzidas, uma vez que estes materiais suportes utilizados nos eletrocatalisadores são os que possuem maior área superficial específica BET, e que possuem maior volume de microporos.

Fica evidenciado na série BSC para eletro-oxidação do metanol, que a partir do potencial de 0,35V as correntes mássicas se elevam de forma mais acentuada, podendo assim descrever uma ordem de atividade com maior fundamentação.

Da mesma forma as Figuras 28 a 31, fornecem dados relativos a eletro-oxidação do etanol e metanol respectivamente, para os eletrocatalisadores estudados da série BO (matéria de biomassa do ouriço da Castanha-do-brasil).

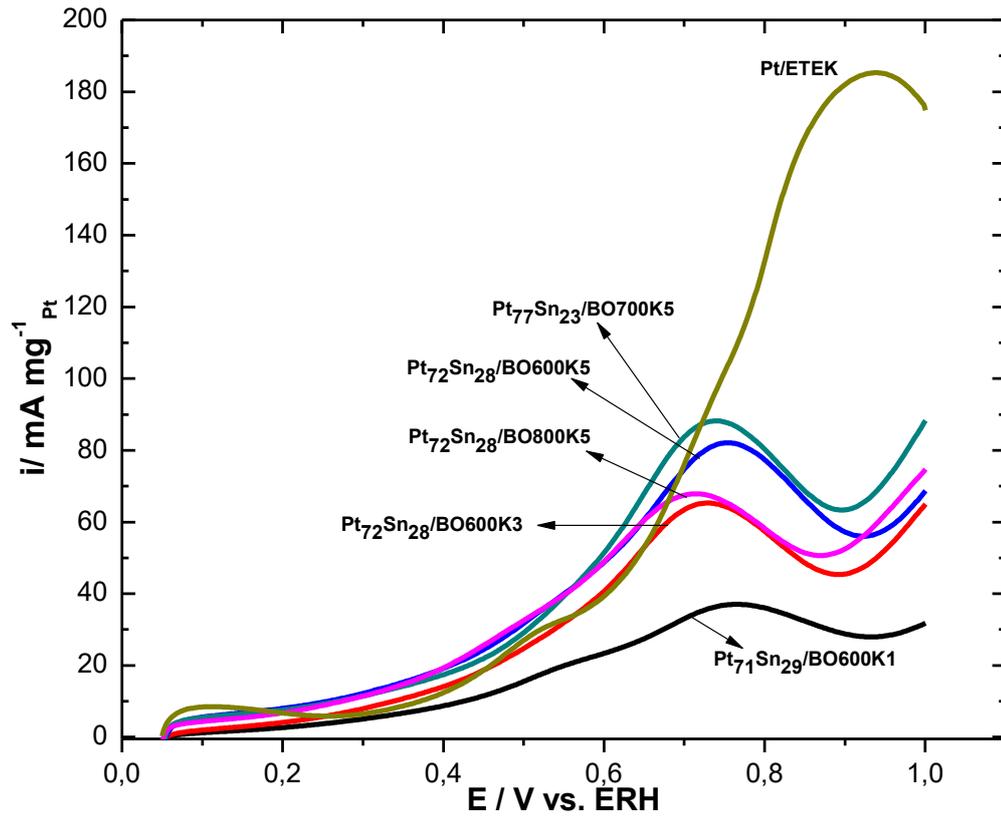


Figura 28. Varreduras anódicas dos electrocatalisadores Pt_xSn_y/BO , em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de C_2H_5OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

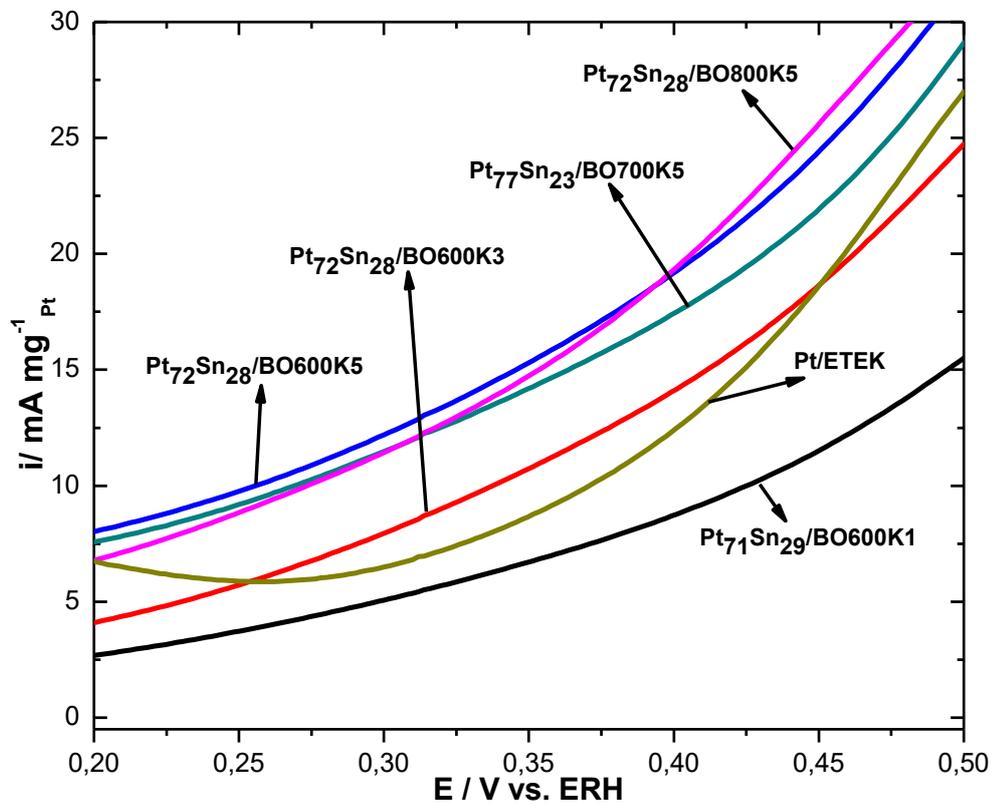


Figura 29. Varreduras anódicas dos electrocatalisadores Pt_xSn_y/BO , em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de C_2H_5OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

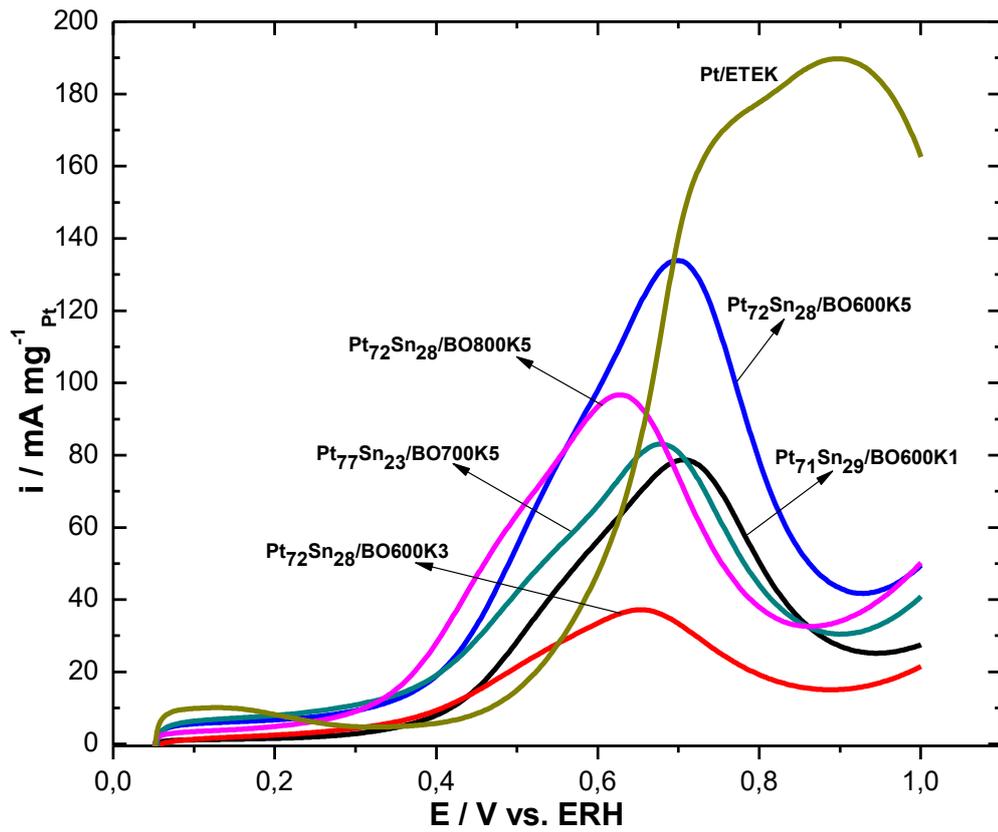


Figura 30. Varreduras anódicas dos electrocatalisadores PtxSny/BO, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

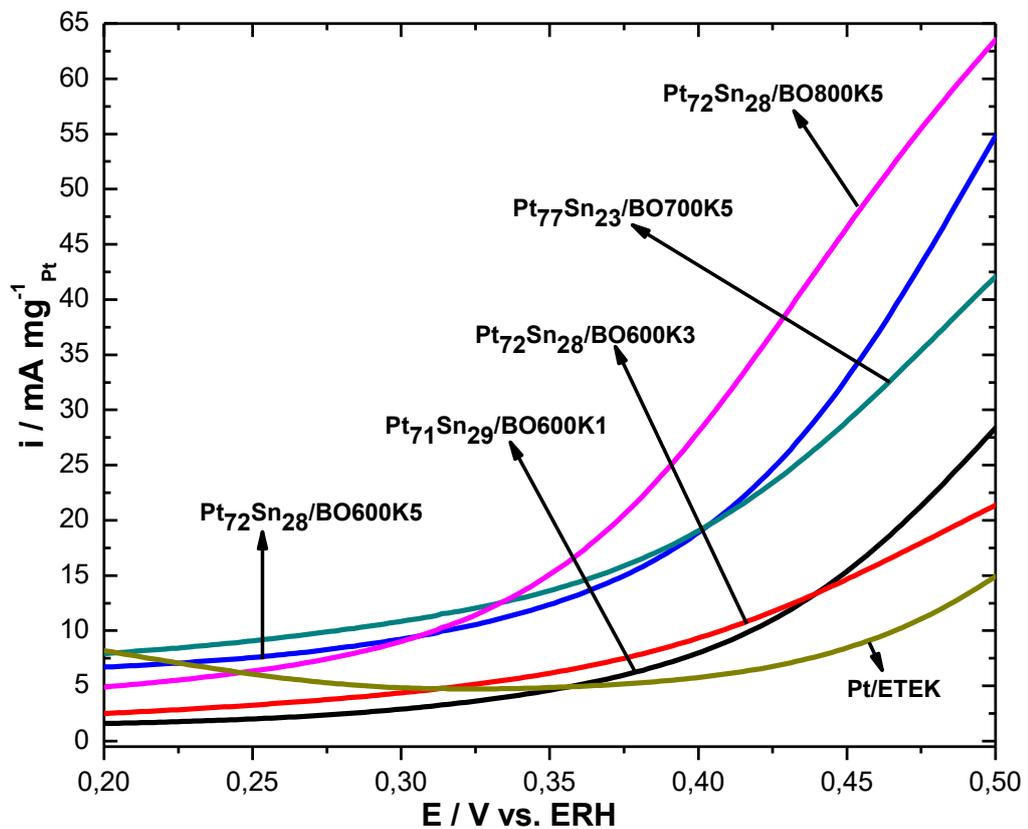


Figura 31. Varreduras anódicas dos electrocatalisadores PtxSny/BO, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

Ao compararmos a atividade catalítica da série Pt_xSn_y/BO como eletrocatalisador $Pt/ETEK$, este também apresenta uma maior corrente mássica e, conseqüentemente, maior atividade para a eletro-oxidação, porém está associada a valores elevados de potencial em torno de 900 mV; dentre os eletrocatalisadores sintetizados com o carvão ativo da série BO o de melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol foi o $Pt_{77}Sn_{23}/BO700K5$, ocorrendo de potencial em torno de 730 mV em termos de valor de corrente mássica; para o metanol o de melhor desempenho foi o $Pt_{72}Sn_{28}/BO600K5$, em potencial em torno de 700 mV.

Entretanto, quando comparados na região de interesse de estudos das Células à Combustível, observa-se que em valores de baixo potencial, o eletrocatalisador com melhor atividade catalítica para etanol e metanol é atribuída aos $Pt_{72}Sn_{28}/BO800K5$; $Pt_{77}Sn_{23}/BO700K5$ e $Pt_{72}Sn_{28}/BO600K5$, com correntes mássicas muito próximas.

Para a série de eletrocatalisadores funcionalizados (Figuras 32-35), o eletrocatalisador $Pt_{68}Sn_{32}/XC72RF$ apresentou uma maior corrente mássica e, conseqüentemente, maior atividade para a eletro-oxidação, porém está associada a valores de potencial em torno de 900 mV; dentre os eletrocatalisadores sintetizados com o carvão ativo da série BSC funcionalizado, o de melhor desempenho a eletro-oxidação do etanol foi o $Pt_{57}Sn_{43}/BSC600K1F$, ocorrendo de potencial em torno de 720 mV em termos de valor de corrente mássica e de 680 mV para o metanol; quando comparadas observa-se que em valores de baixo potencial, região de interesse de estudos das Células à Combustível, o eletrocatalisador $Pt_{57}Sn_{43}/BSC600K1F$ mostra-se com uma atividade superior aos demais para a eletro-oxidação dos álcoois, etanol e metanol.

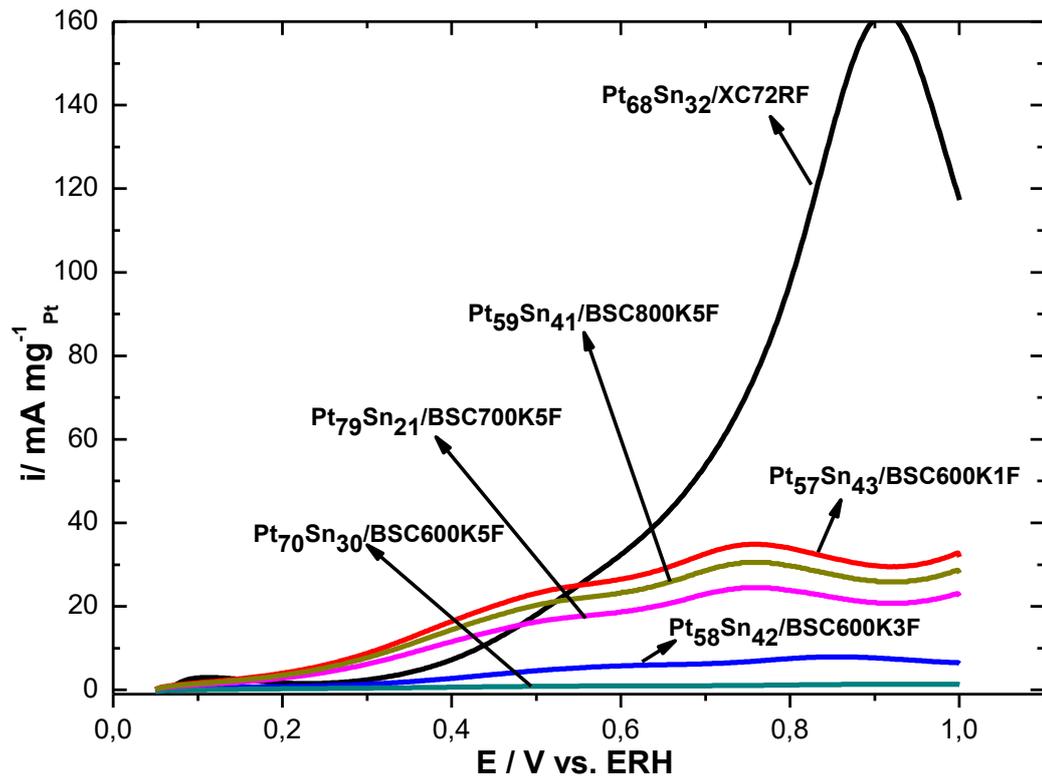


Figura 32. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ funcionalizados, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

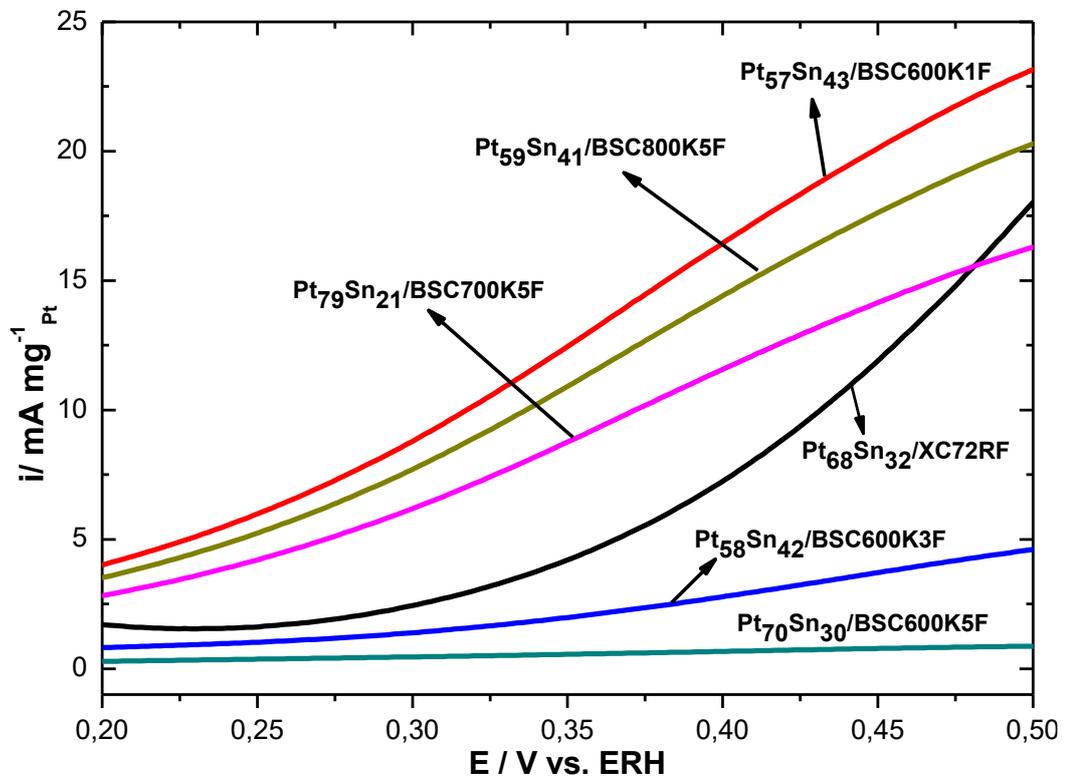


Figura 33. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ funcionalizados, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

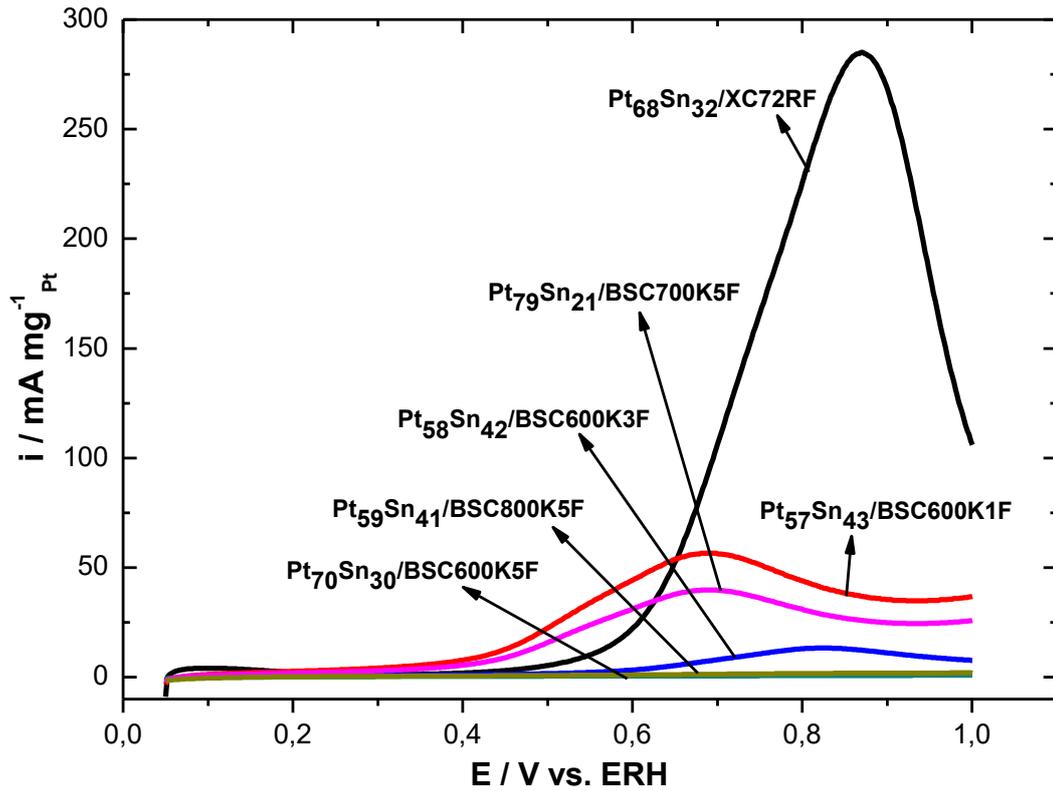


Figura 34. Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ funcionalizados, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

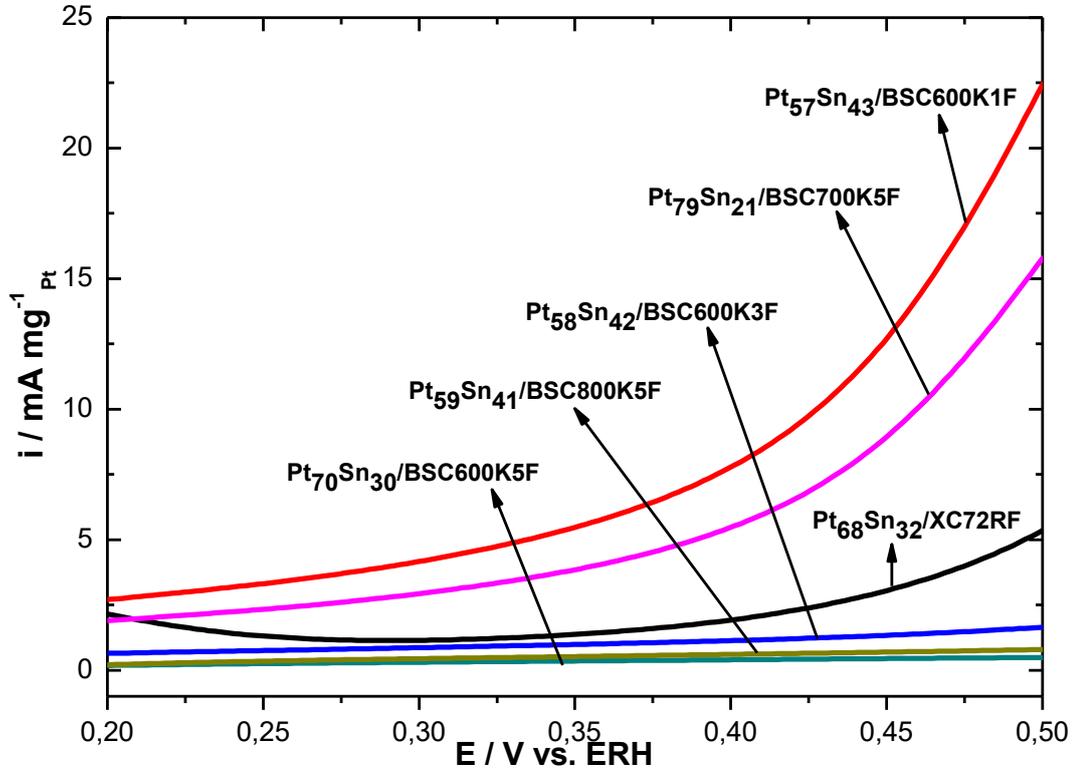


Figura 35. Zoom das varreduras anódicas dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ funcionalizados, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} .

No caso de eletrocatalisadores de ligas de Pt, valores mais baixos de PIO, para oxidação de etanol, em relação à Pt, podem ser considerados como uma indicação de que na superfície desses eletrodos a formação de espécies adsorvidas oxigenadas, como OH_{ads} , ocorrem mais facilmente (com menor energia), favorecendo a oxidação do etanol. Os valores de PIO para os diferentes eletrocatalisadores sintetizados por etilenoglicol estão na tabela 12.

Tabela 12. Potenciais de início da oxidação de etanol e metanol, para os eletrocatalisadores em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$; em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$.

Eletrocatalisadores	Potencial de Início de Oxidação (PIO) para Etanol	Potencial de Início de Oxidação (PIO) para Metanol
Pt/E-TEK	0,321 V	0,411 V
Pt/ BSC600K1	0,421 V	0,289 V
Pt ₇₉ Sn ₂₁ / BSC600K1	0,221 V	0,316 V
Pt ₇₅ Sn ₂₅ / BSC600K3	0,265 V	0,349 V
Pt ₈₀ Sn ₂₀ / BSC600K5	0,190 V	0,372 V
Pt ₇₃ Sn ₂₇ / BSC700K5	0,258 V	0,344 V
Pt ₈₆ Sn ₁₄ / BSC800K5	0,208 V	0,284 V
Pt ₇₃ Sn ₂₇ / BSC800K5R	0,249 V	0,260 V
Pt ₇₁ Sn ₂₉ / BO600K1	0,176 V	0,299 V
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO600K3	0,129 V	0,256 V
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO600K5	0,214 V	0,299 V
Pt ₇₇ Sn ₂₃ / BO700K5	0,153 V	0,241 V
Pt ₇₂ Sn ₂₈ / BO800K5	0,148 V	0,256 V
Pt ₅₇ Sn ₄₃ / BSC600K1f	0,187 V	0,325 V
Pt ₅₈ Sn ₄₂ / BSC600K3f	0,224 V	0,376 V
Pt ₇₀ Sn ₃₀ / BSC600K5f	0,248 V	0,355 V
Pt ₇₉ Sn ₂₁ / BSC700K5f	0,170 V	0,298 V
Pt ₅₉ Sn ₄₁ / BSC800K5f	0,193 V	0,348 V
Pt ₆₈ Sn ₃₂ / XC72RF	0,309 V	0,321 V

Observa-se que os eletrocatalisadores apresentam valores de PIO menores do que Pt/BSC600K1 que possui um potencial inicial de oxidação de 0,412 V. O eletrocatalisador da série BSC, Pt₈₀Sn₂₀/BSC600K5 apresentou o menor valor (0,190 V) de PIO para a eletro-oxidação do etanol e os restantes da série apresentaram valores próximos de PIO.

Para a eletro-oxidação do metanol o eletrocatalisador de menor PIO foi o $\text{Pt}_{73}\text{Sn}_{27}/\text{BSC800K5R}$ (0,260 V) à base de PtSn, sendo que os outros da série apresentaram valores semelhantes de PIO.

Para a série BO, o eletrocatalisador $\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/\text{BO600K3}$ foi o de menor PIO para etanol (0,129 V), e o de maior PIO foi $\text{Pt}_{72}\text{Sn}_{28}/\text{BO600K5}$ (0,214 V); em relação ao metanol o menor valor foi do eletrocatalisador $\text{Pt}_{77}\text{Sn}_{23}/\text{BO700K5}$; apesar de valores distintos não foi possível uma identificação concisa do desempenho de cada eletrocatalisador devido aos valores bem próximos dos PIO de cada, sendo necessário o teste cronoamperométrico para uma possível analogia entre a atividade catalítica e as características de cada eletrocatalisador preparado.

Para a série BSC funcionalizado, o eletrocatalisador $\text{Pt}_{79}\text{Sn}_{21}/\text{BSC700K5F}$ foi o de menor PIO para etanol (0,170 V), e o de maior PIO foi $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{BSC600K5F}$ (0,248 V); em relação ao metanol o menor valor foi do eletrocatalisador $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{BSC600K5F}$.

Considerando o intervalo de interesse tecnológico 0,3 a 0,5 V temos a seguinte ordem de atividade, disposta na Tabela 13.

Tabela 13. Ordem da atividade catalítica dos catalisadores em estudo, por voltametria cíclica.

Combustível	Ordem de Atividade Catalítica		
	Pt _x Sn _y /BSC	Pt _x Sn _y /BO	Pt _x Sn _y /BSCF
Etanol	Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC800K5R> Pt ₈₆ Sn ₁₄ /BSC800K5> Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC700K5> Pt ₈₀ Sn ₂₀ /BSC600K5> Pt ₇₅ Sn ₂₅ /BSC600K3> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC600K1> Pt/BSC600K1	Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO800K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K5> Pt ₇₇ Sn ₂₃ /BO700K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K3> Pt ₇₁ Sn ₂₉ /BO600K1	Pt ₅₇ Sn ₄₃ /BSC600K1F> Pt ₅₉ Sn ₄₁ /BSC800K5F> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC700K5F> Pt ₆₈ Sn ₃₂ /XC72RF> Pt ₅₈ Sn ₄₂ /BSC600K3F> Pt ₇₀ Sn ₃₀ /BSC600K5F
Metanol	Pt ₈₆ Sn ₁₄ /BSC800K5> Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC800K5R> Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC700K5> Pt/BSC600K1> Pt ₇₅ Sn ₂₅ /BSC600K3> Pt ₈₀ Sn ₂₀ /BSC600K5> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC600K1	Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO800K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K5> Pt ₇₇ Sn ₂₃ /BO700K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K3> Pt ₇₁ Sn ₂₉ /BO600K1	Pt ₅₇ Sn ₄₃ /BSC600K1F> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC700K5F> Pt ₆₈ Sn ₃₂ /XC72RF> Pt ₅₈ Sn ₄₂ /BSC600K3F> Pt ₅₉ Sn ₄₁ /BSC800K5F> Pt ₇₀ Sn ₃₀ /BSC600K5F

Os resultados evidenciam que os carvões que tiveram o mesmo processo de ativação química, foram os que apresentaram melhores desempenhos catalíticos, tanto para a série de eletrocatalisadores Pt_xSn_y/BSC e Pt_xSn_y/BO. No entanto a funcionalização do material BSC, infere que este processo modificou de alguma forma a estrutura e ordenação do material suporte de maneira que este influenciou diretamente na atividade catalítica dos eletrocatalisadores sintetizados da série Pt_xSn_y/BSCF.

ANTOLINI; GONZALEZ, (2011), descrevem que geralmente materiais a base de carbono, apesar de possuírem uma elevada área superficial, e que se esta área elevada estiver relacionada principalmente com o alto volume de microporos (poros menores de 1 nm), e que, portanto, estes poros seriam possivelmente mais difícil de ser totalmente acessíveis para ancoragem das nanopartículas de Pt. Relatam ainda que a presença de microporos limita o uso destes carbonos quando usado como suporte do catalisador, pois dificulta o acesso do combustível e a atividade do catalisador pode ser limitada.

Em contrapartida, WU *et al.*, (2013), em seu trabalho com carvão ativado mesoporoso, com tamanho médio de diâmetro de poros de 3 a 5 nm, infere na disposição das nanopartículas, uma vez que a formação destas podem em via de regra estar dispostas: (i) dentro dos microporos, com formação de nanopartículas com diâmetro inferior à do poro; (ii) bloqueando a entrada destes microporos, quando nanopartículas forem maiores que o diâmetro do poro.

Nosso estudo evidencia que o diâmetro médio dos microporos é inferior a 2 nm, com dispersão de nanopartículas de tamanho médios de Pt (5,7 nm por DRX) e de PtSn (2,0 a 4,0 nm por DRX), indicando uma possível inibição do acesso das nanopartículas aos poros de menor diâmetro na matriz carbonácea; em contrapartida, podemos supor pelas Figuras 18 e 19, que existiu uma boa dispersão superficial das nanopartículas sobre a superfície do carvão ativado, baseando-se no estudo de WU *et al.*, (2013), o que afetaria diretamente a atividade catalítica, uma vez que estas nanopartículas estariam disponíveis para a eletro-oxidação dos combustíveis, como cita ANTOLINI; GONZALEZ, (2011).

Comparando a atividade catalítica dos eletrocatalisadores que foram sintetizados com carvões ativados de biomassa, verificamos que estes apresentam atividade igual ou superior aos materiais suportes convencionais Vulcan XC72RF e a Pt/ETEK (que tem na sua composição básica materiais mesoporos) e que o formato/geometria dos poros influencia na dispersão das nanopartículas.

4.13. Cronoamperometria em Solução Ácida de Etanol e Metanol

Com a finalidade de comparar o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias, sintetizados pelo método de redução com etilenoglicol, foram realizados testes cronoamperométricos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; e em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Os resultados são mostrados nas Figuras 36 a 41, os valores de correntes foram normalizados através da fração mássica de Pt presente em cada eletrodo.

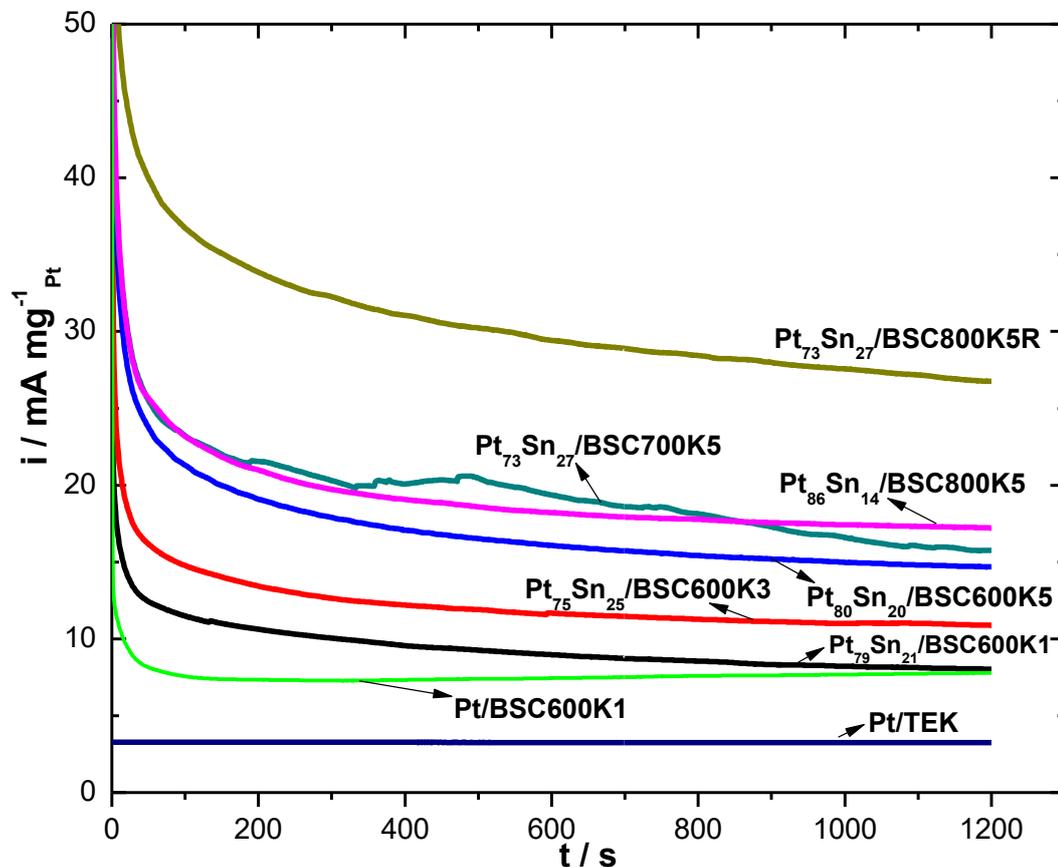


Figura 36. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre os eletrocatalisadores da série $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$.

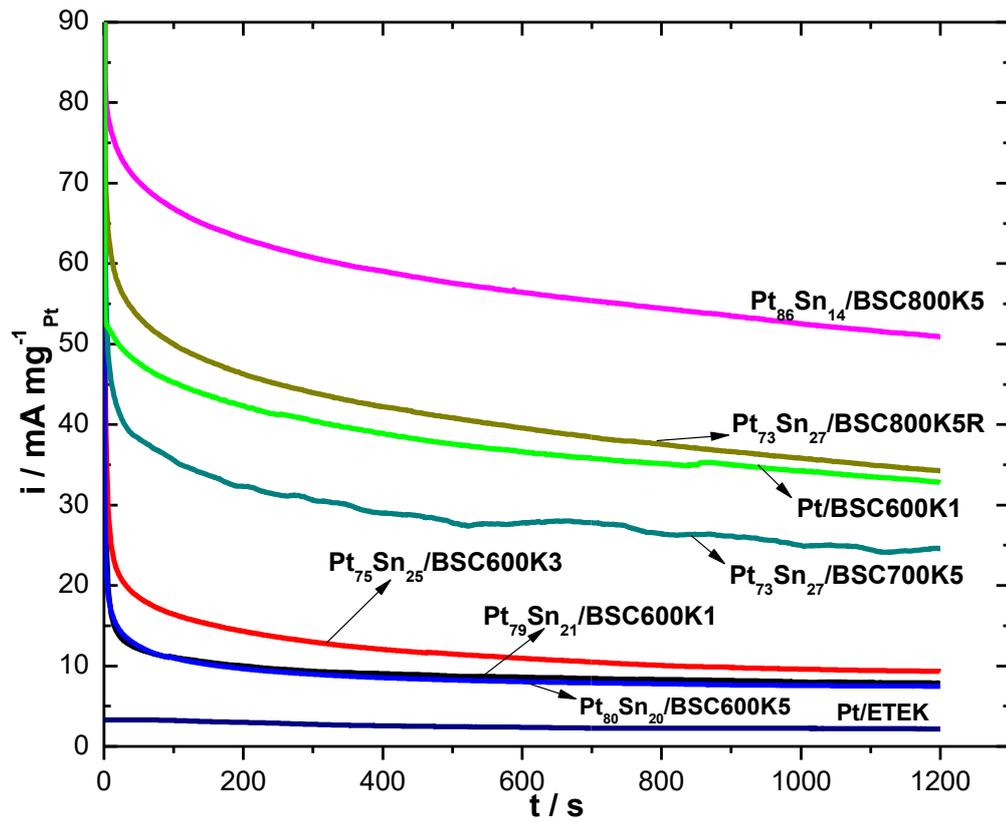


Figura 37. Curvas cronamperométricas de eletro-oxidação de CH_3OH sobre os electrocatalisadores da série PtxSny/BSC.

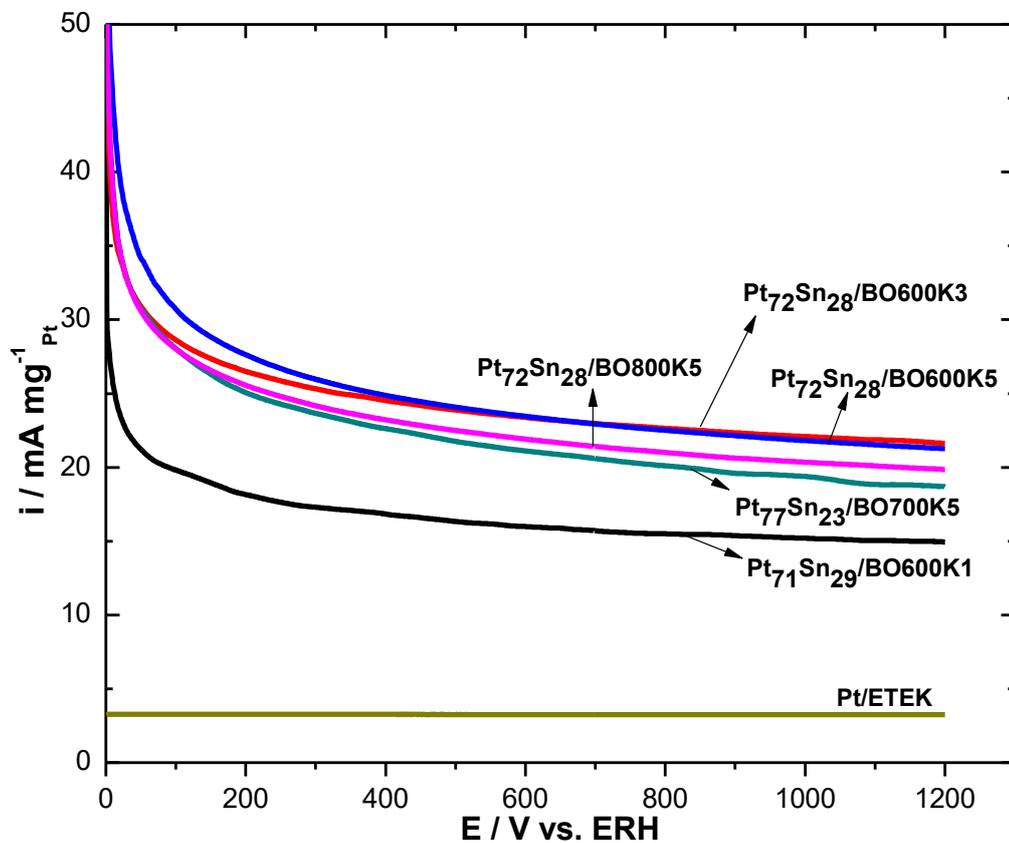


Figura 38. Curvas cronamperométricas de eletro-oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre os electrocatalisadores da série PtxSny/BO.

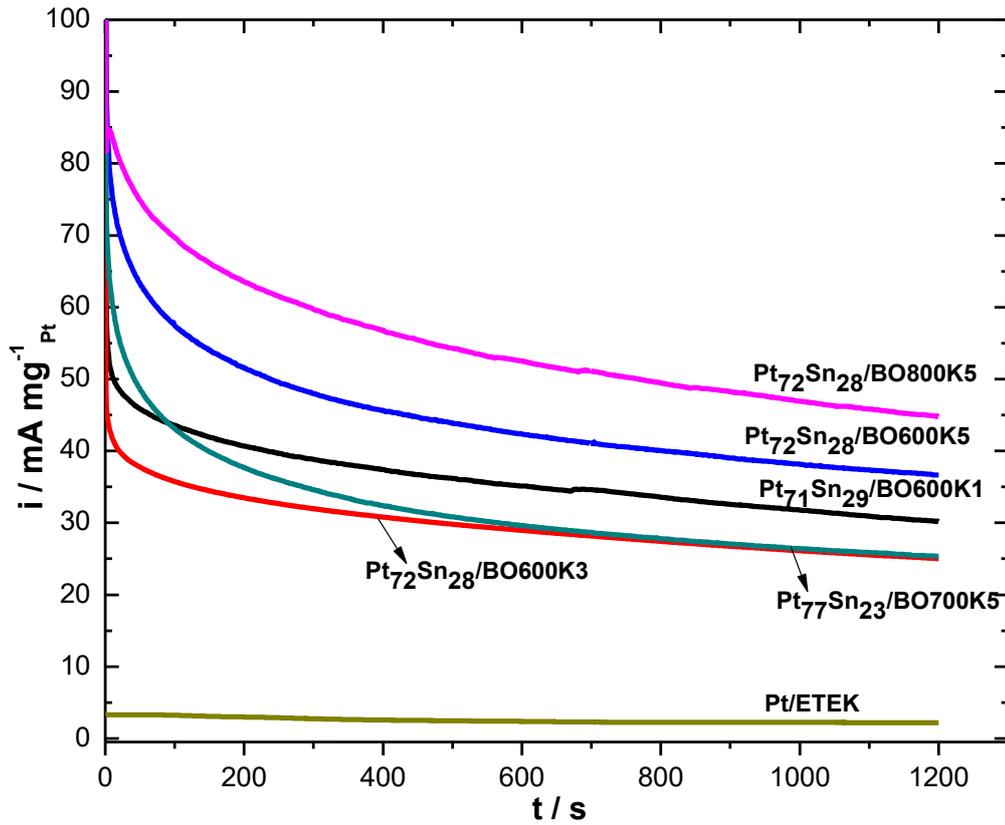


Figura 39. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de CH_3OH sobre os eletrocatalisadores da série $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BO}$.

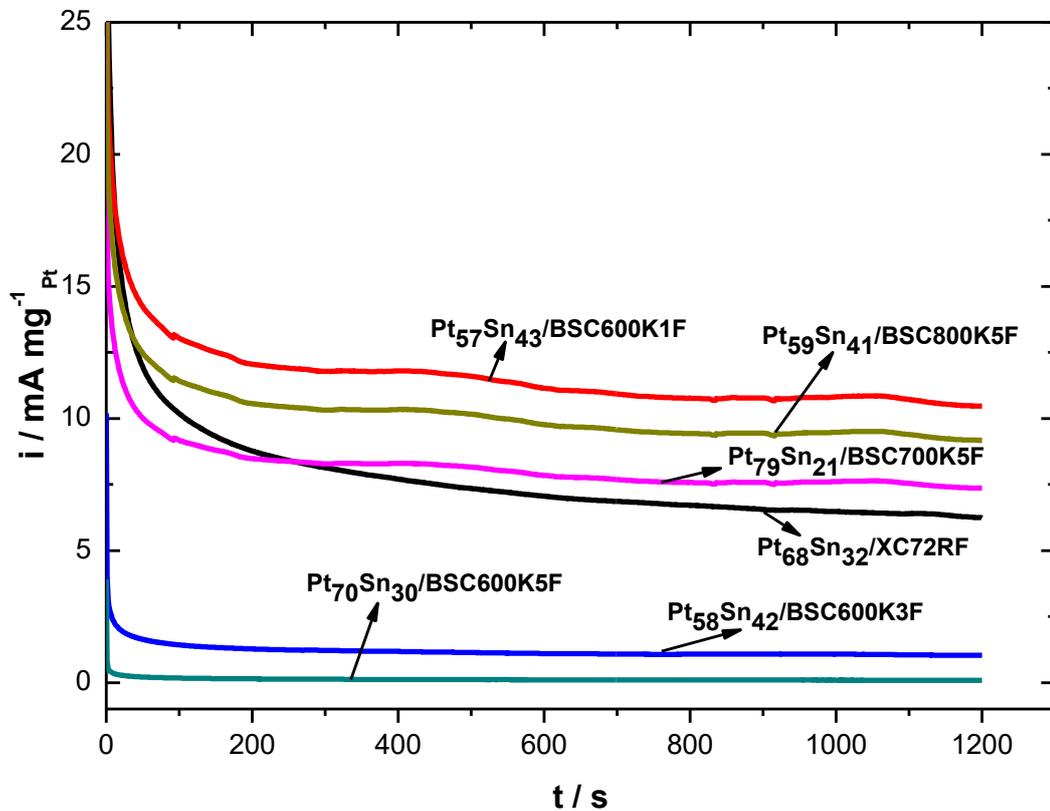


Figura 40. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre os eletrocatalisadores da série $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ funcionalizados.

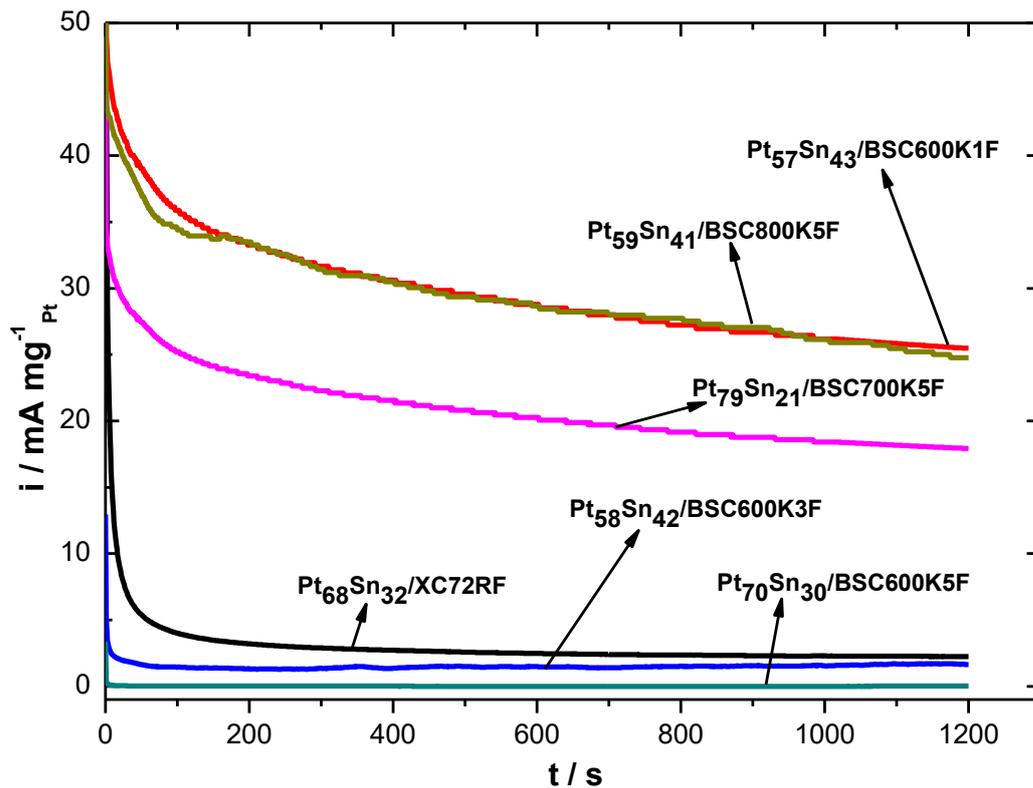


Figura 41. Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de CH_3OH sobre os eletrocatalisadores da série $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{BSC}$ funcionalizados.

Observou-se nas curvas cronoamperométricas que as correntes diminuem ligeiramente para os eletrocatalisadores nos segundos iniciais da reação, fato este que está relacionado ao mecanismo da oxidação do etanol, que envolve etapas de adsorção química dissociativa e remoção oxidativa dos adsorbatos (ZHANG, 2008). Após cerca de 300 s de reação observou-se um decaimento mais lento, porém contínuo, das correntes de oxidação do etanol, provavelmente produzido pela eliminação das impurezas superficiais resultantes da oxidação incompleta do mesmo.

Decorrido este tempo, houve a tendência ao estabelecimento de um estado quase estacionário, com correntes que diminuem lentamente com o tempo.

Assim, a ordem de atividades catalíticas decorridos 20 minutos de reação para as séries de eletrocatalisadores estão dispostos na tabela 14.

Tabela 14. Ordem da atividade catalítica dos catalisadores em estudo, por cronoamperometria.

Combustível	Ordem de Atividade Catalítica		
	Pt _x Sn _y /BSC	Pt _x Sn _y /BO	Pt _x Sn _y /BSCF
Etanol	Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC800K5R> Pt ₈₆ Sn ₁₄ /BSC800K5> Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC700K5> Pt ₈₀ Sn ₂₀ /BSC600K5> Pt ₇₅ Sn ₂₅ /BSC600K3> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC600K1> Pt/BSC600K1	Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K3> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO800K5> Pt ₇₇ Sn ₂₃ /BO700K5> Pt ₇₁ Sn ₂₉ /BO600K1	Pt ₅₇ Sn ₄₃ /BSC600K1F> Pt ₅₉ Sn ₄₁ /BSC800K5F> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC700K5F> Pt ₆₈ Sn ₃₂ /XC72RF > Pt ₅₈ Sn ₄₂ /BSC600K3F> Pt ₇₀ Sn ₃₀ /BSC600K5F
Metanol	Pt ₈₆ Sn ₁₄ /BSC800K5> Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC800K5R> Pt/BSC600K1> Pt ₇₃ Sn ₂₇ /BSC700K5> Pt ₇₅ Sn ₂₅ /BSC600K3> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC600K1> Pt ₈₀ Sn ₂₀ /BSC600K5	Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO800K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K5> Pt ₇₁ Sn ₂₉ /BO600K1> Pt ₇₇ Sn ₂₃ /BO700K5> Pt ₇₂ Sn ₂₈ /BO600K3	Pt ₅₇ Sn ₄₃ /BSC600K1F> Pt ₅₉ Sn ₄₁ /BSC800K5F> Pt ₇₉ Sn ₂₁ /BSC700K5F> Pt ₆₈ Sn ₃₂ /XC72RF > Pt ₅₈ Sn ₄₂ /BSC600K3F> Pt ₇₀ Sn ₃₀ /BSC600K5F

No teste cronoamperométrico, observa-se novamente que os eletrocatalisadores de melhores desempenhos, estão associados aos materiais que foram pirolisados a temperatura de 800°C com mesma ativação química para a duas séries de materiais (carvões BSC e BO), existindo alguns desvios quanto a temperatura de carbonização e ativação química na eletro-oxidação de etanol da série Pt₇₂Sn₂₈/BO600K3; podemos supor que as características do carvão ativado podem influenciar na resposta para a eletro-oxidação dos álcoois.

Os eletrocatalisadores que foram sintetizados a partir do material suporte alternativo funcionalizado com HNO₃, tiveram de alguma forma seu desempenho influenciado pelas prováveis modificações no material suporte, que fez com o carvão microporoso BSC600K1F, quando reduzido metais sobre ele tivesse uma atividade catalítica superior ao que vinha sido demonstrado pelos materiais sintetizados nas séries BSC e BO.

Podemos supor que a composição elementar do carvão ativado, pode estar influenciando nas medidas, uma vez que a quantidade de N e O influenciam na resposta eletroquímica do material, pois eles ancoram melhor as nanopartículas metálicas no suporte (AKSOYLU; FREITAS; FIGUEIREDO, 2000). O eletrocatalisador Pt/ETEK, não teve boa resposta de corrente no intervalo de potencial aplicado à técnica cronoamperometria.

5. CONCLUSÃO

De acordo com a técnica de EDX, foram obtidos composições experimentais próximas aos valores nominais desejados para as séries de catalisadores Pt_xSn_y/BSC , Pt_xSn_y/BO e Pt_xSn_y/BSC funcionalizados. O que indica que houve a formação de ligas metálicas para os catalisadores em estudo.

A análise morfológica do material suporte por MEV, permitiu observar diferentes morfologias superficiais sem a formação de poros (BSC600), superfícies com poros (BSC600K1 a BSC800K5), mostrando que o processo de pirólise/ativação influencia nas características do carvão produzido.

A partir dos resultados de DRX verificou-se que ocorreu, em certa extensão, a formação de liga nos eletrocatalisadores sintetizados para ambas as séries de carvão, sendo estes evidenciados com as respectivas mudanças no parâmetro de rede da Pt pura, inferindo assim a inserção de Sn.

A análise morfológica dos eletrocatalisadores de Pt e PtSn suportados em carvão ativado de biomassa BSC600K1, por MEV, mostrou a provável distribuição de partículas sobre o substrato de carbono, podendo ser observado através desta técnica boa dispersão, distribuição e pequenos aglomerados provavelmente formados pelos óxidos presentes em cada catalisador, sendo confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Através de medidas voltamétricas normalizadas por massa de metal (Pt), para eletro-oxidação do etanol e metanol, foi possível atribuir, aproximadamente, a seguinte ordem de atividades após 15 ciclos, em etanol, $Pt_{73}Sn_{27}/BSC800K5R > Pt_{86}Sn_{14}/BSC800K5 > Pt_{73}Sn_{27}/BSC700K5 > Pt_{80}Sn_{20}/BSC600K5 > Pt_{75}Sn_{25}/BSC600K3 > Pt_{79}Sn_{21}/BSC600K1 > Pt/BSC600K1$; em metanol

Pt₈₆Sn₁₄/BSC800K5>Pt₇₃Sn₂₇/BSC800K5R>Pt/BSC600K1>Pt₇₃Sn₂₇/BSC700K>

Pt₇₅Sn₂₅/BSC600K3> Pt₇₉Sn₂₁/BSC600K1> Pt₈₀Sn₂₀/BSC600K5.

Para as séries de eletrocatalisadores BO: em etanol

Pt₇₂Sn₂₈/BO600K3>Pt₇₂Sn₂₈/BO600K5>Pt₇₂Sn₂₈/BO800K5>Pt₇₇Sn₂₃/BO700K5>

Pt₇₁Sn₂₉/BO600K1; já em metanol Pt₇₂Sn₂₈/BO800K5> Pt₇₂Sn₂₈/BO600K5>

Pt₇₁Sn₂₉/BO600K1> Pt₇₇Sn₂₃/BO700K5> Pt₇₂Sn₂₈/BO600K3.

Para as séries de eletrocatalisadores BSC funcionalizados: em etanol

Pt₅₇Sn₄₃/BSC600K1F> Pt₅₉Sn₄₁/BSC800K5F> Pt₇₉Sn₂₁/BSC700K5F>

Pt₆₈Sn₃₂/XC72RF> Pt₅₈Sn₄₂/BSC600K3F> Pt₇₀Sn₃₀/BSC600K5F; já em metanol

Pt₅₇Sn₄₃/BSC600K1F> Pt₅₉Sn₄₁/BSC800K5F> Pt₇₉Sn₂₁/BSC700K5F> Pt₆₈Sn₃₂/

XC72RF > Pt₅₈Sn₄₂/BSC600K3F> Pt₇₀Sn₃₀/BSC600K5F.

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho foram ativos em baixos potenciais para oxidação do metanol e etanol, ou seja, potenciais dentro da faixa aceitável para aplicação tecnológica (0,3 a 0,5 V).

Por fim, conclui-se que os carvões ativados obtidos a partir das cascas da Castanha-do-brasil (BSC) e do ouriço da Castanha-do-pará (BO) apresentaram elevada área superficial e boa capacidade elétrica, sendo promissor o seu uso como material suporte de baixo custo para eletrocatalisadores utilizados em células a combustível de álcool direto.

7. PERSPECTIVAS

No sentido de complementar este trabalho, sugere-se:

1. Sintetizar eletrocatalisadores de PtSn por outros métodos de redução, que melhorem a dispersão das nanopartículas sobre a superfície do carvão ativado de biomassa;
2. Fazer um estudo de carga metálica máxima suportada no carvão ativado de biomassa;
3. Utilizar técnicas espectro-eletróquímicas para o monitoramento dos produtos de oxidação, e
4. Testar os diferentes catalisadores em DEFC e DMFC.

8. REFERÊNCIAS

- AKSOYLU, A. E.; FREITAS, M. M. A.; FIGUEIREDO, J. L. Bimetallic Pt – Sn catalysts supported on activated carbon I . The effects of support modification and impregnation strategy. v. 192, p. 29–42, 2000.
- ALMEIDA, T. S.; PALMA, L.M.; LEONELLO, P.H.; MORAIS, C.; KOKOH, K.B.; ANDRADE, A.R. DE. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **Journal of Power Sources**, v.215, p.53-62, 2012.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium☆. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 28–38, 2 fev. 2011.
- ANTOLINI, E. Catalysts.for direct.ethanol fuel.cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, 2007, p. 1-12.
- BALATHANIGAIMANI, M. S.; SHIM, W.-G.; LEE, M.-J.; et al. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 6, p. 868–871, 2008.
- BASTOS, A. C. L. M. NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COMO SUPORTES PARA ELETROCATALISADORES BIMETÁLICOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL. 2015. 105 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2015.
- BRANDALISE, M. Preparação e caracterização de PtRu/C e PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia de redução via borohidreto de sódio. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de pesquisa energética e nucleares, Universidade de São Paulo, 2010.
- BRUNAER, S.; EMMETT, P. H.TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- CALVILLO, L.; CELORRIO, V.; MOLINER, R.; et al. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 19–27, 2013.
- CAMPOS, M. C. S. C. Preparação de materiais de carbono para a adsorção de compostos orgânicos voláteis (COV). 2012. 78 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO, Porto - Portugal. 2012.

CARMO, M. Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados em nanotubos de carbono para a oxidação direta de metanol. 2003. 63f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CHANG, S.C.; LEUNG L. W. H.; WEAVER, H. J. Metal crystallinity affects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal of Physical Chemistry**. v.4, p. 6013-6021, 1990.

CHETTY, R.; KUNDU, S.; XIA, W.; BRON, M.; SCHUHMANN, W.; CHIRILA V.; BRANDL, W.; REINECKE, T.; MUHLER, M. **Electrochim. Acta**, v.54, 2009, p. 4208-4215.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, v. 50, 2005, p. 5496-5503.

COLMATI JR., F. Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto. Tese de Doutorado, USP, 2007, p. 92.

CRISAFULLI, R. Preparação de eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e Ativação por Processos de Dealloying para Aplicação na Oxidação Eletroquímica do Etanol. São Paulo, 2013, IPEN. Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na área de tecnologia Nuclear – Aplicações.

ELMOUWAHIDI, A.; ZAPATA-BENABITHE, Z.; CARRASCO-MARÍN, F.; MORENO-CASTILLA, C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 185–190, 2012.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v.23, p.262-266, 2000.

GONZALEZ, M.J. C.T. Hable, M.S. Wrighton, **J. Phys. Chem. B**, v.102, 1998, p. 9881.
HOMMA A. K. O. Extrativismo vegetal ou plantio: qual a opção para a Amazônia? **Estudos avançados**, 2012; 26(74): 167-186.

HSU, H. Y.; TONGOL, B. J. Electrochemical and surface characteristics of carbon-supported PtSn electrocatalysts for ethanol electro-oxidation: possible application for inkjet ink formulations. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 1, p. 015012, 7 fev. 2013.

HUANG, T.; ZHANG, D.; XUE, L.; CAI, W. –B.; YU, A. A facile method to synthesize well-dispersed PtRuMoOx and PtRuWOx nanoparticles and their electrocatalytic activities for methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 192, 2009, p. 285–90.

HUANG, J.; HOU, H.; YOU, T. Highly Efficient Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid by Electrospun Carbon Nanofiber-Supported Pt_xAu_{100-x} Bimetallic Electrocatalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 11, 2009, p.1281–1284.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da extração vegetal e da silvicultura. Rio de Janeiro; 2010. v. 25, p. 11-19.

IWASITA, T. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **J. Braz. Chem. Soc.** 2002, vol.13, n.4, pp. 401-409.

IWASITA, T. **Electrochim. Acta**, v.47, 2002, p.3663.

JENG, K.T.; CHIEN, C. C.; HSU, N.Y.; YEN, S.C.; CHIOU, S. D.; LIN, S. H.; HUANG, W. M. Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt–Ru anode catalyst with controlled composition. **Journal of Power Sources**, v. 160, 2006, p. 97–104.

KALYANI, P.; ANITHA, A. Biomass carbon & its prospects in eletrochemical energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, n.10, p. 4034-4045, 2013.

KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; et al. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1–2, p. 89–102, 2008.

KNANI, S.; CHIRCHI, L.; BARANTON, S.; et al. A methanol – Tolerant carbon supported Pt–Sn cathode catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 17, p. 9070–9079, 2014.

KRUK, M.; JARONEIC, M. Gas Adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v.13, n.10, p.3169-3183, 2001.

LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Apllication to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.

LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v.49, p. 3901-3908, 2004.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4.ed. São Paulo, Sp.: Edgard Blucher, 1997.

LINARDI, M. **Introdução a Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1.ed. São Paulo, S.P.:Artliber Editora, 2010

LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A. Review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, 2006, p. 95–110.

LIU, H.; CAO, Y.; WANG, F.; HUANG, Y. Nitrogen-doped hierarchical lamellar porous carbon synthesized from the fish scale as support material for platinum nanoparticle electrocatalyst toward the oxygen reduction reaction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 2, p. 819–25, 2014.

LOPES, P. P; TICIANELLI. E. A. Estudo do efeito térmico em catalisadores de PtRu/C frente à reação de oxidação de Hidrogênio na presença de CO. **Química Nova**. V. 30, p.1256-1260, 2007.

MÜLLER, C.H.; FIGUEIRÊDO, F.J.C; CARVALHO, J.E.U. Características comparativas entre frutos e sementes de castanheira-do-brasil. Belém: EMBRAPA-CPATU, 1995. 21 p. (EMBRAPA-CPATU. Documentos, 82).

NAKAGAWA, N. KANEDA, Y. WAGATSUMA, M., TSUJIGUCHI, T. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. **Journal of Power Sources**, v.199, p.103–109, 2012.

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

OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ , E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, 2003, p. 55-62.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Fisissorção em Sólidos Macro e Mesoporosos. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2001.

PARK, K.W.; CHOI, J.H; LEE, S.A; PAK,C; CHANG, H; SUNG, Y.E. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell. ELSEVIER, 2004, p. 236-242.

PHILIPPE SERP, BRUNO MACHADO. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. **Royal Social of Chemistry**, Londres, 2015.

PRABHURAM, J.; ZHAO, T. S.; LIANG, Z. X.; CHEN, R. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. *Electrochimica Acta*, v. 52, 2007, p. 2649–56.

PROENÇA, M.S. Preparação de carvões ativados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas. Tese de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia.116pp. 2011.

QUADROS, F. M. Estudo de eletrocatalisadores de PtRuSn/NTCPM para célula a combustível de etanol direto (DEFC).2014. 116 f. Tese (Doutorado em Química) -

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2014.

QIAO, Y.; Li, C. M.J. *Mater. Chem.* 2011, 21, 4027–4036.

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

SALGADO, J. R. C; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparadas por diferentes métodos. *Eclética Química*, v. 28, nº 2, 2003, p.1.

SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. ***Journal of Power Sources***, v. 208, p. 96–119, jun. 2012.

SCHAEFER, Hans-Eckhardt. *Nanoscience: the Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*. Springer. Londres. 2010.

DA SILVA, E. L.; ORTEGA VEGA, M. R.; CORREA, P. D. S.; et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 39, n. 27, p. 14760–14767, 2014.

SILVA, E. A. L. da. CATALISADORES DE Pt e PtSn SUPORTADOS EM BIOCÁRVÕES ATIVADOS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL. 2016. 119 f. Tese (Doutorado em Química. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2016.

SOUZA, L. K. C. Produção de Carvão mesoporoso baseado em resina fenólica e Carvão microporoso a partir do caroço do açaí e sua aplicação na captura de CO₂. 2014. 68 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2014.

SOUZA, J.P.I; QUEIROZ, S.L; NART, F.C. Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas – A técnica de DEMS. USP – Instituto de Química de São Carlos, SP, 2000.

SOUZA, J.P.I; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. *J. Phys. Chem.*, v. 106, 2002, p. 9825.

SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; NETO, E.T.; CALEGARO, M.L.; SPINACE, E.V.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 6, p. 1589-1593, 2010.

SPINACÉ, E.V; LINARDI, M; NETO, A.O. Catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. *Science Direct*, 2005. p. 365-369.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648–654, 2004.

STEVANOVIĆ, S.; TRIPKOVIĆ, D.; J. ROGAN; K. POPOVIĆ; J. LOVIĆ; A. TRIPKOVIĆ; V. M. JOVANOVIĆ. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation. **Journal Solid State Electrochemistry**, DOI 10.1007/s10008-012-1755-y, 2012.

THEPKAEW, J.; THERDTHIANWONG, S.; KUCERNAK, A.; THERDTHIANWONG, A. Electrocatalytic activity of mesoporous binary/ternary PtSn-based catalysts for ethanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 685, p. 41–46, 2012.

WANG, G.; SUN, G.; ZHOU, Z.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, S.; GUO, J.; YANG, S.; XIN, Q.; YI, B. Performance improvement in direct methanol fuel cell cathode using high mesoporous area catalyst support. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 1, 2005, p. A12-A16.

WANG Y.; CHEN S. K.; MISHLER J.; CHO C.S.; ADROHER C.X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **App. Energy**, Issue 4, v.88, p. 981, 2011.

WANG, D.; GENG, Z.; LI, B.; ZHANG, C. High performance electrode materials for electric double-layer capacitors based on biomass-derived activated carbons. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 377–384, 2015.

WEBLEY, P.A.; SUN, Y. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 883-892, 2010.

WEN, Z. H.; Wang, Q.; Li, J. H. **Adv. Funct. Mater.** 2008, 18, 959–964.

WU, G.; SWAIDAN, R.; CUI, G. Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 172, 2007, p. 180–188.

WU, H.C.; CHANG, C. C.; TSENG, H.P.; et al. Volumetric distribution of Pt nanoparticles supported on mesoporous carbon substrates studied by X-ray photoelectron spectroscopy depth profiling. **Carbon**, v. 54, p. 389–395, 2013.

XU, C.; ZHAO, T. S. In situ measurements of water crossover through the membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 168, 2007, p. 143–153.

ZAINOODIN, A. M.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. Electrode in direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4606–4621, 2010.

ZHANG, J. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst Layers. Fundamentals and Applications. Springer, 2008. p.172-180.

ZHANG J.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1425-1430, 2004.

ZHANG, S.; FU, R.; WU, D.; XU, W.; YE, Q.; CHEN, Z. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. **Carbon**, v.42, p.3209–3216, 2004.

ZHOU, T.; WANG, H.; JI, S.; LINKOV, V.; WANG, R. Soybean-derived mesoporous carbon as an effective catalyst support for electrooxidation of methanol. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 427–433, 2014..

YE, J. S.; LIU, X.; CUI, H. F.; ZHANG, W.; SHEU, F.; LIM, T. ; Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, **Electrochemistry Communications**, v.7, p.249, 2005.