

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

AMANDA JHULYA SILVA OLIVEIRA

ESTUDO SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA A REAÇÃO  
DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

ITACOATIARA - AM  
2021

AMANDA JHULYA SILVA OLIVEIRA

**ESTUDO SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA A  
REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologias da Universidade Federal do Amazonas - ICET/UFAM, como requisito para obtenção do título de bacharela em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. ELSON ALMEIDA DE SOUZA

ITACOATIARA  
2021

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira , Amanda Jhulya Silva  
O48e      Estudo sobre o desenvolvimento de catalisadores para a reação de eletro-oxidação de álcoois / Amanda Jhulya Silva Oliveira . 2021  
38 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Elson Almeida de Souza  
TCC de Graduação (Química Industrial) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Células a combustível. 2. Eletro-oxidação. 3. Álcoois. 4. Eletrocatalisadores. I. Souza, Elson Almeida de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## AGRADECIMENTO

- Agradeço primeiramente aos meus pais, Sérgio e Claudia, por todos os ensinamentos, conselhos, incentivo e apoio, por muitas vezes acreditarem em mim mais do que eu mesma, pela boa educação e pelo espelho de humildade e força que sempre transpareceram durante minha vida, obrigado e amo vocês, e a vocês cabem boa parte das minhas conquistas, e isso se estende às minhas irmãs, Ana Clara e Ândria, muito obrigada pelos momentos de distração e por serem muito mais do que laços de sangue, mas também minhas eternas amigas.
- Ao meu namorado e parceiro, Gabriel Marques, que chegamos enfim juntos até aqui, obrigada pelo apoio, amor, compreensão, companheirismo, motivação e todos os momentos de risadas e de choro que compartilhamos nessa árdua jornada acadêmica.
- Aos meus tios e tias, Simone, Silvio, Salime, Maura, Geraldo, Célia e Sueli, por todo suporte, conselhos e pela disposição de sempre prontamente me ajudar, assim como meus queridos avós Elizeth e Manoel, obrigada por tudo.
- A todos os professores que passaram por mim durante essa caminhada, em especial ao meu orientador Dr. Elson Almeida de Souza, ao doutorando professor Moysés Batista, professor Dr. Gustavo Perotti, professor Dr. Paulo Maia e a professora Dra. Fabiana Paschoal, pelo bom exemplo que sempre foram para mim, não só de profissionalismo, mas também de generosidade e atenção, obrigada por todos os ensinamentos, conversas e conselhos.
- Aos amigos que esse curso me deu em especial à Thais Soriano, Gabriela Moura, Clícia Amazonas e Luís Henrique, obrigada pelas horas de estudo, pelos momentos de lazer e distrações, e por sempre sermos suporte quando alguém precisa. Também agradeço à minha amiga/irmã Nayla Kathusya, que nossa amizade continue perdurando, obrigada pelas horas de desabafo e por sempre ter uma palavra de conforto e positividade importante durante o curso.
- Ao meu companheiro de quatro patas Jhon, por todo amor e empolgação que sempre me recebia ao chegar em casa, e por nunca deixar que me sinta sozinha, pelo amor mais puro.
- E em memória da minha avó Maria Lima, que muito fez por mim e que estará sempre em meu pensamento, obrigada por tudo e por tanto.

## RESUMO

Células a combustível de álcool direto (DAFCs) como metanol (DMFC) e etanol (DEFC), são fontes de energia promissoras frente à problemática envolvendo a energia advinda de combustíveis fósseis e a crescente demanda. DMFC e DEFC atuam por meio da conversão de energia química contida nas reações de oxidação e redução em energia elétrica por meio de um sistema eletroquímico constituído basicamente de dois eletrodos ânodo e cátodo e um eletrólito. Atualmente atenta-se à resolução de inconvenientes referentes à oxidação do combustível através dos catalisadores empregados para tal, a fim de garantir o funcionamento adequado na célula a combustível. Os principais catalisadores utilizados para a reação são aqueles constituído de Pt, no entanto seu uso é limitado pelo alto custo do elemento e sua atividade catalítica debilitada pelos intermediários formados durante a eletro-oxidação dos álcoois. Nesse sentido, esse trabalho tem por objetivo exibir brevemente eletrocatalisadores anódicos para a oxidação de álcoois em uma DAFC, restringindo-se as contribuições de três metais de transição de baixo custo (Fe, Ni e Co), assim como alternativas de catalisadores isentos de Pt. Ao fim, é evidente a importância de seguir com os estudos em metais ditos não nobres, pois o fator econômico proporcionado por esses é algo significativo para acessibilidade da tecnologia, aliado a resultados promissores relatados para tais eletrocatalisadores na oxidação de álcoois.

## ABSTRACT

Direct alcohol fuel cells (DAFCs) such as methanol (DMFC) and ethanol (DEFC) are promising energy sources in the face of problematic fossil fuel energy and growing demand. DMFC and DEFC act through the conversion of chemical energy contained in the oxidation and reduction reactions into electrical energy through an electrochemical system consisting basically of two anode and cathode electrodes and an electrolyte. Currently, attention is paid to the resolution of inconveniences related to fuel oxidation through the catalysts used for this purpose, to ensure proper functioning in the fuel cell. The main catalysts used for the reaction are those consisting of Pt, however its use is limited by the high cost of the element and its kinetics weakened by the intermediates formed during the electro-oxidation of alcohols. Thus, this work aims to briefly show anodic electrocatalysts for the oxidation of alcohols in a DAFC, restricting the contributions of three low cost transition metals (Fe, Ni and Co), as well as Pt-free catalyst alternatives. Finally, the importance of continuing with studies on non-noble metals is evident, as the economic factor provided by these is something significant for the accessibility of the technology, together with the promising results reported for such electrocatalysts in the oxidation of alcohols.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEM.....	12
<b>Figura 2</b> - Tipos de CaCs e suas respectivas temperaturas e reações.....	13
<b>Figura 3</b> - Célula a combustível de álcool direto (DAFC).....	15
<b>Figura 4</b> - Esquema para a formação de intermediários na eletro-oxidação de metanol.....	17
<b>Figura 5</b> - Esquema para a formação de intermediários na eletro-oxidação de etanol.....	18
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática do CO adsorvido na forma linear, em ponte e triplamente coordenada, respectivamente na superfície de Pt.....	20

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Reações eletroquímicas em DMFC e DEFC e suas características.....	17
<b>Tabela 2</b> - Subprodutos da reação de eletro-oxidação do metanol e etanol.....	20



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	11
3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO (DAFC).....	14
3.1    Mecanismos de eletro-oxidação de metanol e etanol.....	16
3.2    Intermediários da reação - monóxido de carbono adsorvido (CO <sub>ads</sub> ).....	19
4. ELETROCATALISADORES PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO EM DAFCs.....	21
4.1    Pt monocatalisador.....	21
4.2    Ligas de Pt.....	23
4.3    Pt com metais de baixo custo.....	25
4.4    Eletrocatalisadores livres de Pt.....	28
5. CONCLUSÃO.....	31
REFERÊNCIAS.....	32

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental, especialmente com a queima de combustíveis fósseis aliada à grande demanda energética, faz com que o interesse por fontes mais ecológicas e não prejudiciais à saúde e ao meio ambiente sejam estudadas e investidas, nesse sentido, uma alternativa promissora para se obter energia “limpa” é a tecnologia das Células a Combustível (CaC).

As CaC operam na conversão direta de energia química proveniente das reações de oxidação e redução em energia elétrica, através de um sistema constituído de dois eletrodos, ânodo e cátodo, onde ocorre a entrada do combustível e comburente respectivamente no sistema, e o eletrólito, que se localiza entre os eletrodos. O uso dessa tecnologia contribui para a redução do consumo de energia advinda da queima de combustíveis fósseis e conseqüentemente a diminuição dos impactos ambientais, podendo atuar em sistema estacionário, portátil e móvel (veículos) (CYRIL; SARAVANAN, 2020).

Apesar de muito promissor a tecnologia das CaCs ainda enfrenta algumas dificuldades quanto a estrutura e operação. Por meio de pesquisas, alguns desses inconvenientes já estão sendo superados, como a substituição do combustível hidrogênio por células alimentadas por álcoois (DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell), devido aos contratempos operacionais e de infraestrutura, nesse sentido substâncias como metanol, etanol e outros álcoois estão em crescente investigação para uso em DAFC (FERREIRA *et al.*, 2010; SIWAL *et al.*, 2019).

Outra questão muito importante está relacionada aos catalisadores utilizados para a eletro-oxidação desses álcoois e seu custo para o sistema. Durante a reação de oxidação do composto orgânico, espécies intermediárias são formadas, entre elas especialmente o monóxido de carbono (CO), tal espécie é fortemente adsorvida na superfície do catalisador comumente a base de platina, essa adsorção provoca uma diminuição na eficiência da reação, ocasionada pela inibição dos sítios ativos do catalisador (GONZALEZ, 2000; TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

Logo, a busca por catalisadores capazes de auxiliar o não envenenamento catalítico por meio do fornecimento de espécies oxigenadas faz-se necessário. Tais espécies auxiliam na oxidação de intermediários, principalmente o monóxido de carbono adsorvido ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A adição de outros elementos à platina (Pt) contribui para esse objetivo, e por várias décadas metais como estanho (Sn), ródio (Rh) e rutênio (Ru) foram inseridos e estudados sobre várias perspectivas, como em diferentes composições, diferentes

álcoois e meios (ácido ou básico) (KIM *et al.*, 2012; SOUZA, 2014; SOUZA 2009; ZIGNANI *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2018).

Outras composições catalíticas alternativas e interessantes são as constituídas por outros metais também presentes no bloco d da tabela periódica como níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co), ditos não nobres, seja com o objetivo principal de aperfeiçoar catalisadores utilizando as propriedades eletroquímicas de cada elemento em base de Pt, ou somente os mesmos suportados em carbono, como é o caso do Ni e seu hidróxido [Ni(OH)<sub>2</sub>] (SILVA; ÂNGELO; DALLANTONIA, 2010). Essa nomenclatura, não nobres, tem relação com a abundância desses metais e conseqüentemente o valor, sendo mais baratos que os descritos anteriormente, auxiliando na diminuição do custo final do sistema (ALMEIDA; KOKOH; ANDRADE, 2011; SILVA; ÂNGELO; DALLANTONIA, 2010).

Diante disso, o objetivo desse trabalho é expor brevemente o desenvolvimento de catalisadores alternativos para a eletro-oxidação de álcoois, com ênfase na utilização de metais não nobres e suas contribuições. A discussão será feita sobre três aspectos: a atuação de dois principais combustíveis líquidos (metanol e etanol), o emprego preferencialmente de catalisadores de Pt e suas limitações, e o desenvolvimento de conjuntos catalíticos alternativos de baixo custo para a reação de eletro-oxidação de álcoois. Por meio da análise desses fatores, podemos entender os requisitos e empecilhos do uso de catalisadores eficientes frente à oxidação de álcoois.

Para a execução dos objetivos buscou-se referências bibliográficas em quatro bases de dados: *ScienceDirect*, *Elsevier*, *Royal Society of Chemistry* e *Google Acadêmico*, no período de abril a junho de 2021. Foram selecionados trabalhos publicados entre 2000 e 2021, utilizando palavras-chaves como eletrocatalisadores, álcoois e eletro-oxidação, escritos em inglês ou português.

## 2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

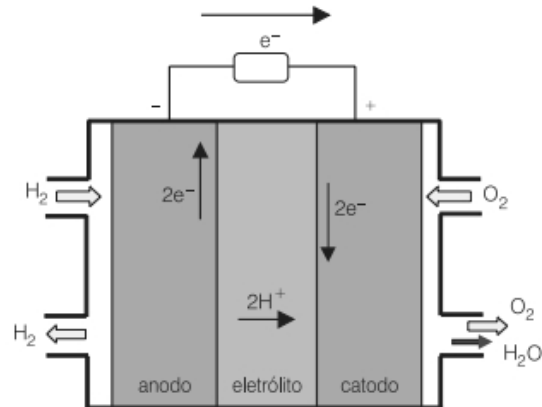
O primeiro conceito de células a combustível foi introduzido por Sir William Grove, químico britânico, em 1839. Grove realizava experimentos de eletrólise da água, operando um sistema constituído por dois eletrodos de platina imersos em água acidificada por ácido sulfúrico. Quando o sistema era submetido à corrente, oxigênio no polo positivo e hidrogênio no polo negativo eram gerados. Grove observou que ao cessar a corrente, os gases permaneciam na superfície da platina. Quando um circuito externo foi ligado ao sistema, concluiu-se que ali havia fluxo de corrente elétrica (OLABI; WILBERFORCE; ABDELKAREEM, 2021). Desde então, diversos estudos relacionados às células a combustível se originaram, e a tecnologia se expandiu, e hoje contribui como alternativa próspera de obtenção de energia bastante cobijada no mundo.

As células a combustível trabalham na conversão de energia química contida nas reações de oxidação e redução em energia elétrica, ou seja, não são fontes diretas de energia, mas sim conversores eficientes. Na sua forma mais simples, é constituída por dois eletrodos, ânodo e cátodo, que são separados por um eletrólito, esse pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions, saturado com um líquido ou um sólido (óxido de zircônio), e operar em alta ou baixa temperatura (OLABI; WILBERFORCE; ABDELKAREEM, 2021; TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

A CaC pode ser projetada para funcionar com uma grande variedade de combustíveis, o comburente comum nas CaC é o oxigênio molecular ( $O_2$ ) devido à disponibilidade no ar e alta reatividade, e o combustível reconhecidamente mais eficaz é o hidrogênio ( $H_2$ ), sua reatividade é superior entre todos os outros combustíveis, como álcoois (OLABI; WILBERFORCE; ABDELKAREEM, 2021).

Para seu funcionamento, o combustível, nesse caso o  $H_2$ , é inserido no compartimento anódico, onde é oxidado produzindo elétrons e prótons  $H^+$ , sendo estes conduzidos ao cátodo onde se realiza a redução do comburente, o  $O_2$ , gerando água ( $H_2O$ ). O eletrólito atua no transporte dos prótons gerados no processo, os elétrons circulam através do circuito externo que une os eletrodos completando a reação e produzindo trabalho elétrico, conforme a Figura 1 (OLABI; WILBERFORCE; ABDELKAREEM, 2021; TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

**Figura 1** - Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEM.



Fonte: Adaptada VILLULLAS; TICIANELLI; GONZALEZ, 2002.

Atualmente são cinco principais tipos de células a combustível desenvolvidas e em constante desenvolvimento, são elas:

**PAFC** - Células a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*);

**AFC** - Célula a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell*);

**MCFC** - Célula a Combustível de Carbono Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*);

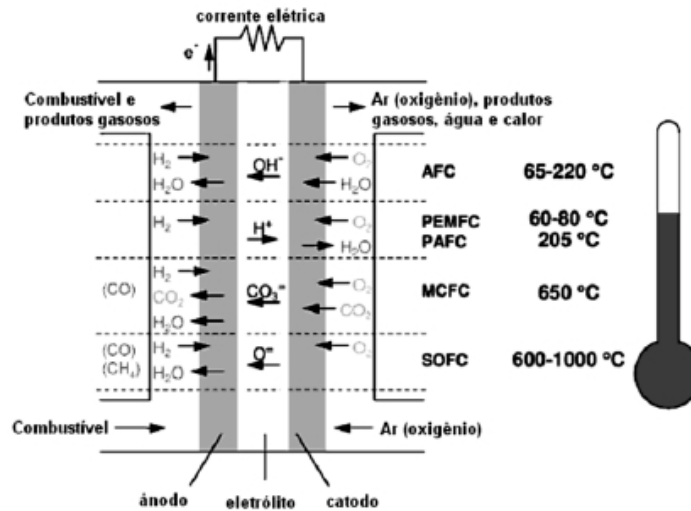
**SOFC** - Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxid Fuel Cell*);

**PEMFC** - Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico Sólido (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*);

As células se distinguem por dois fatores, o eletrólito empregado e a temperatura em que operam. Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), utilizam como eletrólito ácido fosfórico e trabalham em temperaturas entre 160-220 °C. Em células a combustível alcalinas (AFC) o eletrólito é uma solução de hidróxido de potássio e a temperatura empregada é em torno de 70 °C. Nas células a combustível de carbono fundido (MCFC) utiliza-se uma mistura de carbonato de lítio e potássio fundidos como eletrólito, a temperatura de trabalho nessa célula é de 600 °C. Já em células a combustível de óxido sólido (SOFC) o eletrólito empregado consiste em uma cerâmica de zircônio e a temperatura nessa célula está na ordem de 1000 °C. Por fim, células a combustível de eletrólito polimérico sólido (PEMFC), apresentam como eletrólito uma membrana trocadora de prótons, como Nafion®, por exemplo, que permite o transporte de carga elétrica no interior do sistema. A membrana é quimicamente inerte em meios redox, operam em uma faixa de temperatura de 60 a 80 °C (AKINYELE; OLABODE; AMOLE, 2020; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ,

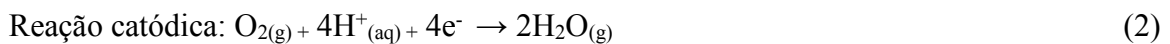
2002). Os tipos de células a combustível citadas e suas respectivas temperatura e reações são apresentados na Figura 2.

**Figura 2** - Tipos de CaCs e suas respectivas temperaturas e reações.



Fonte: BARBIR, F. (2005)

As PEMFCs se mostram mais promissoras dentre as células a combustível, e isso está relacionado com a temperatura relativamente baixa em que operam, por sua elevada capacidade de geração de densidade de potência e pela possibilidade de aplicações veiculares, estacionárias e em dispositivos portáteis (GOMES, 2013; TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005). O combustível mais vantajoso para PEMFCs é o hidrogênio este, confere ao sistema densidades de correntes elevadas, e sua reação completa fornece como produto apenas eletricidade, calor e água, como exibe as Reações 1 a 3:



A obtenção desse combustível gasoso implica diretamente no seu desempenho, a forma mais positiva para CaC é a utilização do hidrogênio advindo da eletrólise da água, onde o combustível é obtido com alto grau de pureza. Apesar de gerar hidrogênio de forma livre, o processo ainda é inviável visto o elevado custo financeiro, tornando mais interessante economicamente a segunda forma de obtenção do gás, que consiste na reforma de

hidrocarbonetos, como gás natural, biogás, metanol, etanol etc. No entanto, essa rota gera um elemento indesejado, o CO, que para catalisadores de platina é prejudicial devido a obstrução de seus sítios ativos pela forte adsorção da espécie (CYRIL; SARAVANAN, 2020; SPINACÉ et al., 2004).

Além das formas de obtenção, outro contratempo envolvendo o hidrogênio é o seu transporte e infraestrutura por se tratar de um gás inflamável, assim a compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e conseqüentemente de custo elevado (SPINACÉ et al., 2004).

Diante disso, o desenvolvimento de células a combustível que possam operar com combustíveis líquidos, como os álcoois, possibilita a aplicação em veículos e em equipamentos portáteis, nesse sentido metanol e etanol apresentam-se como duas opções de álcoois bastantes promissoras para alimentação da célula.

### **3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO (DAFC)**

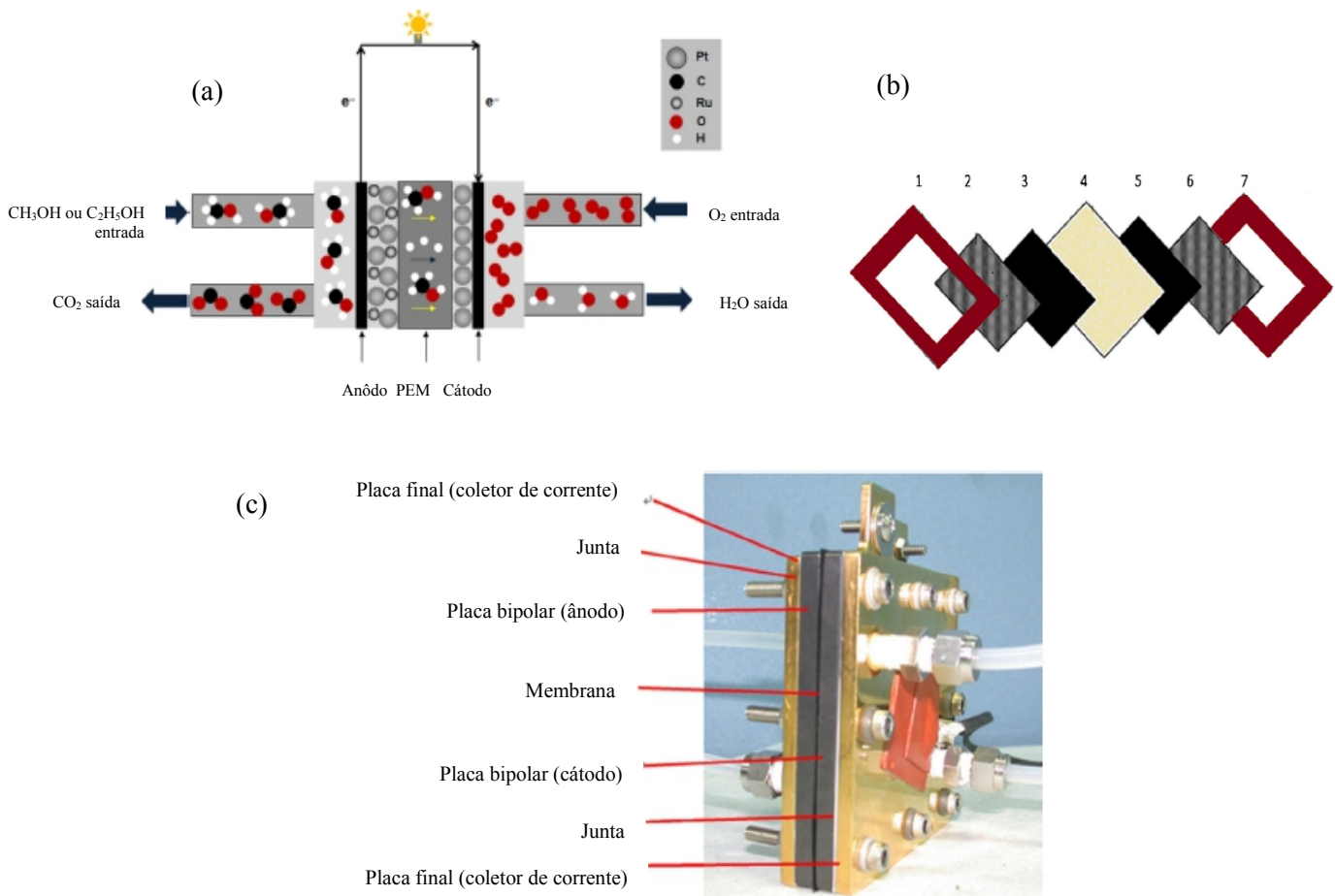
As DAFCs apresentam alto potencial para a produção de energia elétrica que dispõe de um combustível alternativo ao uso do hidrogênio, e são particularmente adequadas para aplicações portáteis, pois inibe a complexidade de armazenamento e manuseio associados aos combustíveis gasosos. Os álcoois mais comuns usados são metanol, etanol, propanol, glicerol e etilenoglicol, todavia células a combustível de metanol direto (DMFC) e célula a combustível de etanol direto (DEFC) são as DAFCs mais notáveis visto que são amplamente estudadas e com alguns protótipos e produtos já produzidos. Os estudos existentes sobre as DAFCs têm como intuito a maximização de seu desempenho como as condições de operação e os eletrocatalisadores utilizados (ELSAID et al., 2021; KARIM; KAMARUDIN, 2021).

As DMFCs e DEFCs são classificadas como subcategorias de células a combustível de membrana polimérica, visto seu design, funcionamento e configuração interna operando a temperaturas entre 60 e 130 °C, sendo um sistema simples e adequado para aplicações como fontes de energia para eletrônicos portáteis (AKINYELE; OLABODE; AMOLE, 2020; DAS et al., 2020; KARIM; KAMARUDIN, 2021).

A configuração de uma DMFC e DEFC, consiste em vários componentes como demonstra a Figura 3, a estrutura semelhante à PEMFC exhibe a membrana (trocadora de prótons ou de ânions), dois eletrodos (ânodo e cátodo), sistema de catalisador (catalisador e suporte) para eletrodos e duas camadas de difusão a gás. O eletrólito da membrana permanece

emparelhado entre os eletrodos, que por sua vez são conectados por um fio condutor externo para que ocorra o transporte de elétrons do ânodo para o cátodo. Na membrana presente dentro de uma DMFC ou DEFC pode haver uma troca de prótons (meio ácido) ou uma troca aniônica (meio alcalina) (AKINYELE; OLABODE; AMOLE, 2020; DAS et al., 2020).

**Figura 3** - Célula a combustível de álcool direto (DAFC). (a) Esquema ilustrativo de uma DAFC em meio ácido; (b) Partes constituintes de um conjunto de eletrodo de membrana: vedação de gaxeta (1-7), camadas de difusão de gás (2 e 6), camadas de catalisador (3 e 5) e membrana eletrolítica (4); (c) uma DMFC e seus componentes.



Fonte: Adaptado DAS et al., 2020.

A grande vantagem do uso do metanol está na sua estrutura molecular simples de apenas um carbono, diminuindo a complexidade da reação, em contraponto sua toxicidade ainda é um fator relevante para seu uso. Com relação ao etanol, este que apresenta menor toxicidade, pode ser obtido por meio de biomassa por fermentação, e sendo o menor álcool com



cadeia C-C pode auxiliar no desenvolvimento da reação de eletro-oxidação de moléculas maiores com ligações C-C, além de exibir densidade de energia mais elevada que o metanol se completamente oxidado à  $\text{CO}_2$ , como resume a Tabela 1 (MONYONCHO; WOO; BARANOVA, 2018).

Numerosas pesquisas são desenvolvidas com a finalidade de solucionar os problemas que ocorrem em DMFC e DEFC, como o cruzamento do metanol através da membrana conhecido como *crossover*, baixa condutividade iônica, uso limitado de platina visto o alto custo e catalisadores de baixa atividade, e no caso de DEFC, a quebra da ligação C-C. O *crossover* do álcool e a condutividade iônica podem ser superados com o desenvolvimento de novas membranas, sobre os catalisadores ainda é considerável o uso de Pt, no entanto pelas suas limitações outras composições catalíticas estão sendo estudadas (AKINYELE; OLABODE; AMOLE, 2020; DAS et al., 2020).

### **3.1 Mecanismos de eletro-oxidação de metanol e etanol**

Na célula a combustível alimentada por metanol e etanol em meio ácido, após a inserção do combustível no compartimento anódico, ele é oxidado liberando elétrons e gerando prótons esse último segue transportado pelo eletrólito em direção ao compartimento catódico, e os elétrons liberados circulam no circuito externo produzindo energia, assim os produtos finais esperados para a reação são  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , como exhibe a Tabela 1. (DAS et al., 2020; SPINACÉ et al., 2004).

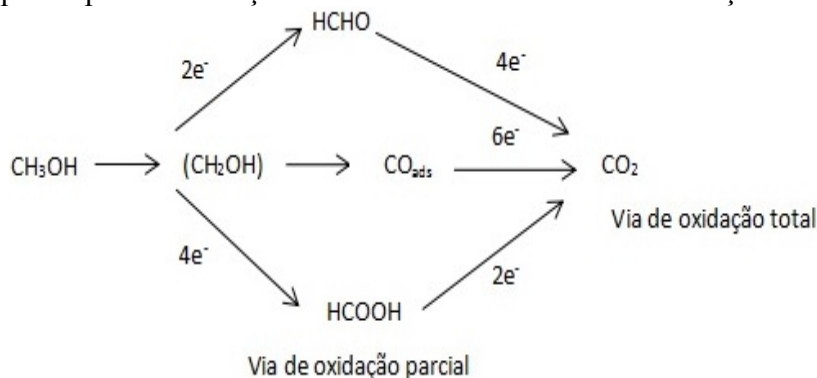
**Tabela 1-** Reações eletroquímicas em DMFC e DEFC e suas características.

Combustível		Reações	Potencial teórico ( $E^\circ$ )	Nº de elétrons	Densidade de Energia (Wh L <sup>-1</sup> )
Metanol	Ânodo	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ + \text{CO}_2$	0,016	6	4820
	Cátodo	$\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	1,229		
	Global	$\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,213		
Etanol	Ânodo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	0,084	12	6280
	Cátodo	$12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	1,229		
	Global	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,145		

Fonte: Adaptado de KARIM; KAMARUDIN, 2021.

O mecanismo de reação para os álcoois sobre eletrodos de platina pode ser resumido por dois aspectos principais: a eletrossorção do álcool no substrato, e a adição de oxigênio aos intermediários adsorvidos contendo carbono para produzir CO<sub>2</sub>, tais mecanismos ocorrem em uma série de etapas, e acredita-se na existência de rotas que ocorrem em paralelo produzindo intermediários. As três rotas distintas relatadas para a eletro-oxidação de metanol em meio ácido sobre eletrodos de platina, são exibidas no esquema da Figura 4, em que todos os subprodutos formados podem ser oxidados à CO<sub>2</sub>, na oxidação de cada molécula de metanol à CO<sub>2</sub>, seis elétrons são liberados.

**Figura 4** - Esquema para a formação de intermediários na eletro-oxidação de metanol.

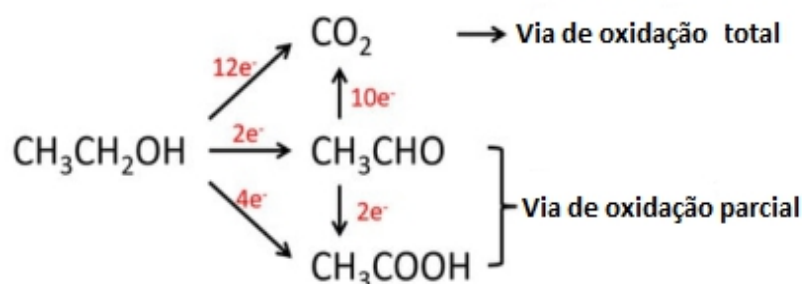


Fonte: Adaptado de OZOEMENA, 2016.

A reação de oxidação do metanol (ROM) é um tópico bem revisado na literatura, a atenção maior sobre o álcool tem relação tanto com sua estrutura (apenas um átomo de carbono), quanto à eletrocatalise (cinética mais rápida com relação ao etanol, pois envolve uma pequena quantidade de elétrons, em conjunto com a facilidade de ativação da ligação C-H em relação à ligação C-C); uma das principais desvantagem do emprego do álcool é a sua toxicidade (OZOEMENA, 2016).

Análogo ao metanol, a oxidação do etanol (ROE) também gera subprodutos que restringem a conversão direta do etanol em CO<sub>2</sub>, em vista disso a oxidação incompleta do etanol e a diminuição da atividade, tornam-se os principais empecilhos para a reação. Quando ocorre a oxidação completa o álcool oferece 12 elétrons por molécula oxidada conforme esquema abaixo (Figura 5), e ao contrário do metanol, o etanol apresenta menor toxicidade e sua forma de obtenção por biomassa é bastante interessante (ZHENG et al.,2020).

**Figura 5-** Esquema para a formação de intermediários na eletro-oxidação de etanol.



Fonte: Adaptado de ZHENG et al., 2020.

Algumas limitações nas reações de eletro-oxidação das DAFCs em meio ácido incluem: cinética lenta e alto envenenamento do catalisador especialmente Pt, por espécies intermediárias produzidas. Diante disso algumas pesquisas estabelecem um foco crescente em DAFCs alcalinas e em suas contribuições para minimizar os contrastes da reação. A estrutura do sistema é a mesma, o combustível é inserido no ânodo em condições alcalinas, somente há a alteração na membrana que passa a ser de troca aniônica (DAS et al., 2020). As reações que ocorrem nas DMFCs alcalinas são as seguintes:

**Tabela 2** - Subprodutos da reação de eletro-oxidação do metanol e etanol

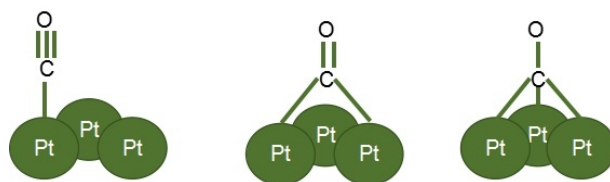
Combustível	Intermediários
Metanol	Monóxido de carbono; ácido fórmico; formaldeído; dioximetileno; dimetoximetano; metilformato; metanol metil acetato
Etanol	Monóxido de carbono; acetaldeído; ácido acético

Fonte: Adaptado de KARIM; KAMARUDIN, 2021.

Entre todas as espécies intermediárias formadas durante a eletro-oxidação do metanol e etanol, o  $\text{CO}_{\text{ads}}$  é a mais prejudicial para o funcionamento da célula, a forte adsorção da molécula na superfície do catalisador constituído de Pt causa a obstrução de seus sítios ativos, logo a subsequente quimissorção do álcool em locais ativos da Pt torna-se menos favorecida ocasionando a diminuição severa do desempenho do catalisador, esse evento é denominado de envenenamento catalítico (KARIM; KAMARUDIN, 2021).

A nível molecular, por meio das técnicas que investigam a natureza desses adsorbatos, a adsorção de CO na superfície de Pt ocorre de três maneiras, como exhibe a Figura 6: a forma linear, em que envolve um átomo de Pt por uma molécula de CO; a forma de ponte, com dois átomos de carbono por molécula de CO; e a forma *three-fold* onde três átomos de Pt se envolvem por molécula de CO (GARCÍA-RODRÍGUEZ; HERRANZ; ROJAS, 2013; SOUZA, 2014).

**Figura 6-** Representação esquemática do CO adsorvido na forma linear, em ponte e triplamente coordenada, respectivamente na superfície de Pt.



Fonte: A autora (2021).

O  $\text{CO}_{\text{ads}}$  apresenta considerável estabilidade em baixos potenciais de eletrodo ( $<0,5\text{V}$ ), sua oxidação à  $\text{CO}_2$  é realizada com potenciais entre  $0,5\text{ V} \sim 0,8\text{ V}$ , a superfície da Pt estará livre de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  apenas em potenciais acima de  $0,8\text{ V}$ , considerando que em condições de operação o potencial anódico em células alimentadas por álcoois é muito menor que  $0,5\text{ V}$ ,

aproximadamente de 0,3 V, o efeito do envenenamento impacta significativamente a atividade do ânodo e o tempo de vida de DAFCs (GONG et al., 2018; SPINACÉ et al., 2004).

Por esse motivo, é extensa a contribuição de estudos para resolver tal problema por meio da adição de componentes que possam proporcionar muito mais espécies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  em baixos potenciais e assim preservar o funcionamento de CaC, nesse contexto ligas de platina com proporções atômicas adequadas e arranjo de átomos ordenados na superfície pode ser muito positivo para a eletro-oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (HUANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2018; YAN *et al.* 2018).

Uma forma de avaliar o eletrocatalisador experimentalmente na eletro-oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  é por meio do borbulhamento do gás CO na solução em que o eletrodo carregado de catalisador é imerso, por um determinado tempo, suficiente para garantir que o eletrodo esteja coberto por uma camada de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Posteriormente, realiza-se a voltametria cíclica na solução livre de CO para obter as informações de oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , tais como, potencial de início, potencial de pico e área de pico (GONG et al., 2018).

Conforme o princípio de Saebatier o desempenho de um catalisador depende de um equilíbrio entre sua atividade catalítica e a resistência ao envenenamento em relação aos intermediários de reação, este deve apresentar uma estabilidade média, sendo intensa o suficiente para ser formado, mas que ainda conserve certa instabilidade que permita que ele seja convertido nos produtos da reação de interesse deixando a superfície do catalisador (CASSÚS et al., 2011; ROSSI, 2017).

## **4. ELETROCATALISADORES PARA ROM e ROE**

### **4.1 Pt monocatalisador**

A Pt é amplamente estudada como eletrocatalisador, pois além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos, ainda possui considerável capacidade de adsorção de moléculas orgânicas ou inorgânicas na sua superfície, esse último sendo sua principal vantagem sobre os outros metais nobres de seu grupo (GONZALEZ, 2000; REN et al., 2020).

Segundo Gong et al., 2018, o excelente desempenho da Pt resulta de sua estrutura eletrônica ( $\text{Xe}[5d^96s^1]$ ) que permite perder ou obter um elétron de, ou para os ligantes, como

metanol e os intermediários. Alguns autores relatam que a atividade catalítica do metal em questão, também é dependente de outros fatores como, tamanho da partícula e estado de superfície (GARCÍA-RODRÍGUEZ; HERRANZ; ROJAS, 2013; REN et al., 2020).

A atividade específica da Pt aumenta com o menor tamanho das nanopartículas, visto que a proporção de átomos de Pt expostos à superfície aumenta, no entanto, estudos estabelecem que com a diminuição do tamanho ( $< 2\text{nm}$ ), observa-se que a atividade específica também diminui, assim o tamanho médio de partícula de platina utilizada em aplicações em DAFCs estão na faixa de 2 a 5 nm (GONG et al., 2018; SANDBECK et al., 2020; VISWANATHAN, 2020).

Conhecer os aspectos estruturais do eletrodo ao nível atômico também é relevante, visto que a adsorção depende do tipo de distribuição de átomos na superfície, que por sua vez, depende da orientação cristalográfica que determina o empacotamento atômico superficial do eletrodo, nesse sentido alguns estudos são desenvolvidos predominantemente com baixos índices de Miller, para obter mais informações sobre a interface eletroquímica (GONG et al., 2018; REN et al., 2020; SANTOS; TREMILIOSI FILHO, 2001;).

Diferentes composições e estruturas do catalisador podem promover a exposição de sítios ativos para aumentar a atividade e melhorar a estabilidade a longo prazo, no entanto, alguns fatores desestabilizam o emprego da Pt, como o custo do elemento e seu desempenho catalítico debilitado por espécies adsorvidas (REN et al., 2020).

Com relação ao custo, a platina é um metal caro uma vez que seus depósitos concentram-se apenas em alguns países, principalmente na África do Sul sendo definitivamente finitos, nesse sentido tornou-se de extrema relevância reduzir consideravelmente o carregamento de Pt em uma CaC, a carga total de catalisador desejável para aplicações acessíveis em DAFCs está na faixa de  $0,2 - 0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ , visto que o custo da platina é maior que \$1600 por 1 Oz (cerca de 28,35 g) (VISWANATHAN, 2020).

Visando a economia do sistema, a redução no carregamento de platina é desejada e foi realizada ao longo dos anos em CaC, de 2002 a 2016 a diminuição na quantidade do catalisador foi alcançada, passando de cerca de  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$  em 2002, para cerca de  $0,37 \text{ mg cm}^{-2}$  no Toyota Mirai, carro que utiliza CaC alimentada por hidrogênio, em 2016, podendo atingir até  $0,125 \text{ mg cm}^{-2}$  em testes laboratoriais de células unitárias atuais. Todavia, mesmo com  $0,125 \text{ mg cm}^{-2}$  o catalisador é responsável por aproximadamente 42% do custo de uma PEMFC de 80 kW, assumindo uma fabricação de 500.000 sistemas por ano (OSMIERI et al., 2021).

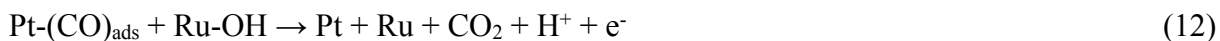
Aliado ao custo, a platina sozinha não consegue sobressair-se na reação de oxidação em DAFCs, pois ocorre o bloqueio de seus sítios ativos pelo  $\text{CO}_{\text{ads}}$  que deixa a superfície do catalisador somente em potenciais elevados, o que não é interessante para CaC. Para ambas as dificuldades tornou-se necessária a adição de outro elemento à platina, esse segundo elemento pode aumentar sua dessorção e assim remover o intermediário adsorvido da reação em baixos potenciais, através da oxidação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  em  $\text{CO}_2$  com o auxílio das espécies oxigenadas advindas do segundo elemento inserido; assim como, atenuar o valor dos catalisadores pela diminuição do metal nobre.

Partindo disso, inúmeros eletrocatalisadores constituídos de ligas de Pt-M (M = Ru, Sn, Rh, Ni, Fe, Co) foram desenvolvidos sobre diferentes aspectos como, proporções atômicas, meios eletrolíticos, composições (bimetálicas ou ternárias), sínteses, tornando possível uma maior atividade catalítica e tolerância ao CO por meio da sinergia entre os componentes do catalisador (BURHAN *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2018; WANG; JUSYS; BEHM, 2006).

## 4.2 Ligas de Pt

Entre as muitas combinações de Pt com outros metais, as ligas PtSn e PtRu constituem grande parte das pesquisas no desenvolvimento de catalisadores para o ânodo de DMFC e DEFC. Tais conjuntos binários são em consenso por parte dos pesquisadores os mais atrativos, sendo na ROM contribuições positivas advindas de PtRu (BARBOSA *et al.*, 2020; MANSOR *et al.*, 2019; SOUZA, 2009; ZIGNANI *et al.*, 2016), e na ROE o melhor desempenho é alcançado com a contribuição de PtSn (COLMATI *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2018; YAN *et al.*, 2018; SOUZA, 2014), em comparação com o monocatalisador Pt. Assim, a modificação do catalisador de Pt por Ru e Sn em diferentes suportes, concentrações e métodos de sínteses, colabora para resultados encorajadores para a reação anódica, e essa melhoria de desempenho pode ser explicada pelo mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico que as ligas de platina exercem.

No mecanismo bifuncional o segundo metal atua como um oxidante químico, ou seja, fornecendo espécies contendo oxigênio (oxi-hidróxidos) para a oxidação dos adsorbatos presentes na superfície do catalisador, como exemplificado nas reações abaixo que utiliza o Ru como segundo metal na eletro-oxidação do metanol (SOUZA, 2009).



Esse processo é dito bifuncional, pois à medida que os sítios ativos da Pt agem como adsorvente e centro de desidrogenação para o álcool, o segundo elemento, sítios de rutênio, fornecem espécies oxigenadas em potenciais mais baixos do que aqueles em uma superfície de Pt pura, conforme as reações tais espécies realizam a conversão dos intermediários adsorvidos em produtos para a reação, favorecendo os sítios da Pt e conseqüentemente a reação. Além do Ru e Sn outros metais, particularmente metais de transição, podem atuar pelo mecanismo bifuncional (GRANJA, 2014; RODRIGUES, 2011).

Outra explicação é através do efeito eletrônico, em que ocorre a modificação das propriedades eletrônicas da Pt pelo segundo metal, gerando um decréscimo na força de ligação do CO na superfície do catalisador. A modificação eletrônica está relacionada com o esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da Pt, por meio da interação com o segundo ou terceiro metal do conjunto catalítico. Apesar do entendimento desses mecanismos, é importante ressaltar que não se pode inferir exatamente a forma de atuação do electrocatalisador, assim como a contribuição referente a cada efeito durante o processo de remoção dos intermediários da reação adsorvidos na superfície (GRANJA, 2014).

Atualmente estudos propõem alternativas de elevar ainda mais o desempenho das ligas PtRu e PtSn na eletro-oxidação em DAFCs, como no estudo de Zignani et al., (2016), que investigaram a contribuição de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, óxidos de metais preparados internamente como promotores para a oxidação do etanol, tais óxidos foram adicionados em pó durante o preparo da tinta do catalisador PtRu/C. Após experimentos em meia célula, foi constatado uma melhora significativa na atividade do catalisador anódico com os óxidos em eletrólito de ácido sulfúrico em comparação ao catalisador PtRu/C sem os aditivos, deslocando o potencial de início da reação para valores mais negativos e com densidades de corrente superiores, sendo a configuração PtRu/C+SnO<sub>2</sub> de maior atividade. Os catalisadores modificados foram analisados em condições práticas de operação em ânodos de DEFC, e os resultados se assemelham aqueles em meia célula. Um aumento na quantidade de espécies etanólicas



adsorvidas pode contribuir para o aperfeiçoamento do catalisador, necessitando de estudos futuros para elucidar os mecanismos da reação em função da oxidação.

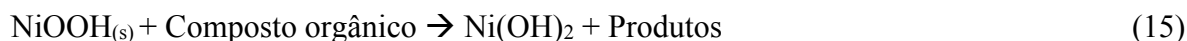
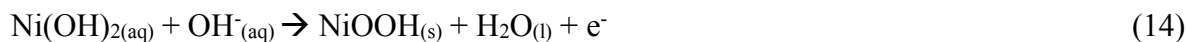
Outras melhorias nos catalisadores binários são realizadas com foco na morfologia (COLMATI *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2019), modificações na síntese desses materiais (ROMERO-CANO *et al.*, 2019) e na inserção de outros metais ou compostos formando conjuntos catalíticos ternários ou quaternários (BARBOSA *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2019).

### 4.3 Pt com metais de baixo custo

Outra uma alternativa catalítica investigada para ROE e ROM é a Pt em companhia de outros elementos declarados não nobres, característica atribuída devido à abundância desses metais, como Fe, Co e Ni. Esses metais de transição estão sendo estudados com certa frequência com o intuito de melhorar o desempenho de catalisadores à base de Pt, os conjuntos catalíticos obtidos além de minimizarem o fator econômico, ainda contribuem para mais possibilidades de eletrocatalisadores para a reação anódica.

Um dos primeiros metais não nobres utilizados foi o Ni, o metal de transição é comumente empregado como catalisador em sínteses orgânicas, eletrólise da água e na oxidação de álcoois, seu desempenho está relacionado com as propriedades de oxidação que a sua superfície exibe. Na elaboração do mecanismo de atuação de catalisadores de Ni, foi revelada a contribuição de um de seus óxidos para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas (RAHMANI; HABIBI, 2019).

Fleischmann et al. (1971) realizavam estudos com compostos orgânicos oxidáveis, entre eles uma variedade de álcoois, a investigação foi feita em um eletrodo de níquel em solução aquosa de hidróxido de potássio em valores distintos de pH. Esses autores propuseram um mecanismo para oxidação de moléculas orgânicas na superfície do eletrodo de níquel, o mesmo presente nas reações 14 e 15, onde concluíram que a espécie oxihidróxido (NiOOH) atua como catalisador na reação, visto que a oxidação das moléculas orgânicas em estudo iniciou no mesmo potencial em que ocorreu a formação do NiOOH (ARAÚJO, 2015, BARBOSA, 2014; SILVA; ÂNGELO; DALLANTONIA, 2010).



Desde então, trabalhos com ligas de PtNi em diferentes suportes e meios foram elaborados para a oxidação de álcoois em CaC. Lee et al., (2012) estudaram a reação de eletro-oxidação do glicerol utilizando Pt/C e PtNi/C em distintas razões atômicas obtidos através do método coloidal com etilenoglicol. Análises de voltametria cíclica e cronoamperometria apontaram uma contribuição referente à adição do Ni para a atividade electrocatalítica do glicerol especialmente na composição Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, em vista das densidades de corrente de troca obtidas em comparação à Pt/C (0,20 e 0,14 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente), assim como sua atividade em massa (204 e 127 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> respectivamente). O catalisador Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C proporcionou um aumento de 61% na atividade em comparação à Pt/C em meio ácido, e exibiu maior coeficiente de transferência de carga (0,02 maior que o de referência), o que pode ter contribuído para a oxidação do álcool em questão. Na cronoamperometria o catalisador Pt<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C no tempo final de 600 s obteve densidade de corrente 1,5 vezes superior a Pt/C concluindo que o mesmo produz melhor desempenho na eletro-oxidação do glicerol.

No estudo de Zhou et al.,(2016), foram preparadas nanopartículas de PtNi decoradas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) para a eletro-oxidação de metanol nas proporções de Pt:Ni 1:1 e 1:3,5. Observou-se a modificação da estrutura eletrônica da Pt por elétrons de Ni, contribuindo para a redução da densidade de estados desocupados na banda *d* da Pt, ocasionando o enfraquecimento da ligação Pt-CO. O mecanismo bifuncional também é observado, as espécies contendo oxigênio que podem advir de Ni(OH)<sub>2</sub> reagem com o CO<sub>ads</sub> liberando a superfície de Pt. O estudo concluiu que a atividade catalítica de nanopartículas de PtNi (1:1) é superior ao monocatalisador de Pt, exibindo atividade em massa de 390 contra 198 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> para Pt/C, os autores ressaltam que, o excesso de Ni pode cobrir a superfície dos sítios ativos da Pt diminuindo a sua atividade, como constatado para a proporção de PtNi 1:3,5 em comparação a 1:1.

Burhan et al. (2020) investigaram as reações no ânodo de Pt-Co monodispersos em suporte de óxido de grafeno (GO), com variações nas razões de Pt:Co para a reação de eletro-oxidação do metanol, a fim de descobrir a composição mais efetiva. Os voltamogramas em meio ácido para a ROE demonstraram maior desempenho da liga Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/GO do que os demais preparados, esse conjunto foi então comparado com PtRu (ETEK) e PtCo/C. As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X revelam que a Pt está no seu estado mais

metálico na configuração em questão, favorecendo a ativação do CH<sub>3</sub>OH adsorvido. Além disso, os resultados da voltametria cíclica mostraram que quando a taxa de varredura foi aumentada, os picos não se alteraram, o que mostra a reversibilidade eletroquímica muito boa e o desempenho de alta taxa, os catalisadores Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/GO exibem alta densidade de corrente e capacitância assim como boa condutividade.

O desempenho de PtCo também foi investigado por Chen et al., (2020), a liga metálica na configuração de nanoframes (NF) foi avaliada para as reações de redução de oxigênio (RRO) em meio ácido, e para ROM em meio alcalino, os resultados foram comparados com aqueles obtidos para Pt/C comercial nas duas reações. Os nanoframes de PtCo apresentaram excelente atividade em massa para RRO superior à Pt/C comercial, do mesmo modo para a ROM em meio alcalino. Em análises de stripping de CO, realizada para sondar a força de ligação do CO na superfície, notou-se que o pico de oxidação do CO foi antecipado em 0,025 V em comparação à Pt/C comercial, ocorrendo em 0,682 V vs. ERH para 0,707 V vs. ERH do comparativo. Sugerindo que, a incorporação de Co pode facilitar a dessorção oxidativa de CO assim como outros venenos catalíticos. Na análise cronoamperométrica da eletro-oxidação do metanol em meio alcalino constatou-se que nanoframes de PtCo não é apenas um eletrocatalisador ativo, mas também durável.

Alguns estudos utilizando o ferro como o segundo metal na reação anódica contribuíram para a diminuição do metal nobre e propiciaram uma melhoria na reação, como comprovado por Eshghi, Kheirmand e Sabzehmeidani (2018), em seu trabalho com nanopartículas de Pt-Fe suportadas em óxido de grafeno reduzido (rGO), atuando como um catalisador aprimorado para a eletro-oxidação do metanol. As medições eletroquímicas para a reação em meio ácido, como voltametrias cíclicas e de varredura linear e cronoamperometria, mostraram que Pt-Fe/rGO é um catalisador eficaz para a ROM, pois exibiu densidade de corrente elevada em comparação à Pt/C e Pt/rGO, sendo a densidade de corrente de pico de 4,67 mA cm<sup>-2</sup> para Pt-Fe/rGO e 2,48 e 1,74 mA cm<sup>-2</sup> para Pt/C e Pt/rGO, respectivamente. A modificação dos catalisadores pela inserção do metal não nobre também apresentou além de tolerância ao envenenamento por CO, durabilidade na reação de eletro-oxidação do metanol.

A estabilidade e a atividade de Pt-Fe também foram comprovadas por Song et al., (2018) em estrutura de nanofios (NWs) ultrafinos para a eletro-oxidação de etilenoglicol e glicerol em meio alcalino. Composições variadas foram utilizadas em comparação à Pt/C comercial, entre elas Pt<sub>3</sub>Fe NWs ultrafinos destacou-se com atividade eletrocatalítica de 3,9 vezes e 2,5 vezes superior em comparação à Pt/C comercial na oxidação de etilenoglicol e

glicerol respectivamente, o trabalho foi concluído acreditando no promissor emprego do catalisador em CaC.

Nota-se a contribuição da morfologia para a melhoria desses eletrocatalisadores possibilitando baixo custo e melhores resultados. Liu et al., (2020), estudaram o desempenho de nanofios (NWs) ultrafinos de Pt-M (M = Fe, Co e Ni) como eletrocatalisadores, visto o promissor desempenho que nanoestruturas com tamanho de vários nanômetros proporcionam para a eletrocatalise. Os catalisadores foram testados frente à eletro-oxidação de metanol em meio ácido e comparados a nanofios de Pt. A voltametria cíclica foi realizada para averiguar os efeitos da introdução dos metais de transição de baixo custo para a eletro-oxidação do álcool assim como a contribuição da morfologia. Todos os conjuntos de liga de Pt-M NWs exibiram maior atividade do que Pt NWs. O pico para a varredura direta dos conjuntos Pt<sub>84</sub>Fe<sub>16</sub>, Pt<sub>91</sub>Co<sub>9</sub> e Pt<sub>94</sub>Ni<sub>6</sub> NWs foram de 1,864, 0,913 e 1,250 mA respectivamente, contra 0,61 mA de Pt NWs, também foi analisado as atividades em massa e específica, onde a configuração Pt<sub>84</sub>Fe<sub>16</sub> NWs se destacou, exibindo maior atividade em massa (466,0 mA mg<sup>-1</sup>), atividade específica (0,968 mAcm<sup>-2</sup>), tolerância ao CO e estabilidade.

#### **4.4 Eletrocatalisadores livres de Pt**

Diversas pesquisas foram desenvolvidas com distintos materiais para a eletro-oxidação de álcoois com a finalidade de possível aplicação em CaC, tendo em mente os custos atuais do conjunto catalítico tanto na parte anódica quanto catódica da célula, uma considerável parcela de pesquisadores da tecnologia propõe além da diminuição da Pt, eletrocatalisadores isentos do metal nobre, dessa forma investiga-se a atividade frente à oxidação de álcoois, assim como a utilização de diversos materiais suportes e a importância do meio eletrólito para a reação.

GONG et al., (2018), descreveram a preferência do meio alcalino na catálise das moléculas orgânicas por materiais livres de Pt com base na superfície de eletrodos de níquel, nela conforme a reação prossegue, uma camada de NiOOH é formada na presença da solução alcalina, KOH, por exemplo, e o catalisador é então ativado. O processo de ativação da superfície catalítica não é necessário para eletrocatalisadores de platina, pois sua atividade natural independente do meio, podendo apenas ser melhorada em meio básico, para outros metais de transição o motivo ainda permanece desconhecido, possivelmente análogo ao Ni.

Rahmani e Habibi (2019) sintetizaram e investigaram nanopartículas de NiCo eletrodepositados em um eletrodo de óxido de grafeno dopado com nitrogênio/carbono-cerâmica eletroquimicamente reduzido (ErN-GO/CCE) frente à oxidação de metanol e etanol em meio alcalino, como alternativa de eletrocatalisador de baixo custo para a reação. O Ni dispõe de característica de superfícies ativas para as reações em DAFC e, na tentativa de melhorar seu desempenho outros elementos são incorporados, como o Co. O suporte utilizado oferece vantagens como, resistência mecânica, grande área superficial específica e melhora a condutividade e flexibilidade no sentido de modificações adicionais além de baixo custo, a inserção de heteroátomos como o nitrogênio pode ajudar a modificar a estrutura eletrônica desses nanomateriais.

Os catalisadores de NiCo/ErN-GO/CCE foram produzidos com variações nas configurações como NiCo/ErGO/CCE e NiCo/CCE, por exemplo e então submetidos à análise de caracterização física e comportamento eletroquímico onde constatou-se maior desempenho da configuração NiCo/ErN-GO/CCE para a oxidação dos álcoois em questão. A semelhança entre Ni e Co com relação à sua estrutura cristalina e seus parâmetros de rede, possibilita que tais elementos formem ligas de solução sólida. A crescente atividade eletrocatalítica que esses materiais oferecem vem sendo explicada pelo mecanismo bifuncional, em que o Co promove a adsorção de  $\text{OH}^-$  em baixos potenciais que contribui positivamente para a formação de sítios ativos de NiOOH. O melhor catalisador foi comparado com catalisadores de liga de platina distintos e obteve melhor ou comparável desempenho.

A incorporação de outros metais à estrutura de Ni para a melhoria das propriedades catalíticas também foi estudada por Martín-Yerga, Henriksson e Cornell (2019), os autores investigaram a incorporação de Fe e Co à estrutura de níquel (oxi) hidróxido ( $\text{NiO}_x\text{H}_y$ ) na oxidação de etanol em meio alcalino, a caracterização analítica e eletroquímica foi realizada para a compreensão do efeito da inserção dos metais, os resultados foram comparados com o catalisador de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Após análise, foi descrito que a incorporação de Fe à estrutura de níquel diminuiu a atividade catalítica exibindo maiores potenciais de início e a densidade de corrente em comparação ao de referência, em contrapartida a incorporação de Co à estrutura de níquel foi positiva, notou-se uma atividade catalítica aumentada sugerindo que a adição do metal pode melhorar a adsorção de álcoois nos sítios catalíticos e diminuir o envenenamento da superfície Os resultados são consistentes com os átomos de níquel sendo os sítios ativos

para a EOR, o comportamento com a incorporação dos metais melhorando o desempenho pode ser relevante para o desenvolvimento de novos materiais.

## 5. CONCLUSÃO

Após a revisão da estrutura e funcionamento de células a combustível, bem como suas principais limitações anódicas, é evidente a relevância do emprego dessa tecnologia e a busca por soluções para torná-las possível e acessível. Células alimentadas por metanol e etanol como alternativa ao uso de hidrogênio, contribuem para a melhoria na infraestrutura minimizando sua complexidade advinda do combustível gasoso, assim como o custo de seu emprego. O custo referente a tecnologia é um dos grandes pilares e justificativas para o aprimoramento do sistema, principalmente com relação aos catalisadores empregados.

Tendo em vista todos os problemas citados para o uso de catalisadores de Pt, tentou-se explicar a preferência por esses e sinalizar o avanço de pesquisas para a diminuição do metal com base em três metais de transição de baixo custo, assim como brevemente, aqueles conjuntos catalíticos isentos do metal nobre em meio alcalino, sendo interessante o aperfeiçoamento desses, pois além do fator econômico, o meio oferece grande contribuição para a cinética em DAFCs, daí a importância da continuidade de pesquisas, como o desenvolvimento de membranas aniônicas e a averiguação de catalisadores isentos de Pt em relação às ligas do metal. Pode-se notar que os catalisadores de baixo custo assim como os isentos de Pt, são alternativas viáveis e otimistas para a tecnologia, visto pesquisas desenvolvidas sobre o assunto e os resultados obtidos.

Por fim, é de extrema importância e reconhecimento os esforços de grupos de pesquisas no desenvolvimento de conjuntos catalíticos alternativos, como a elaboração de materiais empregando elementos de baixo custo ao metal nobre, o aperfeiçoamento de suportes, a análise das contribuições desses e a pesquisa sem o metal nobre, para a resolução e avanço da tecnologia de células a combustível.

## REFERÊNCIAS

- AKINYELE, Daniel; OLABODE, Elijah; AMOLE, Abraham. Review of Fuel Cell Technologies and Applications for Sustainable Microgrid Systems. **Inventions**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 42, 19 ago. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/inventions5030042>.
- ALMEIDA, T.S.; KOKOH, K.B.; ANDRADE, A.R. de. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 36, n. 6, p. 3803-3810, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.066>.
- ARAÚJO, Vanessa Maria Ferreira. **Estudo da eletrooxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores ternários**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Curso Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.
- BARBIR, F. **PEM Fuel Cells-Theory and Practice**. Elsevier Academic Press, n. 2, 2005.
- BARBOSA, Amaury Franklin Benvino. **Estudo fundamental da eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de níquel em meio alcalino**. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências área de concentração Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- BARBOSA, Elizomar Medeiros *et al.* Perylene Derivative Complexes as Cocatalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 1653-1661, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200122>.
- BURHAN, H. et al. Monodisperse Pt-Co/GO anodes with varying Pt: Co ratios as highly active and stable electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 10, n. 1, abr. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-63247-6>.
- CASSÚS, E. et al. Interação de átomos leves com clusters de metais de transição. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 9, p. 1521-1525, set. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000900008>.
- CHEN, Jee-Yee *et al.* Sub-1 nm PtSn ultrathin sheet as an extraordinary electrocatalyst for methanol and ethanol oxidation reactions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 545, p. 54-62, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.082>.



GOMES, Lucas Queiroz. **CARACTERIZAÇÃO DE UMA MONOCÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC**. 2013. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Elétrica, Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

GONG, L. et al. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell. **Journal Of Energy Chemistry**, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 1618-1628, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.029>.

GONZALEZ, Ernesto R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 262-266, abr. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000200019>.

GRANJA, Deracildes Santana da Silva. **Estudo da eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C preparados pelo método de redução por álcool**. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado)- Curso Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

HUANG, Tzu-Hsi *et al.* The preparation and mechanistic study of highly effective PtSnRu ternary nanorod catalysts toward the ethanol oxidation reaction. **Sustainable Energy & Fuels**, [S.L.], v. 3, n. 12, p. 3352-3362, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9se00474b>.

IGIER, F. et al. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 563, n. 1, p. 81-89, fev. 2004. Elsevier BV.

KARIM, Nabila A.; KAMARUDIN, Siti Kartom. Introduction to direct alcohol fuel cells (DAFCs). **Direct Liquid Fuel Cells**, [S.L.], p. 49-70, 2021. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-818624-4.00002-9>.

LEE, S. et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 429-430, p. 39-47, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.002>.

LIU, X. et al. Enhanced Methanol Electrooxidation over Defect-rich Pt-M (M = Fe, Co, Ni) Ultrathin Nanowires. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 34, n. 8, p. 10078-10086, 28 jul. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01850>.

LIU, Yifan *et al.* Electro-Oxidation of Ethanol Using Pt<sub>3</sub>Sn Alloy Nanoparticles. **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 8, n. 11, p. 10931-10937, 22 out. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.8b03763>.

MAIA, P. et al. Synthesis and characterization of a perylene derivative and its application as catalyst for ethanol electro-oxidation. **Chemical Papers**, [S.L.], v. 72, n. 4, p. 1021-1030, 23 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-017-0344-z>.

MANSOR, Muliani *et al.* Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 29, p. 14744-14769, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.100>.

MARTÍN-YERGA, Daniel; HENRIKSSON, Gunnar; CORNELL, Ann. Effects of Incorporated Iron or Cobalt on the Ethanol Oxidation Activity of Nickel (Oxy)Hydroxides in Alkaline Media. **Electrocatalysis**, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 489-498, 25 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12678-019-00531-8>.

MONYONCHO, Evans A.; WOO, Tom K.; BARANOVA, Elena A.. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. **Electrochemistry**, [S.L.], v. 15, p. 1-57, 2018. Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/9781788013895-00001>.

OLABI, A.G.; WILBERFORCE, Tabbi; ABDELKAREEM, Mohammad Ali. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. **Energy**, [S.L.], v. 214, p. 118955, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2020.118955>.

OLIVEIRA, Vanessa Luciane. **Estudo das atividades de catalisadores a base de níquel, suportados em carbonos, para a eletrooxidação de glicerol**. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013).

OSMIERI, L. et al. Status and challenges for the application of platinum group metal-free catalysts in proton-exchange membrane fuel cells. **Current Opinion In Electrochemistry**, [S.L.], v. 25, p. 100627, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2020.08.009>.

OZOEMENA, Kenneth Ikechukwu. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: catalyst design, principles and applications. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 6, n. 92, p. 89523-89550, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra15057h>.

RAHMANI, Kaveh; HABIBI, Biuck. NiCo alloy nanoparticles electrodeposited on an electrochemically reduced nitrogen-doped graphene oxide/carbon-ceramic electrode: a low cost electrocatalyst towards methanol and ethanol oxidation. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 9, n. 58, p. 34050-34064, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ra06290d>.

REN, X. et al. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. **Sustainable Energy & Fuels**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 15-30, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9se00460b>

RIZO, R. et al. Spectroelectrochemical Study of Carbon Monoxide and Ethanol Oxidation on Pt/C, PtSn(3: 1)/c and PtSn(1. **Molecules**, [S.L.], v. 21, n. 9, p. 1225, 12 set. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules21091225>.

RODRIGUES, R. M. S. et al. Preparation and characterization of PtRu/C-rare earth using an alcohol-reduction process for ethanol electro-oxidation. **Ionics**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 189-193, 25 jan. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-011-0519-5>.

ROMERO-CANO, Luis A. *et al.* Solvent effect in the synthesis of nanostructured Pt–Sn/CNT as electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 24, p. 12430-12438, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.087>.

ROSSI, Marco Aurélio de Lima Silva. **SÍNTESE DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO POR PROCESSO SOL-GEL E SUA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALCOÓIS**. 2017. 50 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras – Mg, 2017.

SANDBECK, D. et al. Particle Size Effect on Platinum Dissolution: practical considerations for fuel cells. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 12, n. 23, p. 25718-25727, 12 maio 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c02801>.

SANTOS, Valderi Pacheco dos; TREMILIOSI FILHO, Germano. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 856-863, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600024>

SILVA, Marcelo Rodrigues da; ÂNGELO, Antonio Carlos Dias; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 10, p. 2027-2031, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010001000004>.

SIWAL, S. et al. Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. **Materials Today Chemistry**, [S.L.], v. 14, p. 100182, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.06.004>.

SONG, P. et al. 1D alloy ultrafine Pt–Fe nanowires as efficient electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Nanoscale**, [S.L.], v. 10, n. 35, p. 16468-16473, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8nr04918a>.

SOUZA, Elson Almeida de. **ESTUDO DE ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL DIRETO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE POLÍMERO SÓLIDO**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.

SOUZA, Elson Almeida de. **Estudo eletroquímico da reação de oxidação de etanol em células a combustível do tipo DEFC**. 2014. 109 f. Tese (Doutorado em Química na área de Físico-Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2014.

SPINACÉ, E. et al. 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**, [S.L.], v. 27, n. 4, p. 648-654, ago. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000400020>.

TICIANELLI, Edson A.; CAMARA, Giuseppe A.; SANTOS, Luís G. R. A.. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 664-669, ago. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000400020>.

VIGIER, F. et al. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ ir reflectance spectroscopy studies. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 563, n. 1, p. 81-89, fev. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.08.019>.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis**. Química Nova na Escola, n. 15, p. 28-34, 2002.

VISWANATHAN, B. Platinum-based anode catalyst systems for direct methanol fuel cells. **Direct Methanol Fuel Cell Technology**, [S.L.], p. 177-200, 2020. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-819158-3.00007-0>.

WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J.. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt3Sn catalysts: a quantitative dems study. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 154, n. 2, p. 351-359, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.034>.

ZHENG, Y. et al. Advanced Catalytic Materials for Ethanol Oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. **Catalysts**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 166, 1 fev. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal10020166>.

ZHOU, Y. et al. Self-Decoration of PtNi Alloy Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes for Highly Efficient Methanol Electro-Oxidation. **Nano-Micro Letters**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 371-380, 1 jul. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40820-016-0096-2>

ZIGNANI, S.C. et al. Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electro-catalysts using metal-oxide additives. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 191, p. 183-191, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.085>.