



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)

TARSO LEANDRO BASTOS

**Estudo da inserção de grafeno em catalisadores de
PtSn para a oxidação de etanol**

Goiânia
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Tarso Leandro Bastos

3. Título do trabalho

ESTUDO DA INSERÇÃO DE GRAFENO EM CATALISADORES DE PtSn PARA A OXIDAÇÃO DE ETANOL

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Flávio Colmati Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 29/03/2022, às 14:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **TARSO LEANDRO BASTOS, Discente**, em 29/03/2022, às 14:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2717780** e o código CRC **FFA0F415**.

TARSO LEANDRO BASTOS

Estudo da inserção de grafeno em catalisadores de PtSn para a oxidação de etanol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG) como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química
Linha de Pesquisa: Química de materiais: Eletrocatalise e células a combustível

Orientador: Prof. Dr. Flavio Colmati Junior

Goiânia
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Bastos, Tarso Leandro

Estudo da inserção de grafeno em catalisadores de PtSn para a
oxidação de etanol [manuscrito] / Tarso Leandro Bastos. - 2022.
vii, 69 f.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Colmati Junior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2022.
Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. Células a combustível. 2. Eletrocatalisadores. 3. Reações de
oxidação do etanol. 4. Suportes Híbridos. 5. Grafeno. I. Colmati Junior,
Flávio, orient. II. Título.

CDU 544.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 353 da sessão da Defesa de Mestrado de **Tarso Leandro Bastos**, que confere o título de **Mestre em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **21 (vinte e um) de fevereiro de 2022 (dois mil e vinte e dois)**, a partir da(s) **14h00min por videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado do discente Tarso Leandro Bastos intitulada "**ESTUDO DA INSERÇÃO DE GRAFENO EM CATALISADORES DE PtSn PARA A OXIDAÇÃO DE ETANOL - MÉTODO DO SUPORTE HÍBRIDO E DA MISTURA FÍSICA**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Flávio Colmati Junior (IQ - UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina (Unesp) e Prof. Dr. Paulo Roberto Martins (IQ - UFG). Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Flávio Colmati Junior, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 21 (vinte e um) de fevereiro de 2022 (dois mil e vinte e dois).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

ESTUDO DA INSERÇÃO DE GRAFENO EM CATALISADORES DE PtSn PARA A OXIDAÇÃO DE ETANOL



Documento assinado eletronicamente por **Flávio Colmati Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 22/02/2022, às 09:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 22/02/2022, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO GONÇALVES CIAPINA, Usuário Externo**, em 22/02/2022, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2707733** e o código CRC **7CCC2DEA**.

Dedico a minha avó Sonia (in memorian)
e ao meu pai Jeter (in memorian)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que possibilitaram e financiaram meus estudos. A Capes pela bolsa de mestrado (Processo 88882.385484/2019-01).

Ao professor Dr. Flavio Colmati pela orientação e paciência nas infindáveis dúvidas ao longo do projeto de pesquisa.

Ao professor Dr. Rogério Gelamo da UFTM pela colaboração que tornou esse estudo possível.

Aos professores e técnicos da graduação que me orientaram e auxiliaram nos projetos de iniciação científica e na preparação para o processo seletivo do mestrado, Sandra, Monah, Michelle, Danna, Julio, Fernando, Rodrigo, Evilázaro e Ana Paula.

Aos familiares e amigos pelo apoio.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Fontes Energéticas	1
1.2. Células a Combustível	5
1.3. Eletrocatalisadores	9
2. Objetivos	11
2.1. Objetivo Geral	11
2.2. Objetivos Específicos	11
3. EXPERIMENTAL	12
3.1. Síntese dos Eletrocatalisadores	12
3.2. Preparação das Suspensões dos Eletrocatalisadores	13
3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	13
3.4. Difractometria de Raios-X (DRX)	14
3.5. Experimentos Eletroquímicos	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1. Composição das Suspensões dos Eletrocatalisadores	16
4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	17
4.3. Difractometria de Raios-X (DRX)	21
4.4. Atividade Eletroquímica do Carbono e Grafeno	23
4.5. Estudos Eletroquímicos dos Eletrocatalisadores com Suporte Híbrido de Carbono-Grafeno	26
4.5.1. Atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores Pt ₃ Sn/C _X %G _Y % na oxidação de etanol em meio ácido	26
4.5.2. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt ₃ Sn/C _X %G _Y % para o etanol em meio ácido	33

4.5.3. Atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores $Pt_3Sn/C_{X\%}G_{Y\%}$ na oxidação de etanol em meio básico	35
4.5.4. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores $Pt_3Sn/C_{X\%}G_{Y\%}$ para o etanol em meio básico	40
4.6. Estudos Eletroquímicos da Mistura Física do Eletrocatalisador e Grafeno	43
4.6.1. Atividade eletroquímica da mistura física $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ na oxidação de etanol em meio ácido.....	43
4.6.2. Cronoamperometria da mistura física $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ para o etanol em meio ácido.....	48
4.6.3. Atividade eletroquímica da mistura física $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ na oxidação de etanol em meio básico	52
4.6.4. Cronoamperometria da mistura física $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ para o etanol em meio básico	57
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética mundial 2019. Fonte: FGV Energia, acessado em 01/03/2021	1
Figura 2 - Matriz energética brasileira 2019. Fonte: FGV Energia, acessado em 01/03/2021	2
Figura 3 - Oferta interna de energia elétrica. Fonte: Balanço Energético Nacional 2020, acessado em 02/03/2021	3
Figura 4 - Consumo interno das matrizes energéticas. Fonte: Balanço Energético Nacional 2020, acessado em 02/03/2021	4
Figura 5 - Esquema da estrutura e da operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC. Fonte: Ticianelli et al. (2005).....	7
Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão dos eletrocatalisadores Pt ₃ Sn/C (a), Pt ₃ Sn/C ₈₀ G ₂₀ (b), Pt ₃ Sn/C ₆₀ G ₄₀ (c) e Pt ₃ Sn/C ₄₀ G ₆₀ (d).....	18
Figura 7 - Histograma da frequência do tamanho de partícula dos eletrocatalisadores Pt ₃ Sn/C (a), Pt ₃ Sn/C ₈₀ G ₂₀ (b), Pt ₃ Sn/C ₆₀ G ₄₀ (c) e Pt ₃ Sn/C ₄₀ G ₆₀ (d).....	19
Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador Pt ₂ Sn/C	20
Figura 9 - Histograma da frequência do tamanho de partícula do eletrocatalisador Pt ₂ Sn/C	21
Figura 10 - Difratoograma dos eletrocatalisadores de suporte híbrido.....	22
Figura 11 - Voltamograma do carbono puro (a) e grafeno puro (b) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na oxidação do Etanol em diferentes concentrações	24
Figura 12 - Voltamograma do carbono puro (a) e grafeno puro (b) em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹ na oxidação do Etanol em diferentes concentrações	25

Figura 13 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	26
Figura 14 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	28
Figura 15 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos com Etanol dos $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{\text{X}\%}\text{G}_{\text{Y}\%}$ em meio ácido.....	31
Figura 16 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em Etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial fixo de $0,3 \text{ V}$	34
Figura 17 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido.....	35
Figura 18 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 19 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	37
Figura 20 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos dos $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{\text{X}\%}\text{G}_{\text{Y}\%}$ em meio básico	39
Figura 21 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em Etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial fixo de $-0,2 \text{ V}$	41
Figura 22 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio básico	42
Figura 23 - Voltamograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	43
Figura 24 - Voltametria cíclica da mistura física do eletrocatalisador de grafeno em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	44
Figura 25 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos das misturas $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{\text{X}\%} + \text{G}_{\text{Y}\%}$ em meio ácido.....	47
Figura 26 - Cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial fixo de $0,3 \text{ V}$	49

Figura 27 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em meio ácido	50
Figura 28 - Voltametria cíclica (a) e Cronoamperometria (b) da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol 2,0 mol L ⁻¹ em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ normalizados por massa de platina, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	51
Figura 29 - Voltametria cíclica da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 30 - Voltametria cíclica da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹ com 0,5 mol L ⁻¹ (a), 1,0 mol L ⁻¹ (b), 2,0 mol L ⁻¹ (c) e 3,0 mol L ⁻¹ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	53
Figura 31 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos das misturas Pt ₂ Sn/C _X % + G _Y % em meio básico.....	56
Figura 32 - Cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol 2,0 mol L ⁻¹ em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹ com potencial fixo de - 0,2 V.....	58
Figura 33 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em meio básico	59
Figura 34 - Voltametria cíclica (a) e Cronoamperometria (b) da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol 2,0 mol L ⁻¹ em eletrólito NaOH 1,0 mol L ⁻¹ normalizados por massa de platina, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de células a combustível	6
Tabela 2 - Massa nominal e real dos eletrocatalisadores sintetizados	16
Tabela 3 - Composição da mistura física (% m/m)	17
Tabela 4 - Diâmetro médio das partículas metálicas	20
Tabela 5 - Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede	23
Tabela 6 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L ⁻¹	30
Tabela 7 - Razão I _A /I _R dos Pt ₃ Sn/C _X %G _Y % em meio ácido (A/mg)	32
Tabela 8 - Área eletroquímica ativa de dessorção do hidrogênio	33
Tabela 9 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L ⁻¹	38
Tabela 10 - Razão I _A /I _R dos Pt ₃ Sn/C _X %G _Y % em meio básico (A/mg)	40
Tabela 11 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L ⁻¹	46
Tabela 12 - Razão I _A /I _R das Pt ₂ Sn/C _X % + G _Y % em meio ácido (A/mg)	48
Tabela 13 - Razão entre as massas da mistura física	51
Tabela 14 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L ⁻¹	55
Tabela 15 - Razão I _A /I _R das Pt ₂ Sn/C _X % + G _Y % em meio básico (A/mg)	57

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag/AgCl	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
C	Carbono Ativado
Cat	Eletrocatalisador
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
ECSA	Electrochemical Active Surface Area
G	Grafeno
Hg/HgO	Eletrodo de referência de mercúrio/óxido de mercúrio
I_A	Corrente da varredura de avanço
I_R	Corrente da varredura reversa
MEA	Membrane Electrode Assembly
MWNT	Multi walled nanotube
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Pt ₃ Sn/C	Catalisador de Platina/Estanho suportado em carbono
Pt ₃ Sn/C _{X%} G _{Y%}	Catalisador de Platina/Estanho suportado em X % de carbono e Y % de grafeno
Pt ₂ Sn/C _{X%} + G _{Y%}	Mistura física do eletrocatalisador e grafeno em diferentes proporções
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
SCE	Saturated Calomel Electrode

RESUMO

TARSO LEANDRO BASTOS, **Estudo da inserção de grafeno em catalisadores de PtSn para a oxidação de etanol**

As células a combustível são conversores eletroquímicos portáteis que geram eletricidade utilizando combustíveis renováveis, podendo atuar como fontes energéticas de alta eficiência. Ao serem alimentadas com etanol perdem desempenho devido ao envenenamento do eletrodo. A fim de mitigar esse problema, utilizam-se metais nobres nos eletrodos além da adição de elementos aos eletrocatalisadores, elevando o custo de produção enquanto o problema persiste. Dessa forma, este estudo busca o aumento da eficiência da oxidação do etanol modificando o suporte de carbono com grafeno, onde a fase metálica é ancorada, e verificar sua influência no processo geral de catálise. Foram sintetizados eletrocatalisadores com suporte híbrido de carbono-grafeno em diferentes proporções, e preparado uma mistura física do grafeno com o eletrocatalisador de suporte carbono. Os eletrocatalisadores de suporte híbrido apresentaram uma maior atividade eletroquímica e estabilidade na oxidação do etanol em comparação com o eletrocatalisador de suporte carbono, com um aumento de 132 % no meio alcalino. Na mistura física, a adição de grafeno gerou uma diminuição de 10 % na quantidade da fase metálica necessária, obtendo o mesmo desempenho do eletrocatalisador puro. Enquanto em meio ácido, além da diminuição de 10 %, a mistura física exibiu um desempenho muito superior ao eletrocatalisador puro. Os resultados mostraram que a influência do grafeno depende de sua interação com o eletrocatalisador, ao mesmo tempo que promovem o aumento do desempenho na oxidação do etanol.

Palavras-chave: Células a combustível; Eletrocatalisadores; Reações de oxidação do etanol; Suportes Híbridos; Grafeno.

ABSTRACT

TARSO LEANDRO BASTOS, Study of graphene insertion in PtSn catalysts for oxidation of ethanol

Fuel cells are portable electrochemical converters that generate electricity using renewable fuels and can act as high-efficiency energy sources. When fed with ethanol, they lose performance due to electrode poisoning. To mitigate this problem, noble metals are used in the electrodes in addition to the addition of elements to the electrocatalysts, increasing the production cost while the problem persists. Thus, this study seeks to increase the efficiency of ethanol oxidation by modifying the carbon support with graphene, where the metallic phase is anchored, and to verify its influence on the general catalysis process. Electrocatalysts with carbon-graphene hybrid support were synthesized in different proportions, and a physical mixture of graphene with the carbon-supported electrocatalyst was prepared. Hybrid supported electrocatalysts showed higher electrochemical activity and stability in ethanol oxidation compared to carbon supported electrocatalyst, with an increase of 132% in alkaline medium. In the physical mixture, the addition of graphene generated a 10% decrease in the amount of metallic phase needed, obtaining the same performance as the pure electrocatalyst. While in acidic medium, in addition to the 10% decrease, the physical mixture exhibited a much superior performance to the pure electrocatalyst. The results showed that the influence of graphene depends on its interaction with the electrocatalyst, while promoting an increase in the performance of ethanol oxidation.

Keywords: Fuel cell; Electrocatalyst; Ethanol oxidation reaction; Hybrid Support; Graphene.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Fontes Energéticas

A demanda energética mundial cresce junto com a preocupação da escassez das fontes de energia não renováveis. Dessa forma os estudos e desenvolvimento de novas tecnologias que utilizam fontes renováveis e limpas vem se intensificando (Vichi; Mansor, 2009).

Segundo dados da FGV Energia, em 2019 a matriz energética mundial era composta em sua maioria de 84 % por apenas três fontes energéticas não renováveis, sendo o petróleo, carvão e o gás natural. A Figura 1 apresenta a atual matriz energética mundial onde já se encontram fontes de energia renovável (FGV Energia, acessado em 01/03/2021).

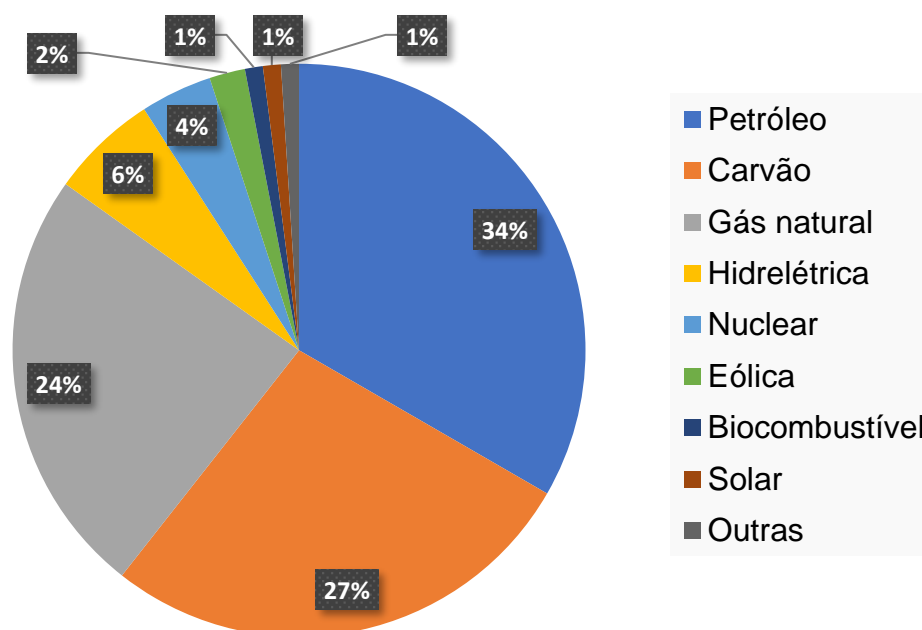


Figura 1 - Matriz energética mundial 2019. Fonte: FGV Energia, acessado em 01/03/2021

Podemos observar que no cenário mundial apenas 10 % das matrizes energéticas vem de fontes renováveis e de energia limpa. Isso mostra que apesar dos incentivos e altos investimentos (CBIE, acessado em 01/03/2021) de muitos países, a utilização de fontes renováveis ainda está muito aquém do esperado. Fatores como facilidade de obtenção, armazenamento,

transporte e custos podem estar diretamente correlacionados com a limitada utilização das fontes renováveis.

O Brasil se distingue um pouco do cenário mundial por apresentar uma grande parcela de fontes renováveis, contudo o petróleo e outras fontes não renováveis continuam sendo as principais matrizes energéticas utilizadas no país, como mostrado na Figura 2.

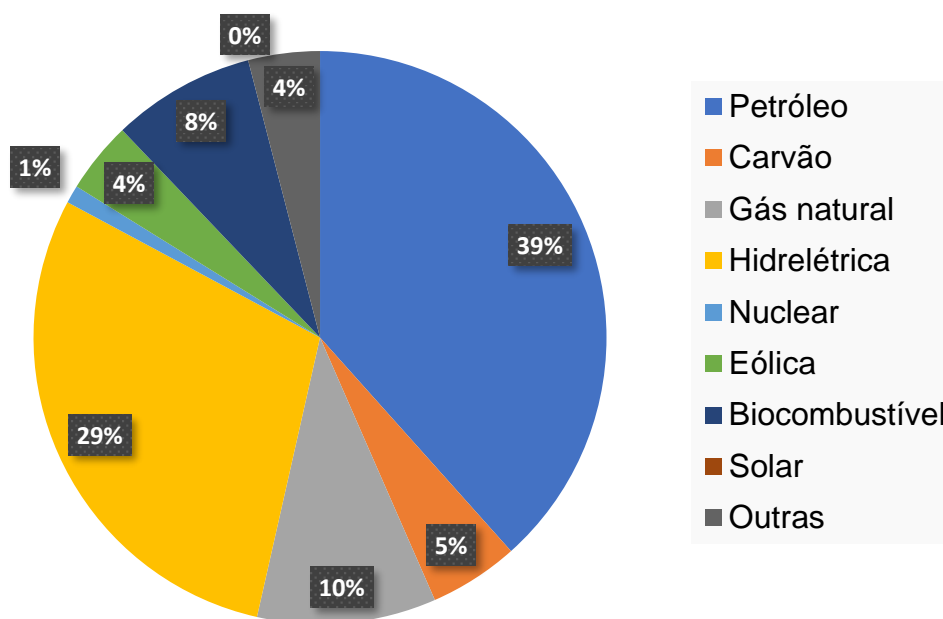


Figura 2 - Matriz energética brasileira 2019. Fonte: FGV Energia, acessado em 01/03/2021

No Brasil temos uma taxa bem mais elevada que a mundial na utilização de energias renováveis, 41 % (Hidrelétrica, Biocombustível e Eólica), devido as enormes reservas hídricas que estimulam o uso de hidrelétricas no país. Segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, o Brasil possui cerca de 12 % das reservas superficiais de água doce do planeta, e alguns dos maiores reservatórios subterrâneos de água líqüida (ANA, acessado 02/03/2021). A hidroeletricidade pode ser considerada uma fonte renovável de energia por utilizar apenas a água corrente para gerar eletricidade sem reduzir sua quantidade por meio de transformações química, segundo a ITAIPU Binacional (acessado 02/03/2021). Contudo, apesar das hidrelétricas utilizarem um recurso natural renovável, considerado não

poluente, há um enorme impacto ambiental. Para sua construção são necessárias grandes áreas utilizadas como reservatório, que são inundadas, provocando prejuízos a fauna e flora. Além disso deve-se considerar o tempo necessário para sua construção e a vida útil, assim como todos os custos e perdas na rede de distribuição (16,20 %) (MME, acessado em 02/03/2021).

A crescente demanda de energia elétrica tem como principal causa o avanço tecnológico e a utilização de cada vez mais dispositivos eletrônicos em diversas áreas e funções. Dessa forma, se torna evidente a necessidade de uma gestão adequada dos recursos atuais, como também a busca por novas tecnologias que utilizem fontes limpas e renováveis com desempenho aprimorado. No cenário brasileiro, a principal fonte de eletricidade são as hidrelétricas (64,90 %), seguida de gás natural (9,30 %) segundo dados do Balanço Energético Nacional 2020 (MME, acessado em 02/03/2021). A Figura 3 apresenta as principais fontes de energia elétrica brasileira.

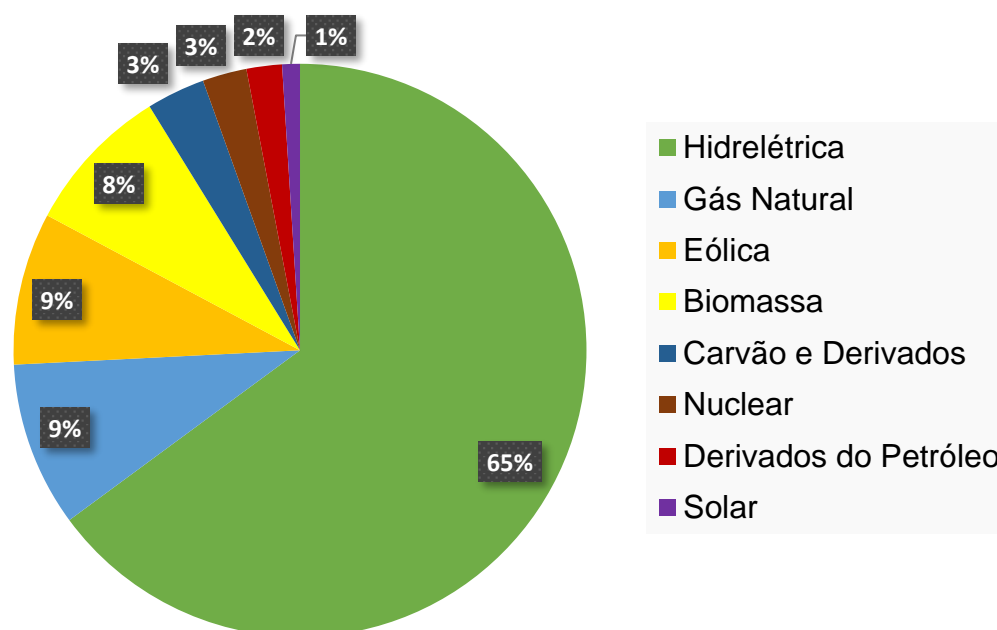


Figura 3 - Oferta interna de energia elétrica. Fonte: Balanço Energético Nacional 2020, acessado em 02/03/2021

A predominância das hidrelétricas é justificada pelas reservas hídricas, como abordado anteriormente. No entanto é preocupante que quase 2/3 da

geração de energia elétrica provem de única matriz, que é diretamente dependente do regime hidrológico.

O fluxo energético nos mostra, que apesar da expressiva capacidade de geração de eletricidade, as matrizes energéticas estão destinadas em sua maioria aos setores de Transporte (28,90 %) e Industrial (26,80 %) segundo dados de 2020 (MME, acessado em 02/03/2021). Dessa forma a principal matriz energética utilizada por esses setores continua sendo o Petróleo e derivados (34,40 %) seguido pela Biomassa de cana-de-açúcar (18,00 %), como mostra a Figura 4 (MME, acessado em 02/03/2021).

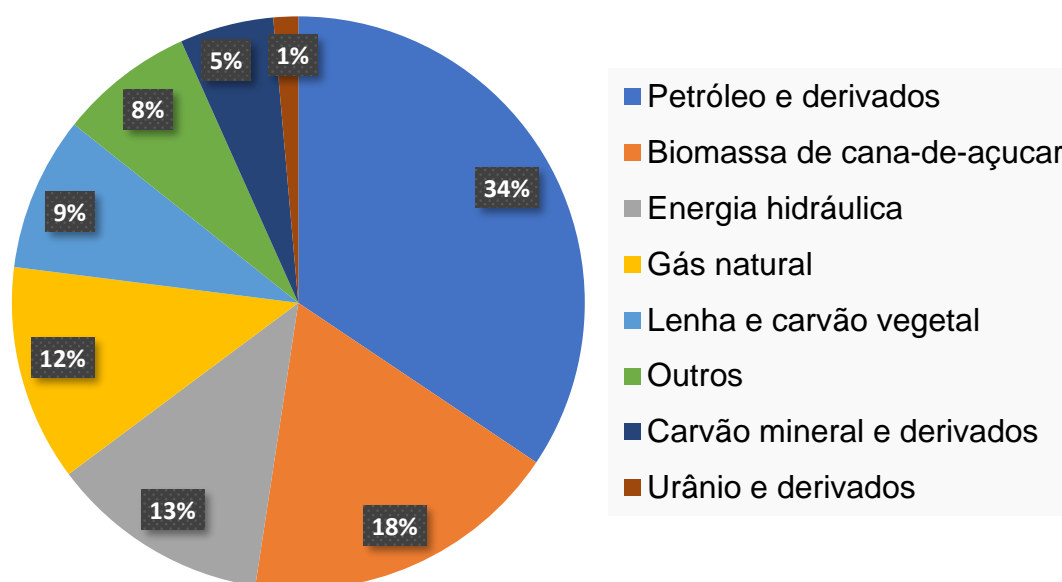


Figura 4 - Consumo interno das matrizes energéticas. Fonte: Balanço Energético Nacional 2020, acessado em 02/03/2021

Dentre essas matrizes energéticas, podemos destacar as biomassas, uma fonte primária de energia, constituída de matéria orgânica animal ou vegetal (MME, acessado em 02/03/2021). As biomassas podem produzir combustíveis renováveis para serem utilizados de forma sustentável, como o biodiesel, etanol e até hidrogênio (Lee, 1997; Caravaca et al, 2013).

A versatilidade da cana-de-açúcar como matéria prima do açúcar e etanol, além da utilização de sua biomassa, possibilita seu processamento total com a geração mínima de resíduos. No ano de 2019 a produção de cana-

-de-açúcar aumentou em 2,30 %, 639 milhões de toneladas, em relação ao ano anterior, enquanto a produção de etanol aumentou em 5,90 % no mesmo período, cerca de 35,20 bilhões de litros, sendo 69,80 % destinados a combustíveis (MME, acessado em 02/03/2021). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis desde a década de 1970 o etanol é utilizado em larga escala como combustível, sendo um dos países onde é mais utilizado, e o Brasil o segundo maior produtor mundial em 2020 (ANP, acessado em 02/03/2021). Isso mostra a viabilidade do etanol ser empregado como fonte energética renovável para dispositivos de energia limpa. Dentre os dispositivos que usam o etanol como combustível, podemos destacar as células a combustível que geram eletricidade por meio da oxidação do etanol a CO_2 com uma eficiência teórica de 83 % na conversão de energia, enquanto os motores a combustão apresentam uma eficiência térmica máxima em torno de 40 a 50 % (Villullas et al., 2002; Vipavanich et al., 2018).

1.2. Células a Combustível

As células a combustível são definidas como dispositivos eletroquímicos capazes de gerar energia elétrica por meio de reações químicas de oxirredução, mostrando-se como uma alternativa as fontes energéticas usuais, diante das discussões emergentes pela utilização de energias limpas e renováveis (Villullas et al., 2002; Seselj et al., 2018). As células a combustível tem sido foco de pesquisas pela sua alta eficiência termodinâmica, além de possibilitarem sua aplicação em diversos dispositivos portáteis, até veículos automotivos (Villullas et al., 2002; Farooqui et al., 2018; Abdelkareem et al., 2019).

As células a combustível podem diferir na composição de seus eletrólitos e faixas de temperaturas de operação, dependendo da finalidade de sua aplicação. Alguns exemplos desses dispositivos são: As células do tipo alcalina AFC (Alkaline Fuel Cell), as que utilizam eletrólito polimérico PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), as células de ácido fosfórico PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), carbonatos fundidos MCFC (Molten Carbonate

Fuel Cell) e cerâmica SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) que são apresentadas com mais informações na Tabela 1 (Wendt et al., 2000).

Tabela 1 - Tipos de células a combustível

Célula	Eletrólito	Faixa de temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens
ACF	KOH (OH ⁻)	60 - 90	-Alta eficiência (83 % teórica)	-Sensível a CO ₂ -Gases ultrapuros, sem reforma de combustível
PEMFC	Polímero Nafion (H ₃ O ⁺)	80 - 90	-Operação flexível	-Custo da membrana -Contaminação do catalizador com CO
PAFC	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão
MCFC	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	-Tolerância a CO e CO ₂ -Eletrodos à base de Ni	-Necessidade da reciclagem de CO ₂ -Interface de difícil controle
SOFC	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	-Alta eficiência -Reforma do combustível	-Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma

Fonte: Adaptado de Wendt et al. (2000)

Embora as células PAFC, SOFC e MCFC possuam maior desenvolvimento tecnológico, alta eficiência, e tolerância ao efeito de envenenamento, respectivamente, apresentam alta temperatura de operação e são unidades estacionárias, impossibilitando sua utilização em larga escala em diversos dispositivos, assim, podemos destacar as células ACF e PEMFC com a maior viabilidade de aplicação (Wendt et al., 2000; Du, et al., 2011; Cao, et al., 2021). As células alcalinas possuem a maior eficiência dentre as demais células, entretanto pode ser envenenada pelo CO₂ reduzindo seu desempenho, o que impediria seu contato com o ar atmosférico (Wendt et al., 2000). Além disso, seu funcionamento necessita dos gases oxigênio e hidrogênio ultrapuros, impossibilitando a utilização de combustíveis renováveis, acarretando um alto custo de operação e riscos no transporte e armazenamento do combustível. As células a combustível do tipo PEM operam a baixas temperaturas e possuem um eletrólito sólido, possibilitando

aplicações tecnológicas em diversos dispositivos (Villullas et al., 2002; Abdelkareem et al., 2019). Além disso, pode-se utilizar o oxigênio presente na atmosfera e quaisquer espécies orgânicas doadoras de prótons como os álcoois, tornando viável e segura a produção, armazenamento e transporte desses combustíveis (Villullas et al., 2002; Abdelkareem et al., 2019).

As PEMFC são compostas por dois eletrodos e um eletrólito, formando o MEA (Membrane Electrode Assembly), que é a junção do eletrólito polimérico Nafion® e dois eletrodos para suportar os eletrocatalisadores, comumente utilizando tecido de carbono (Yu et al., 2006). Um dos eletrodos atua como o ânodo onde ocorrem as reações de oxidação do combustível doador de prótons, enquanto o outro age como o cátodo responsável pelas reações de redução do oxigênio, como mostrado na Figura 5 (Villullas et al., 2002; Ticianelli et al., 2005).

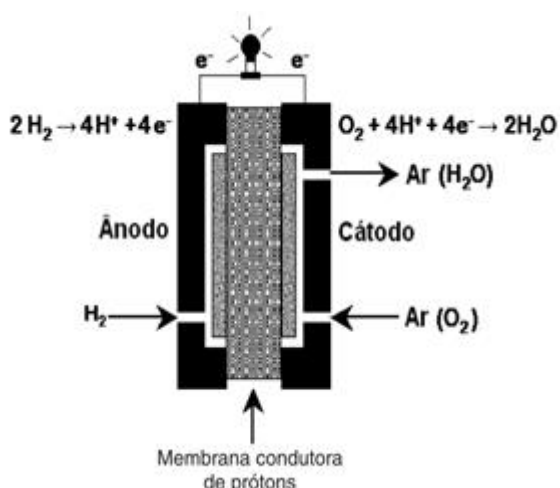
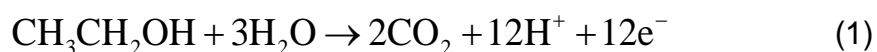


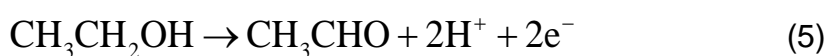
Figura 5 - Esquema da estrutura e da operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC. Fonte: Ticianelli et al. (2005)

Como mostrado acima, o ânodo é alimentado com hidrogênio, onde uma molécula de H_2 se dissocia em dois elétrons e um par de prótons (H^+), onde seus elétrons são aproveitados por um circuito elétrico externo para realizar trabalho. O eletrólito polimérico Nafion® transporta os íons H^+ do ânodo para o cátodo, onde o H^+ reage com o oxigênio reduzido formando H_2O (Ticianelli et al., 2005; Zore et al., 2021). Contudo, o etanol tem sido estudado como principal combustível a ser utilizado nas células por sua maior

capacidade de produção, segurança no transporte e armazenamento em comparação com o hidrogênio, como mostrado anteriormente (Zakaria et al., 2019). Ao se utilizar etanol como substituto do hidrogênio, as células a combustível de etanol direto (DEFC) fornecem 12 elétrons para o circuito elétrico com a sua oxidação completa, enquanto o hidrogênio gera apenas 2 elétrons, como mostrado nas Equações 1 e 2, respectivamente (Siebel, 2016; Altarawneh; Pickup, 2017).



No entanto a oxidação do etanol não ocorre de forma completa produzindo apenas CO_2 com alto rendimento. Em vez disso, gera espécies como o ácido acético (3), 1,1-etanodiol (4), acetaldeído (5), dentre outros intermediários, gerando envenenamento quando adsorvidos pelo sistema (Shen et al., 2012; Altarawneh; Pickup, 2017; Azam et al., 2019).



Sendo assim, para se evitar a oxidação incompleta e diminuição da eficiência da célula a combustível, utilizam-se eletrocatalisadores para aumentar a cinética de reação e oxidar o combustível (Sun et al., 2019). Contudo, ainda não sendo o suficiente para evitar completamente a contaminação, estudos modificam a composição da fase metálica e estrutura física dos eletrocatalisadores.

1.3. Eletrocatalisadores

A fim de se obter o melhor desempenho do sistema eletroquímico, são usados metais como eletrocatalisadores para atuarem oxidação do combustível, sendo a platina o mais utilizado. Contudo a utilização do etanol como combustível acarreta o efeito de envenenamento da superfície catalítica, em razão das espécies químicas geradas pela oxidação incompleta do álcool (Zhang et al., 2018). Esses produtos intermediários são facilmente adsorvidos na superfície da platina diminuindo a área ativa e a eficiência da célula a combustível (Singh; Awasthi, 2011; Ekrami-Kakhki et al., 2018; Li et al., 2018). Em razão disso, vem-se estudando modificações nos eletrodos e nos eletrocatalisadores, tendo em vista aumentar a eficiência das células a combustível.

A adição de um segundo ou terceiro metal a platina (Pt), formando-se uma liga é amplamente estudada a fim de diminuir o efeito de envenenamento. Contudo, estudos recentes vêm analisando a influência do eletrodo e dos suportes dos eletrocatalisadores na eficiência das reações de oxirredução, variando a estrutura física buscando obter uma maior área eletroquimicamente ativa, ECSA (Electrochemical Active Surface Area) (Jafri et al., 2010; Zhang et al., 2011). Zhang et al. (2011) mostraram que um eletrocatalisador suportado em grafeno, apresenta maior atividade catalítica em meio alcalino que os outros eletrocatalisadores testados, além de uma maior estabilidade na reação de oxidação. Wang et al. (2015) sintetizaram nanopartículas de Pt em um suporte de nanotubos de carbono polimerizados, obtendo assim maior atividade eletroquímica, estabilidade e tolerância ao envenenamento na oxidação do metanol, com um pico de densidade de corrente 22 vezes maior que o eletrocatalisador de Pt suportado em carbono.

Além da composição da liga metálica e estrutura dos eletrodos, recentemente vem-se estudando a influência do material de suporte da liga metálica no desempenho das células a combustível (Vinayan et al., 2012; Daş et al., 2019). O carvão ativado é extensivamente utilizado como suporte dos eletrocatalisadores, porém com o intuito de torná-los mais eficientes e duráveis ao efeito do envenenamento, inúmeras pesquisas têm estudado a

utilização de alótropos do carvão ativado, como nanotubos de carbono, grafeno e a mescla desses materiais, os suportes híbridos (Kaplan et al., 2018; Ramakrishnan et al., 2019). Jha et al. (2011) avaliou a composição do suporte híbrido em uma liga de PtRu, variando as proporções de MWNT e Grafeno. Os resultados mostraram que a composição de MWNT₅₀G₅₀ apresentou a maior atividade eletroquímica e estabilidade na oxidação do metanol. Já Yılmaz et al. (2019) utilizou um suporte composto de carvão ativado e óxido de grafeno reduzido para ancorar uma liga de Cu₄₅Pt₅₅ (Cu₄₅Pt₅₅/rGO-C), também apresentando uma melhor atividade eletroquímica em comparação aos eletrocatalisadores de Cu₄₅Pt₅₅/rGO e Cu₄₅Pt₅₅/C. Enquanto o eletrocatalisador de Pt/rGO₇₅C₂₅ apresentou a melhor performance em uma célula a combustível (Şanlı et al., 2017).

Inúmeros outros estudos mostram a influência do grafeno no desempenho dos eletrocatalisadores de suporte híbrido. Li et al. (2012) testaram um catalisador de Pt em suporte híbrido (GO/C), que exibiu uma redução de apenas 5 % em sua área ativa (ECSA) enquanto o suporte de carbono sofreu uma perda de 50 % da sua área ativa após 20 mil ciclos do teste de durabilidade acelerado. Gao et al. (2013) mostrou que o pico de corrente da platina ancorada em grafeno diminuiu em 27 %, enquanto o suporte de carvão ativado sofreu uma queda de 73 %. Esses aprimoramentos ao utilizar um suporte de composição heterogênea podem ser considerados influência direta das propriedades do grafeno. Dentre eles, sua alta área superficial (2620 m² g⁻¹), alta estabilidade e uniformidade da dispersão das nanopartículas na superfície, o grafeno pode formar estruturas de alta porosidade quando adicionado espaçadores como o carvão ativado, diminuindo a aglomeração das nanopartículas (Prak et al., 2011; Xin et al., 2011; Zhang et al., 2012; Gao et al., 2013; Li et al., 2013; Yurtcan et al., 2018). Baseado nessas informações, com o aumento contínuo da demanda energética as células a combustível precisam ser aprimoradas. Assim a modificação na composição e estrutura do suporte do eletrocatalisador com a adição de grafeno ao carbono, promovem um aumento no desempenho da oxidação do etanol, sem os custos dos processos de modificações e dopagem do suporte e ligas metálicas com materiais nobres.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar eletrocatalisadores de platina-estanho ancorados em suportes de carbono e grafeno e estudar a influência da adição do grafeno no desempenho da oxidação do etanol.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar eletrocatalisadores Pt_2Sn/C , Pt_3Sn/C e $Pt_3Sn/C_{X\%}G_{Y\%}$
- Preparo da mistura de $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ em diferentes proporções
- Caracterizar a estrutura física dos eletrocatalisadores
- Verificar a atividade eletroquímica e estabilidade na oxidação do etanol em diferentes concentrações

3. EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos Eletrocatalisadores

Utilizou-se os métodos de síntese por redução química dos precursores metálicos da Pt-Sn, adaptando-os para focar este estudo na modificação e influência do material de suporte do eletrocatalisador (Colmati, 2007; Nunes, 2019). Dessa forma, foram preparados 50 mg de eletrocatalisador, contendo uma proporção de massa de 20 % (10 mg) de metais ancorados em 80 % (40 mg) de suporte. A fase metálica é composta por Platina e Estanho na proporção 3:1 respectivamente (Pt_3Sn), obtido por meio do ácido hexacloroplatínico- $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -Sigma-Aldrich® e Cloreto de Estanho II Dihidratado- $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ -Sigma-Aldrich®. O suporte foi composto por carbono ativado-Vulcan XC-72R® e grafeno produzidas pelo Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma, do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). O papel de multicamadas de grafeno foram preparados utilizando grafite esfoliado tratado com isopropanol em banho ultrassônico, sendo secos em uma incubadora e prensados em discos de 3 cm, posteriormente tratados em plasma frio a vácuo (Machuno et al., 2015; Patil et al., 2016). Para serem utilizados como suporte dos eletrocatalisadores os discos de multicamadas de grafeno foram triturados e imersos em isopropanol, sendo agitados em banho de ultrassom até se obter o pó de grafeno.

As massas dos reagentes foram pesadas e transferidas para um erlenmeyer lavando-se com água, adicionando 5 mL de Isopropanol a solução sendo colocada em uma cuba de ultrassom por 5 minutos. O erlenmeyer foi colocado em uma placa de agitação magnética sob agitação vigorosa, adicionando uma alíquota de 2,2 mL da solução precursora de platina (H_2PtCl_6 Sigma Aldrich®) preparada anteriormente de concentração 50 g/L. O sistema foi agitado por 4 horas, utilizando uma solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$ Sigma Aldrich®) como agente redutor, sendo adicionado 25 mL com concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ gota a gota no início da agitação e 25 mL com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após 2 horas de agitação. Ao final do tempo de síntese a solução foi deixada em repouso por 30 minutos, posteriormente

sendo filtrada a vácuo em um sistema de micromembrana, com tamanho de poro de 0,45 μm e diâmetro de filtro de 47 mm, sendo lavada com excesso de água e secada por 2 horas em uma estufa a 60 °C.

O mesmo processo de síntese foi utilizado tanto para o suporte puro de apenas carbono, como para os suportes com proporções de massa de 80%:20%, 60%:40%, 40%:60%, 20%:80% de carbono-grafeno. Mantendo sempre a proporção principal de 20 % de liga metálica e 80 % suporte (m/m), sendo assim, as variações de carbono-grafeno foram preparadas dentro dos 80 % (40 mg) do suporte que compõem o eletrocatalisador.

3.2. Preparação das Suspensões dos Eletrocatalisadores

As suspensões foram preparadas com a concentração de 2 mg/mL para análise em uma meia célula de três eletrodos, com eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Utilizando um vial de vidro de 10 mL foram pesados 5 mg do eletrocatalisador, adicionando 1000 μL de etanol, 1400 μL de água destilada e 100 μL de Nafion® 117, posteriormente agitando em banho de ultrassom para a dispersão do material na suspensão.

Para o estudo da mistura física do eletrocatalisador com o grafeno, essas suspensões ($\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{\text{X}\%} + \text{G}_{\text{Y}\%}$) foram preparadas mantendo a massa total (5 mg) fixa, e variando a quantidade de grafeno na mistura em 0% (100% eletrocatalisador), 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% e 80% (20% eletrocatalisador) em relação ao eletrocatalisador.

3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Espectroscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da UFG utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Transmissão, Jeol, JEM-2100, Thermo scientific. Com as imagens de baixa resolução obtidas, o diâmetro das partículas foi medido com o software ImageJ® gerando os histogramas que mostram a frequência do tamanho das partículas por meio da Equação 6, onde T é o tamanho de partículas, n_k é a frequência com que

as partículas aparecem na amostra, d_k é o tamanho das partículas e n o número total de partículas.

$$T = \sum \frac{n_k \cdot d_k}{n} \quad (6)$$

3.4. Difratomia de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro Shimadzu modelo DRX-6000, depositando as amostras em pó dos eletrocatalisadores no suporte de vidro, utilizando o ângulo incidente de 10° a 80° , e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ com o comprimento de onda radiação de incidente de $1,54 \text{ \AA}$ (Cu K em 40 KV e 30 mA) a temperatura de 23° C .

Com os dados obtidos da difratometria de raios-X, calculou-se o tamanho médio de cristalito (D) utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 7), e o parâmetro de rede utilizando a equação de Bragg (Equação 8) para a estrutura cúbica de face centrada da platina (a_{Pt}) (Radmilovic et al., 1995). Onde K é a constante de Scherrer, utilizando aqui 0,94 ao assumir um cristalito esférico com simetria cúbica, λ é o comprimento de onda do raio-X, β é a largura da linha à meia altura do pico do índice de Miller escolhido no difratograma, e θ é o ângulo de Bragg.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

$$a_{Pt} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad (8)$$

3.5. Experimentos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos de 25 mL, utilizando o eletrodo de carbono vítreo preparado com o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, o eletrodo

de platina como contra eletrodo, e o eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência para eletrólitos ácidos e o eletrodo de calomelano (saturado em Hg₂Cl₂) para eletrólitos básicos. Os eletrólitos utilizados foram uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Sigma Aldrich®) para análises em meio ácido e solução 1,0 mol L⁻¹ de NaOH (Sigma Aldrich®) para meio básico.

Todas as soluções eletrolíticas foram preparadas ao mesmo tempo que o eletrodo de trabalho, não utilizando nenhuma solução em estoque. As suspensões foram agitadas em uma cuba de ultrassom, retirando uma alíquota de 35 µL da solução e aplicando na superfície do eletrodo de carbono vítreo (A = 0,385 cm²). Deixando o conjunto por 20 minutos sob a corrente de ar do exaustor da capela, em sequência colocando o eletrodo de carbono vítreo para secar em uma estufa a 60 °C por 10 minutos. Para os experimentos de oxidação do etanol foram utilizadas as concentrações de 0,5 mol L⁻¹, 1,0 mol L⁻¹, 2,0 mol L⁻¹ e 3,0 mol L⁻¹, diluídas na solução eletrolítica.

Os experimentos com a célula de três eletrodos foram realizados no Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Para a voltametria cíclica foi utilizado a velocidade de varredura de 50 mV/s com a variação de potencial de - 0,2 V vs. Ag/AgCl a 0,8 V vs. Ag/AgCl para meio ácido e variação de - 0,9 V vs. Hg/HgO a 0,1 V vs. Hg/HgO para meio básico. Na A cronoamperometria estipulado o menor potencial fixo onde gerassem corrente, sendo de 0,30 V vs. Ag/AgCl para meio ácido e - 0,20 V vs. Hg/HgO para meio básico em uma solução de etanol 2,0 mol L⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição das Suspensões dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores foram sintetizados a fim de se obter uma massa final total de 50 mg. A averiguação da massa final do eletrocatalisador sintetizado foi feita pesando-se a membrana filtrante antes da filtração e após a secagem. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Massa nominal e real dos eletrocatalisadores sintetizados

Eletrocatalisador	Massa teórica	Valor real	Varição
Pt₃Sn/C	50 mg	44,0 mg	- 12,0 %
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	50 mg	52,0 mg	4,0 %
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	50 mg	51,9 mg	3,8 %
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	50 mg	54,4 mg	8,8 %
Pt₃Sn/C₂₀G₈₀	50 mg	47,8 mg	- 4,4 %

Como mostrado na Tabela 2, os valores da massa real dos eletrocatalisadores apresentam uma variação de menos de 5 % em sua maioria, em relação a massa pretendida. Podendo indicar que a síntese dos eletrocatalisadores alcançou o objetivo de ancorar todo o metal no suporte de carbono e grafeno. Pequenas variações são resultantes de perdas ou excesso dos precursores metálicos e materiais de suporte durante o processo de preparação dos materiais.

As misturas do eletrocatalisador com grafeno foram preparadas em diferentes proporções com o intuito de averiguar a influência do grafeno em uma solução com o eletrocatalisador, e a relação direta entre a porção e a variação no desempenho da atividade eletroquímica.

A Tabela 3 mostra a composição da mistura física preparadas variando a quantidade de grafeno e do eletrocatalisador.

Tabela 3 - Composição da mistura física (% m/m)

Mistura física	Eletrocatalisador	Grafeno
Pt₂Sn/C	100 % Pt ₂ Sn/C	0 % Grafeno
Pt₂Sn/C₉₅ + G₅	95 % Pt ₂ Sn/C	5 % Grafeno
Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀	90 % Pt ₂ Sn/C	10 % Grafeno
Pt₂Sn/C₈₅ + G₁₅	85 % Pt ₂ Sn/C	15 % Grafeno
Pt₂Sn/C₈₀ + G₂₀	80 % Pt ₂ Sn/C	20 % Grafeno
Pt₂Sn/C₆₀ + G₄₀	60 % Pt ₂ Sn/C	40 % Grafeno
Pt₂Sn/C₄₀ + G₆₀	40 % Pt ₂ Sn/C	60 % Grafeno
Pt₂Sn/C₂₀ + G₈₀	20 % Pt ₂ Sn/C	80 % Grafeno

4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram realizadas microscopias eletrônicas de transmissão em baixa resolução para averiguar a distribuição das nanopartículas metálica na superfície do suporte de carbono e grafeno. Os histogramas da frequência do tamanho de partícula foram elaborados pela contagem do diâmetro de aproximadamente 300 partículas de diversas imagens, observa-se que a distribuição dos tamanhos de partículas sugue uma distribuição que se ajusta à função de Gauss, o pico de máximo da distribuição de Gauss foi usado como tamanho médio das partículas metálicas nas distribuições. Na Figura 6 são apresentadas algumas imagens obtidas no microscópio em baixa resolução para os eletrocatalisadores de suporte híbrido.

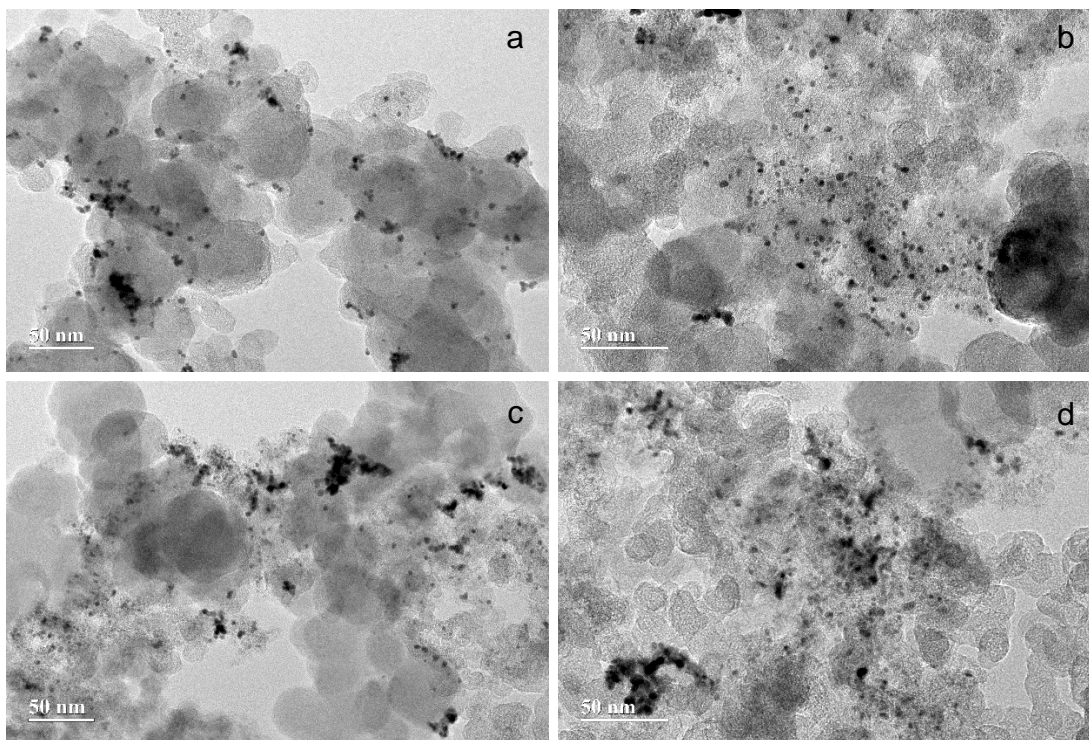


Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão dos eletrocatalisadores Pt₃Sn/C (a), Pt₃Sn/C₈₀G₂₀ (b), Pt₃Sn/C₆₀G₄₀ (c) e Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ (d)

Os resultados apresentam as partículas metálicas dispersas com alguns pontos de aglomeração, onde a adição do agente redutor em duas etapas e com aumento gradativo da concentração pode ter levado a uma diminuição dos pontos de aglomeração das partículas. Além disso, não é possível visualmente distinguir entre a morfologia do carbono e do grafeno, sendo assim, parece que a diferença na estrutura do material de suporte não influenciou na dispersão e tamanho das partículas metálicas durante o processo de síntese.

A Figura 7 mostra os histogramas do diâmetro das partículas obtidos a partir das imagens de transmissão de baixa resolução dos eletrocatalisadores de suporte híbrido.

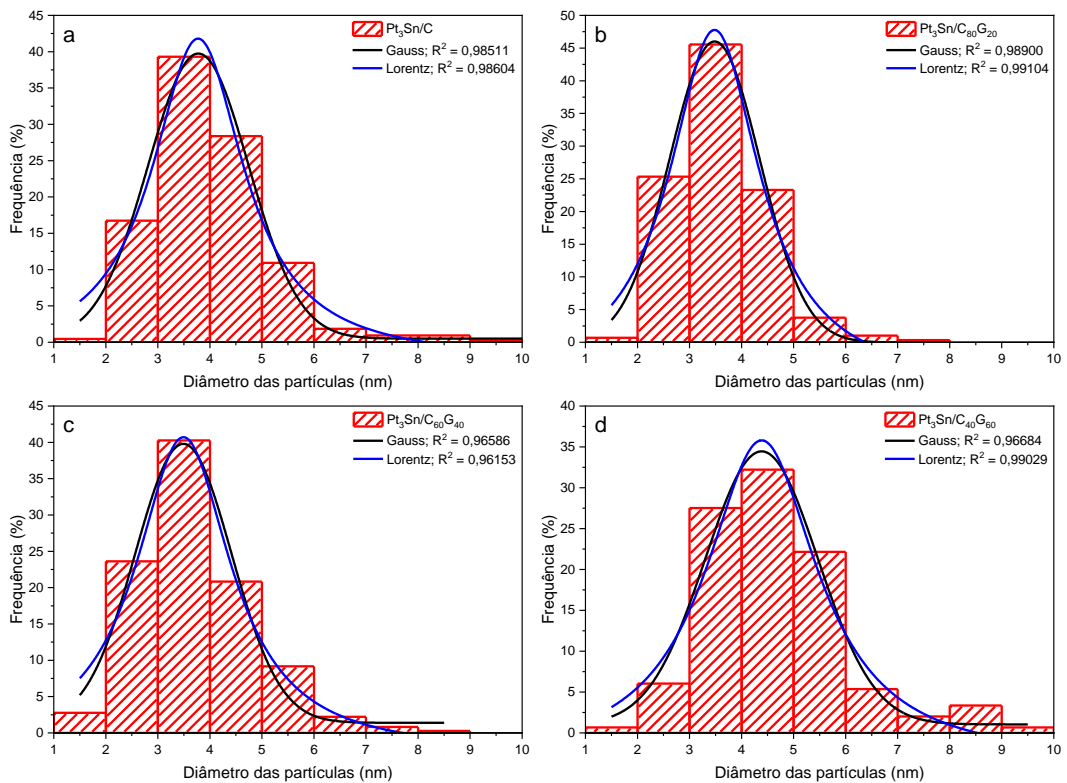


Figura 7 - Histograma da frequência do tamanho de partícula dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ (a), $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{80}\text{G}_{20}$ (b), $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$ (c) e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ (d)

Pode-se observar que a distribuição das partículas pelos histogramas condiz com a distribuição Gaussiana e Lorentziana com pouca variação entre as curvas, com o tamanho médio de partículas, definido pelo pico de distribuição, mostrado na Tabela 4. Os histogramas mostraram que $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{80}\text{G}_{20}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$ apresentam um diâmetro médio de partículas de 3,5 nm, enquanto $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ possui partículas de 4,4 nm podendo ser influência de pequenas variações na quantidade dos materiais durante o processo de síntese, já que o método de síntese se mostrou recorrente na distribuição e tamanho das partículas para os demais eletrocatalisadores.

Tabela 4 - Diâmetro médio das partículas metálicas

Eletrocatalisador	Distribuição de Gauss	Distribuição de Lorentz
Pt₃Sn/C	3,8 nm	3,8 nm
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	3,5 nm	3,5 nm
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	3,5 nm	3,5 nm
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	4,4 nm	4,4 nm

O tamanho médio obtido pelas curvas de distribuição de Gauss e Lorentz não apresentam variação significativa entre si, com os valores condizendo com a frequência apresentada nos histogramas.

A Figura 8 apresenta a microscopia em baixa resolução do eletrocatalisador puro que compõem a mistura física de eletrocatalisador e grafeno.

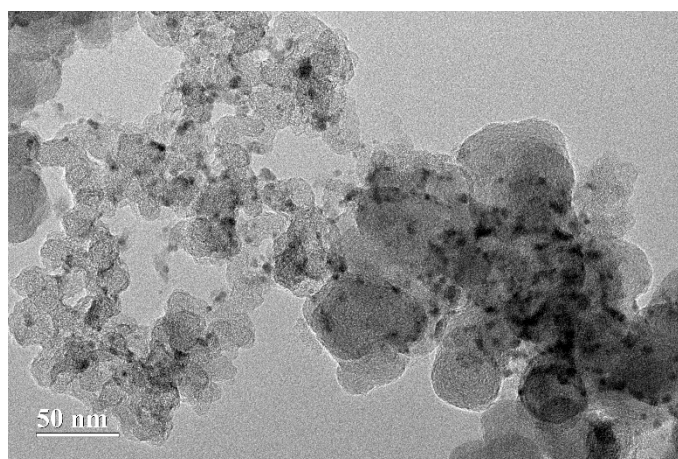


Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador Pt₂Sn/C

A imagem de microscopia mostra a distribuição homogênea das partículas metálicas com regiões de aglomeração. A Figura 9 mostra o histograma do diâmetro 4,5 nm das partículas do eletrocatalisador puro que compõem a mistura física de eletrocatalisador e grafeno.

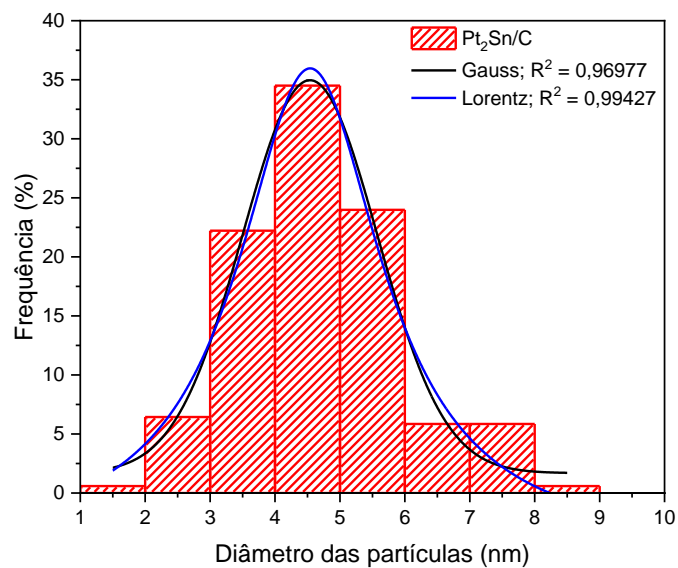


Figura 9 - Histograma da frequência do tamanho de partícula do eletrocatalisador Pt₂Sn/C

4.3. Difratomia de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X permite compreender a estrutura física dos materiais por meio das posições relativas dos átomos em um sólido e seu arranjo dimensional. Dessa forma a Figura 10 mostra os difratogramas de raios-X com seus índices de Miller.

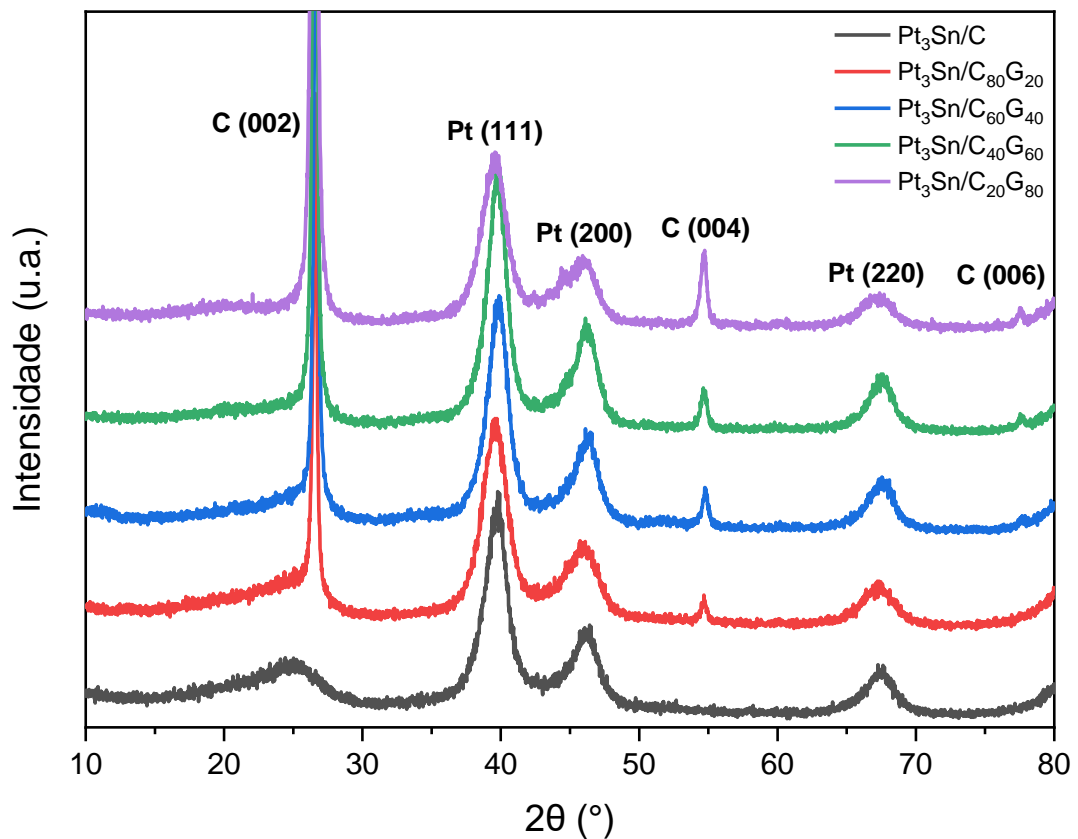


Figura 10 - Difratoograma dos eletrocatalisadores de suporte híbrido

Os difratogramas apresentam picos característicos de estrutura cúbica de face centrada (cfc) do monocristal da platina Pt (111), Pt (200) e Pt (220) (Tran, et al., 2018), onde todos os eletrocatalisadores apresentaram os picos de difração para valores de 2θ alinhados, indicando que por meio do método de síntese, obtiveram-se fases metálicas com estruturas similares, permitindo o estudo da influência unicamente do material e composição do suporte do eletrocatalisador. O índice C (002) (Patil et al., 2016) mostra a estrutura do carbono para o $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, enquanto para os demais eletrocatalisadores podemos ver um pico de alta intensidade devido a estrutura do grafeno. Por outro lado, os suportes híbridos apresentam o índice C (004), característico do grafite, indicando não haver óxido de grafeno (Lee et al., 2016), além do índice C (006) (Belin; Epron, 2005), só começando a se destacar em concentrações altas de grafeno no suporte. A difratometria de raios-X não é adequado para se diferenciar a estrutura dos materiais alótropos do carbono, entretanto podem indicar a pureza do material (Belin; Epron, 2005). Assim,

podemos notar o alinhamento dos ângulos dos picos do carbono nos eletrocatalisadores de suporte híbrido, mostrando que a estrutura do suporte não foi alterada mesmo após o processo de síntese utilizando agente redutor forte e elevada temperatura durante o processo.

Para se calcular o tamanho médio do cristalito e o parâmetro de rede utilizou-se o índice de Miller Pt (220), $2\theta \sim 67^\circ$, por ser o índice mais afastado da interferência dos picos do carbono e ser o mais utilizado na literatura. A Tabela 5 mostram os resultados obtidos pelas equações Equação 7 e 8.

Tabela 5 - Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede

Eletrocatalisador	Tamanho do cristalito	Parâmetro de rede (a_{Pt})
Pt₃Sn/C	3,8 nm	0,393 nm
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	3,5 nm	0,394 nm
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	4,2 nm	0,393 nm
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	4,5 nm	0,392 nm
Pt₃Sn/C₂₀G₈₀	3,5 nm	0,394 nm

Os eletrocatalisadores apresentaram um tamanho médio de cristalito próximos com pequenas variações, além da similaridade dos parâmetros de rede com o valor de 0,393 nm para platina pura suportada em carbono (Ciapina; Gonzalez, 2009), mostrando assim, a reprodutibilidade do método de síntese em obter estrutura física próximas para a fase metálica em diferentes eletrocatalisadores.

4.4. Atividade Eletroquímica do Carbono e Grafeno

A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de uma diferença de potencial variando linearmente de acordo com a velocidade predeterminada, e medindo a corrente elétrica originada em cada potencial, verificando a reversibilidade das reações químicas, bem como a eficiência na oxidação/redução de álcoois e os potenciais relacionados as reações químicas.

Baseando-se nas pesquisas que mostraram a influência do suporte na eficiência das reações de oxidação, e no aumento da atividade eletroquímica ao adicionar alótropos do carbono, como nanotubos de carbono e grafeno, ao suporte dos eletrocatalisadores (Jha et al., 2011; He et al., 2013; Şanlı et al., 2017; Yurtcan et al., 2018). Primeiramente foi realizado a análise dos materiais de suporte puros, sem nenhuma adição de metal, para averiguar se apresentavam atividade eletroquímica em eletrólito puro e na oxidação do etanol. A Figura 11 apresenta ambos os voltamogramas em meio ácido.

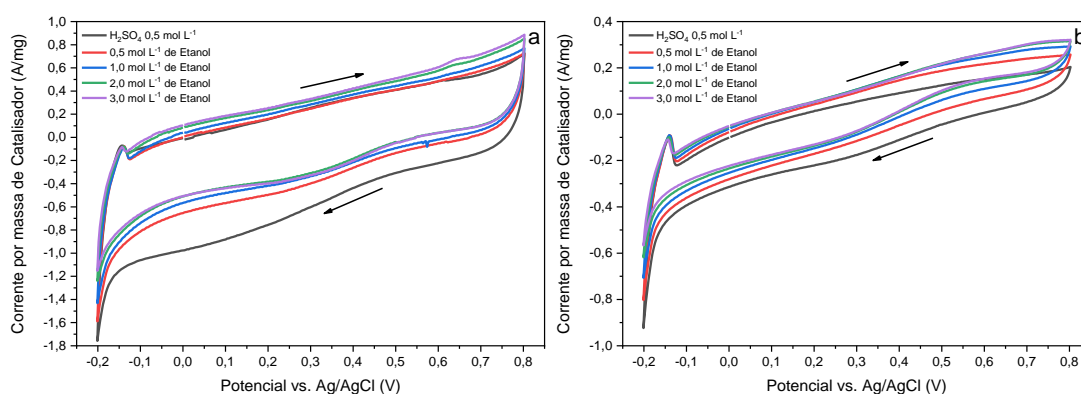


Figura 11 - Voltamograma do carbono puro (a) e grafeno puro (b) em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na oxidação do Etanol em diferentes concentrações

Podemos verificar que tanto o carbono como o grafeno não apresentam atividade catalítica, com pequenas variações pela adição e concentração do etanol, mas mantendo o perfil sem aumento significativo de corrente e sem picos característicos na região de hidrogênio ou oxigênio. Já a Figura 12 mostra os voltamogramas em meio básico na oxidação do etanol.

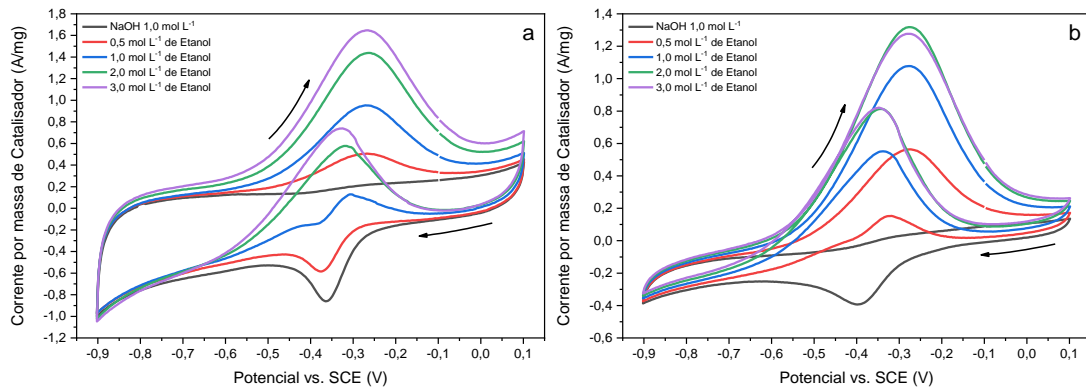


Figura 12 - Voltamograma do carbono puro (a) e grafeno puro (b) em eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹ na oxidação do Etanol em diferentes concentrações

Ambos os materiais apresentam atividade catalítica na oxidação do etanol, com o grafeno apresentando um maior aumento da corrente de oxidação em concentrações baixas de etanol em comparação com o carbono, podendo ser indício da influência dos grupos OH⁻ presentes na solução e das características das ligações π do grafeno. Podemos ver a tendência de aumento da corrente de oxidação com aumento da concentração de etanol no eletrólito e seu limite próximo de 2,0 mol L⁻¹ para o grafeno, onde acima dessa concentração não há variação significativa na corrente.

Uma vez que o carbono e o grafeno apresentam perfis e atividade eletroquímica diferentes entre si, além da influência do meio eletrolítico, esses materiais foram utilizados como suportes dos eletrocatalisadores de Pt-Sn, mantendo a razão mássica de 80 % de suporte (carbono Vulcan + grafeno em pó) e 20 % de metal (Pt + Sn).

Para esse estudo, os materiais foram preparados de duas formas distintas, na primeira, o grafeno foi adicionado ao meio reacional junto com o carbono para a síntese dos eletrocatalisadores, podendo assim, as nanopartículas serem ancoradas tanto no suporte de carbono como na superfície do grafeno, esse material foi chamado Pt₃Sn/C_X%G_Y%. No segundo, misturou-se o grafeno em pó com o eletrocatalisador já sintetizado, Pt₂Sn/C, sendo chamado Pt₂Sn/C_X% + G_Y%. A seguir é apresentada o desempenho catalítico destes materiais.

4.5. Estudos Eletroquímicos dos Eletrocatalisadores com Suporte Híbrido de Carbono-Grafeno

4.5.1. Atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_X\%\text{G}_Y\%$ na oxidação de etanol em meio ácido

Como citado anteriormente, diversas pesquisas apresentaram um desempenho superior ao modificar não apenas as ligas metálicas, mas o suporte onde a fase metálica é ancorada, mostrando que suportes compostos de vários materiais apresentam um desempenho superior ao obtido pela utilização de cada material individualmente (Jafri et al., 2010; He et al., 2013; Yilmaz et al., 2018). Dessa forma, ao suporte do eletrocatalisador que comumente se utiliza carbono, sendo adicionado grafeno antes do processo de síntese, para que os metais fossem reduzidos diretamente na mistura de carbono-grafeno formando um suporte híbrido para o eletrocatalisador.

A Figura 13 mostra o voltamograma dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido sem a presença de etanol.

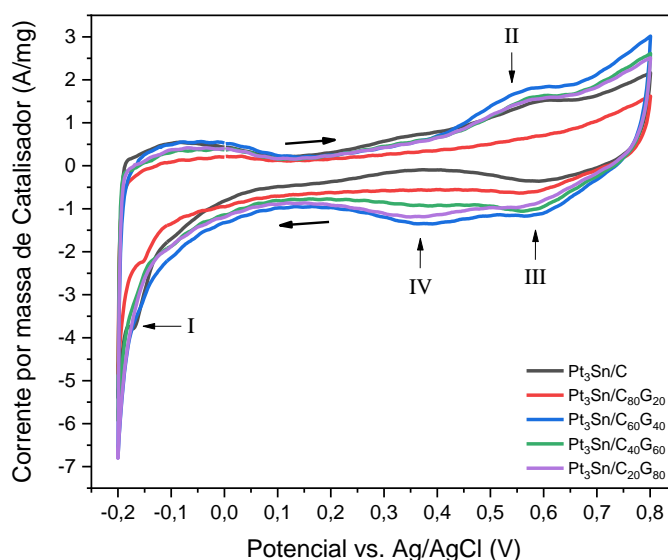


Figura 13 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para analisar a atividade eletroquímica ao variar a proporção de carbono-grafeno no suporte do

eletrocatalisador. O comportamento dos eletrocatalisadores em meio reacional sem etanol podem indicar a existência de outras espécies químicas presentes no carbono e grafeno, mostrando as regiões de adsorção e dessorção do hidrogênio e das espécies oxigenadas.

Realizou-se a análise do grafeno puro em meio reacional, entretanto, não é perceptivo nenhum pico anódico ou catódico que indique a adsorção ou dessorção de qualquer espécie química na voltametria do grafeno puro sem a presença de álcool (Figura 11). Já o eletrocatalisador Pt₃Sn/C apresenta uma diminuição da corrente capacitiva, além de um pico catódico em -0,17 V vs. Ag/AgCl (I) referindo-se a dessorção de hidrogênio. Os picos de 0,61 V vs. Ag/AgCl (II) e 0,59 V vs. Ag/AgCl (III) são exibidos na varredura de avanço (parte superior) e varredura reversa (parte inferior) respectivamente, sugerindo a adsorção e dessorção de espécies oxigenadas.

Ao incorporar grafeno nos suportes da fase metálica nota-se que o pico catódico na região de adsorção do hidrogênio torna-se imperceptível. Na região de espécies oxigenadas os picos do Pt₃Sn/C foram ressaltados, além do aparecimento de um pico catódico IV, em 0,36 V vs. Ag/AgCl e 0,35 V vs. Ag/AgCl para os eletrocatalisadores Pt₃Sn/C₆₀G₄₀ e Pt₃Sn/C₂₀G₈₀, respectivamente.

A Figura 14 mostra os voltamogramas dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido variando a concentração de etanol.

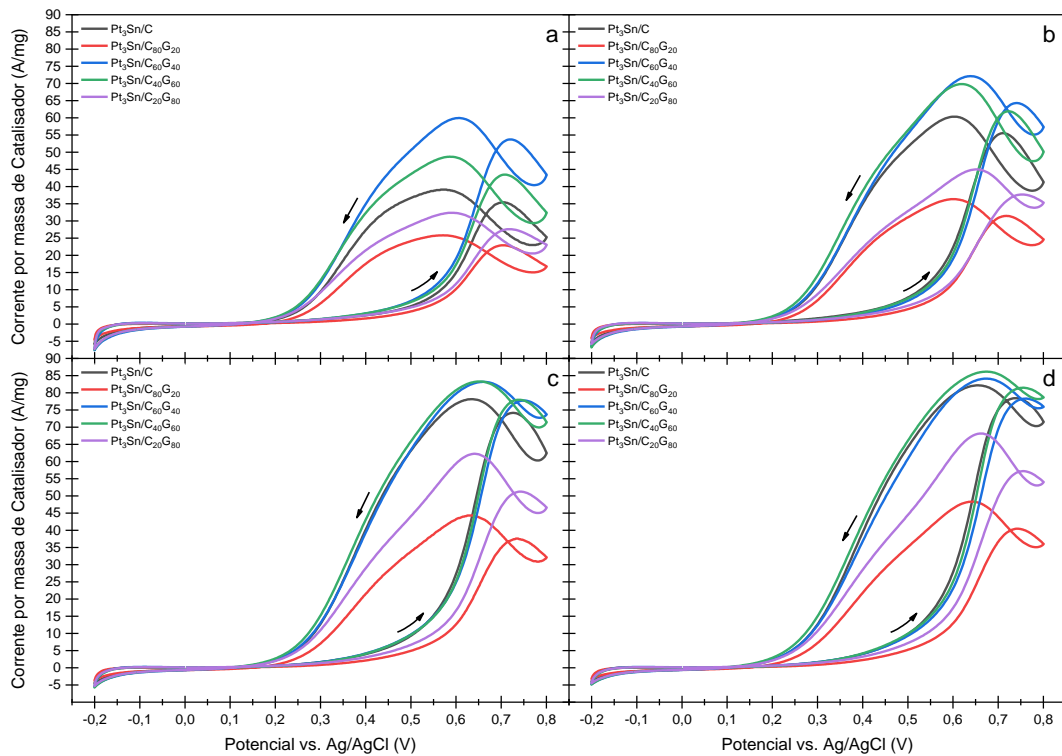


Figura 14 - Voltametria cíclica dos electrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (d) de Etanol, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Na Figura 14a podemos perceber que os electrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$ seguido do $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ apresentam uma intensidade de corrente na oxidação do etanol maior que $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, mostrando que em pequenas concentrações de etanol, a presença de grafeno no suporte do electrocatalisador ($\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$) gera um aumento expressivo, 52 %, na atividade catalítica em comparação com o suporte de carbono puro ($\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$).

O aumento da concentração de etanol na Figura 14b mostrou o aumento da atividade electroquímica do $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ apresentando pouca diferença se comparado ao $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$, enquanto os demais permaneceram com o mesmo perfil de disposição da corrente.

Na Figura 14c com a concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ os electrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ ambos exibiram a maior corrente de oxidação do etanol (78 A/mg), exibindo um aumento da atividade catalítica em relação ao $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ (74 A/mg). Esses resultados condizem com os apresentados por Jha et al. (2011), onde o electrocatalisador de com suporte híbrido,

PtRu/MWNT₅₀G₅₀ apresentou o melhor desempenho em 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Enquanto Şanlı et al. (2017) mostraram que o eletrocatalisador Pt/rGO₇₅C₂₅ em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ exibiu a melhor performance na PEMFC. Além dos eletrólitos distintos, os eletrocatalisadores foram sintetizados por rotas diferentes, sendo pela redução do NaBH₄ e refluxo de etilenoglicol, respectivamente. Mesmo utilizando carbono ativado ao invés de nanotubos de carbono, os eletrocatalisadores sintetizados neste estudo com melhores desempenho tenderam a proporções próximas de 50 % de cada material, como indicado pela literatura (Jha et al., 2011). Isso mostra que outros fatores estão diretamente relacionados com o desempenho do eletrocatalisador, além de sua composição, como os metais que compõem a liga, a rota de síntese e o meio reacional utilizado. Como o grafeno possui alta área superficial, condutividade elétrica, entre outras características superiores ao carbono, que propiciam uma maior atividade catalítica, contudo, devido as forças de van der Waals o grafeno tende a se aglomerar bloqueando assim os sítios ativos (Lee et al., 2016; Daş et al., 2019). Dessa forma, o carbono age como um espaçador impedindo a agregação das folhas de grafeno, além de alargar a intercamada das folhas possibilitando o acesso do combustível por ambos os lados e aumentando o seu fluxo de fornecimento nos sítios ativos, acelerando a taxa de oxidação das espécies (Park et al., 2011; Li et al., 2012; He et al., 2013). Essas informações coincidem com o comportamento dos eletrocatalisadores mostrado na Figura 14, além de mostrar como as diferentes proporções na síntese afetam a interação entre carbono e grafeno, propiciando assim, um aumento ou redução da eficiência na oxidação do etanol.

A Figura 14d mostra que os eletrocatalisadores Pt₃Sn/C, Pt₃Sn/C₆₀G₄₀ e Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ obtiveram intensidades de corrente muito próximas. De forma geral, o aumento provocado pela mudança de concentração de 2,0 mol L⁻¹ para 3,0 mol L⁻¹ foi de 5,6 %, enquanto aumento do desempenho foi de 25 % com o aumento da concentração do etanol de 1,0 mol L⁻¹ para 2,0 mol L⁻¹. Isso mostra a tendência limite da corrente de oxidação gerada em decorrência do aumento da concentração do etanol no eletrólito, dessa forma se tornando desnecessário a utilização de concentrações acima de 2,0 mol L⁻¹.

A fim de verificar a influência de um suporte híbrido no processo de oxidação do etanol, observa-se o potencial onde iniciou o processo de oxidação. Para isso, foi considerado o potencial inicial de oxidação, o potencial em que a corrente, após a adição do álcool, fosse 1 % maior que a maior corrente obtida em eletrólito puro. Como o aumento da corrente pelo aumento da concentração de etanol apresentou um limite, utilizou-se a concentração de 2,0 mol L⁻¹ para as análises comparativas entre os eletrocatalisadores. A Tabela 6 apresenta os valores do potencial inicial da oxidação para os eletrocatalisadores com suporte híbrido em meio ácido.

Tabela 6 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L⁻¹

Eletrocatalisador	Potencial inicial (V)
Pt₃Sn/C	0,33
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	0,37
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	0,37
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	0,35
Pt₃Sn/C₂₀G₈₀	0,39

Os eletrocatalisadores apresentaram pouca variação nos potenciais iniciais de oxidação, com o Pt₃Sn/C exibindo o menor potencial. Esses valores próximos podem indicar a presença mecanismos de reação muito similares para os catalisadores, uma vez que não há mudança na composição da fase metálica dos eletrocatalisadores, como mostrado pela difratometria de raios-X, somente na composição do material utilizado no suporte.

A Figura 15 apresenta os valores dos picos de corrente na varredura direta e reversa dos eletrocatalisadores com suporte híbrido nas quatro concentrações de etanol em meio ácido.

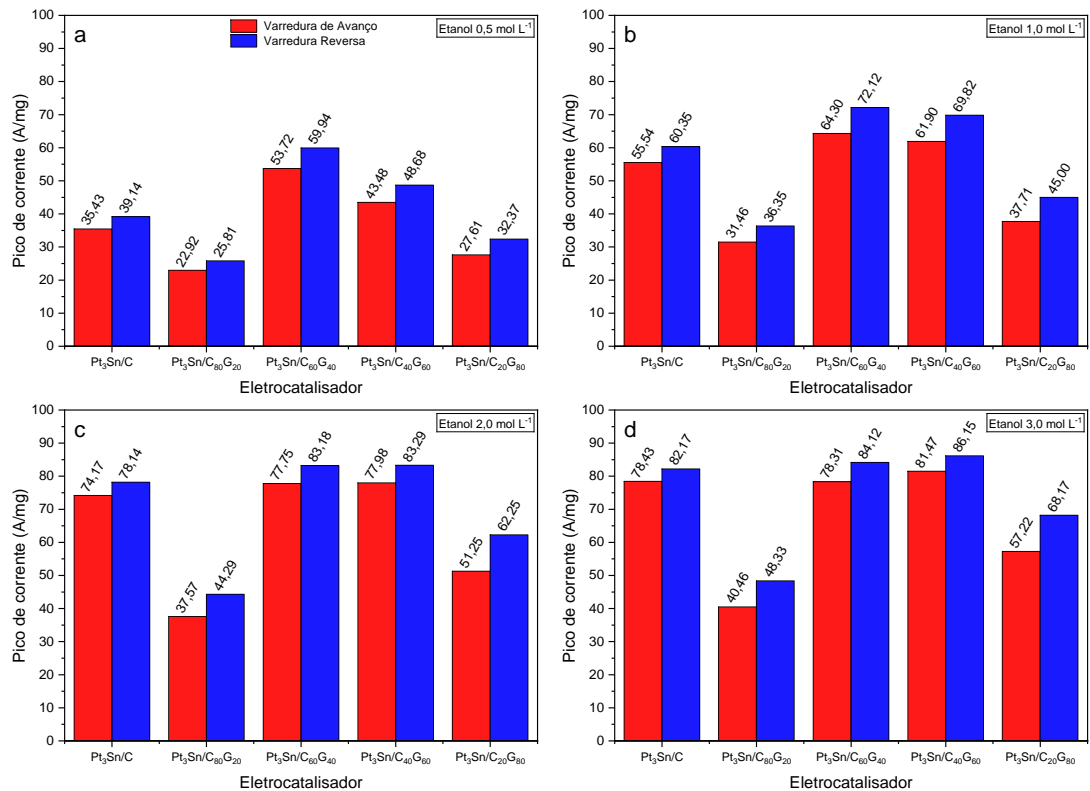


Figura 15 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos com Etanol dos Pt₃Sn/C_x%G_y% em meio ácido

A varredura reversa apresenta um pico de oxidação de etanol na interface eletrodo/eletrólito, alguns trabalhos usam a razão da corrente de pico de direta e reversa para indicar a reatividade do eletrodo, a reatividade é maior quanto maior for a razão I_A/I_R . Entretanto, esse parâmetro não é unânime no meio científico, resultando em várias discussões sobre sua validade.

A Tabela 7 apresenta a razão entre picos de corrente da varredura de avanço (I_A) e varredura reversa (I_R) dos eletrrocatalisadores com suporte híbrido nas quatro concentrações de etanol em meio ácido.

Tabela 7 - Razão I_A/I_R dos $Pt_3Sn/C_{X\%}G_{Y\%}$ em meio ácido (A/mg)

	0,5 mol L⁻¹	1,0 mol L⁻¹	2,0 mol L⁻¹	3,0 mol L⁻¹
Pt₃Sn/C	0,91	0,92	0,95	0,95
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	0,89	0,87	0,85	0,84
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	0,90	0,89	0,93	0,93
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	0,89	0,89	0,94	0,95
Pt₃Sn/C₂₀G₈₀	0,85	0,84	0,82	0,84

A razão entre a corrente da varredura reversa e de avanço apresentam valores abaixo de 1, indicando que mais espécies químicas foram oxidadas na varredura reversa gerando mais corrente. Podendo ter sido provocado pelo aumento da atividade catalítica na varredura reversa em razão da modificação do eletrocatalisador, como uma maior quantidade de espécies adsorvidas durante a varredura de avanço que foram oxidadas na varredura reversa.

O estudo de área ativa (A) foi realizado por meio da dessorção do hidrogênio, calculando a carga coulombiana (Q) envolvida na reação eletroquímica utilizando a área sob o gráfico (a_g) na região de hidrogênio para a varredura de avanço (Figura 14). Para isso utilizou-se as Equações 9 e 10, o valor de referência de $210 \mu C \text{ cm}^{-2}$ como a carga de adsorção de monocamada de H_2 na superfície do eletrodo de trabalho, além da velocidade de varredura (v), a área do eletrodo (a_e) e massa de metal presente do eletrodo de trabalho (m).

$$Q = \frac{a_g}{v} \quad (9)$$

$$A = \frac{Q}{210\mu \cdot a_e \cdot m} \quad (10)$$

A Tabela 8 mostras os dados de área ativa da dessorção de hidrogênio para os eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido.

Tabela 8 - Área eletroquímica ativa de dessorção do hidrogênio

Eletrocatalisador	Área ativa (cm²/mg Pt)
Pt₃Sn/C	109,47
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	133,70
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	96,81
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	140,43
Pt₃Sn/C₂₀G₈₀	172,55

A Tabela 8 indica haver uma tendência de aumento da área ativa para os eletrocatalisadores com maiores concentrações de grafeno no suporte, com exceção do Pt₃Sn/C₆₀G₄₀. Entretanto, a tendência aumento da área ativa não se mostrou correlacionado com as correntes obtidas durante a oxidação do etanol (Figura 14), dessa forma, mostrando que a área ativa está associada mais não é determinante no desempenho do eletrocatalisador.

4.5.2. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt₃Sn/C_{X%}G_{Y%} para o etanol em meio ácido

A técnica de cronoamperometria registra a corrente de um sistema durante um intervalo de tempo determinado, mantendo-se um potencial fixo, avaliando a estabilidade dos eletrocatalisadores em um sistema de funcionamento prolongado. Sendo utilizada para examinar a diminuição da corrente em decorrência da eficiência dos eletrocatalisadores e de envenenamento causado pela adsorção de intermediários da reação incompleta de oxidação o álcool.

A cronoamperometria foi realizada em uma solução de etanol de concentração 2,0 mol L⁻¹ por ter apresentado o melhor desempenho com o aumento da concentração do etanol. Para o meio ácido foi utilizado o potencial fixo de 0,30 V vs. Ag/AgCl por ser considerado o potencial onde se iniciam as reações de oxidação do etanol (Figura 14). O tempo de análise foi de 1 hora, mantendo todo o sistema em repouso, sem qualquer interferência até o fim da análise.

A Figura 16 mostra as curvas cronoamperométricas dos electrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido.

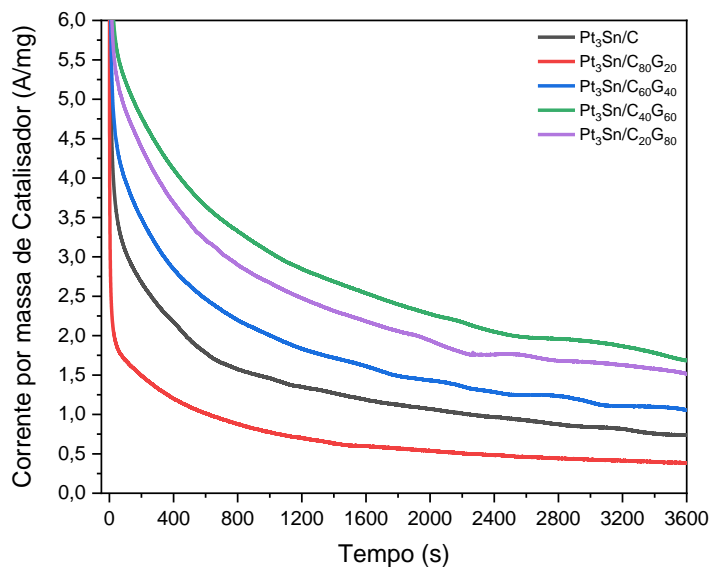


Figura 16 - Cronoamperometria dos electrocatalisadores de suporte híbrido em Etanol 2,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com potencial fixo de 0,3 V

Na voltametria cíclica os electrocatalisadores Pt₃Sn/C₆₀G₄₀ e Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ exibiram um desempenho superior ao Pt₃Sn/C. Entretanto, enquanto na oxidação do etanol o Pt₃Sn/C₂₀G₈₀ exibiu uma corrente na varredura de avanço 31 % inferior ao Pt₃Sn/C, na cronoamperometria a disposição se inverteu com a adição de grafeno no suporte obtendo uma corrente final 105 % maior que o electrocatalisador com suporte de carbono puro. Além disso, Pt₃Sn/C₈₀G₂₀ continuou exibindo o pior resultado, corroborando com a literatura, onde a estrutura de carbono-grafeno apresentar maior área superficial com sítios ativos não bloqueados, além de permitir um maior fluxo de combustível. Dessa forma, o resultado inferior obtido pelo Pt₃Sn/C₈₀G₂₀ pode ter sido causado por uma menor capacidade de oxidação das espécies químicas, ou a adsorção de uma maior quantidade de intermediários da oxidação incompleta do etanol na sua superfície em comparação com os demais electrocatalisadores, assim, bloqueando os sítios ativos e reduzindo o desempenho.

A Figura 17 mostra a distribuição da corrente dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido ao final o tempo de análise da cronoamperometria.

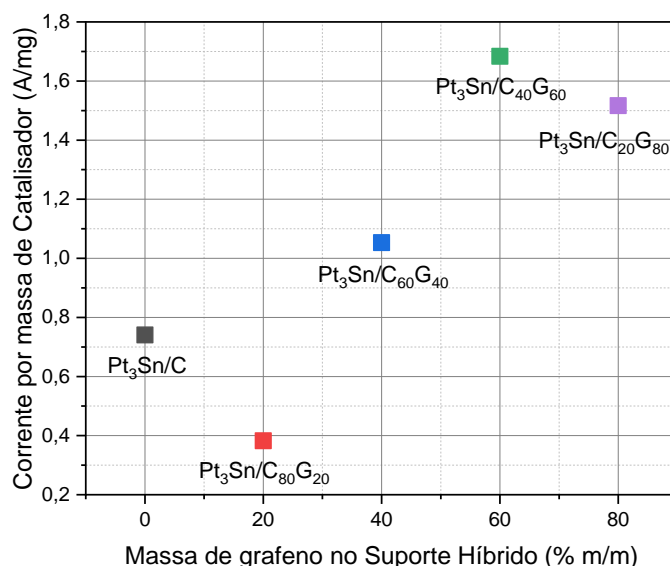


Figura 17 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio ácido

Os eletrocatalisadores Pt₃Sn/C₆₀G₄₀ e Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ exibiram uma corrente final 42 % e 127 % maior que o Pt₃Sn/C, respectivamente. Essa disposição do eletrocatalisadores se assemelha com os resultados de outras pesquisas (Jha et al., 2011; Şanlı et al., 2017), onde um suporte composto de dois materiais obterá um desempenho superior, do que um suporte composto de apenas um material.

4.5.3. Atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores Pt₃Sn/C_X%G_Y% na oxidação de etanol em meio básico

A Figura 18 mostra o voltamograma dos eletrocatalisadores com suporte híbrido em meio básico sem a presença de etanol.

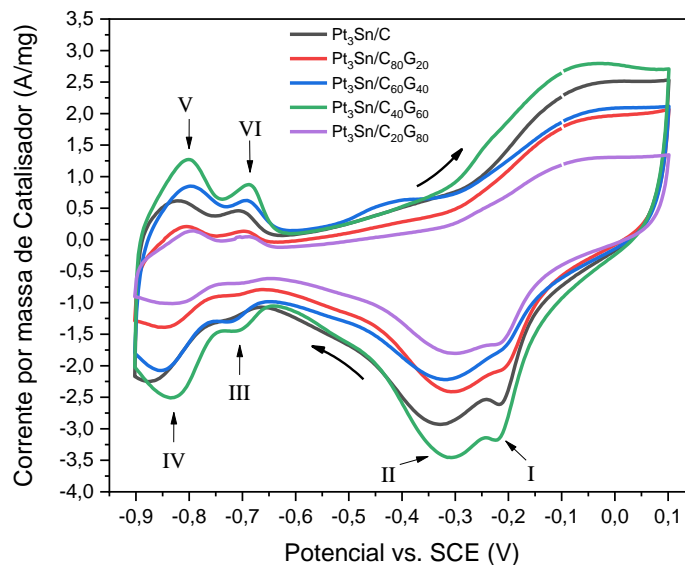


Figura 18 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Os eletrocatalisadores apresentam picos de adsorção e dessorção característicos da região de hidrogênio e oxigênio. Na varredura de avanço (parte superior) do podemos ver o aumento da intensidade de corrente para todos os eletrocatalisadores, enquanto na varredura reversa existem picos em - 0,22 V vs. Hg/HgO (I) e - 0,31 V vs. Hg/HgO (II), que são definidos para Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ e Pt₃Sn/C, seguida pela diminuição das correntes capacitivas decorrentes dos processos na dupla camada elétrica. Seguindo a varredura reversa surge um pequeno pico em - 0,72 V vs. Hg/HgO (III) e um pico intenso em - 0,83 V vs. Hg/HgO (IV) podendo ser associados as espécies hydrogenadas, com uma quantidade maior sendo adsorvida em menor potencial. Nos potenciais mais negativos da varredura de avanço dois picos de dessorção do hidrogênio se projetam em - 0,801 V vs. Hg/HgO (V) e - 0,687 V vs. Hg/HgO (VI), seguidas pela diminuição da corrente capacitiva como visto na varredura reversa. Os eletrocatalisadores mostraram uma maior atividade eletroquímica se comparadas com o meio ácido, sugerindo um melhor desempenho do suporte em meio básico, condizendo com os resultados apresentados nas Figuras 11 e 12. De forma geral os eletrocatalisadores apresentaram o mesmo perfil com variações na

intensidade da corrente nos picos de adsorção e dessorção das espécies químicas.

A Figura 19 mostra o voltamograma dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio básico variando a concentração de etanol.

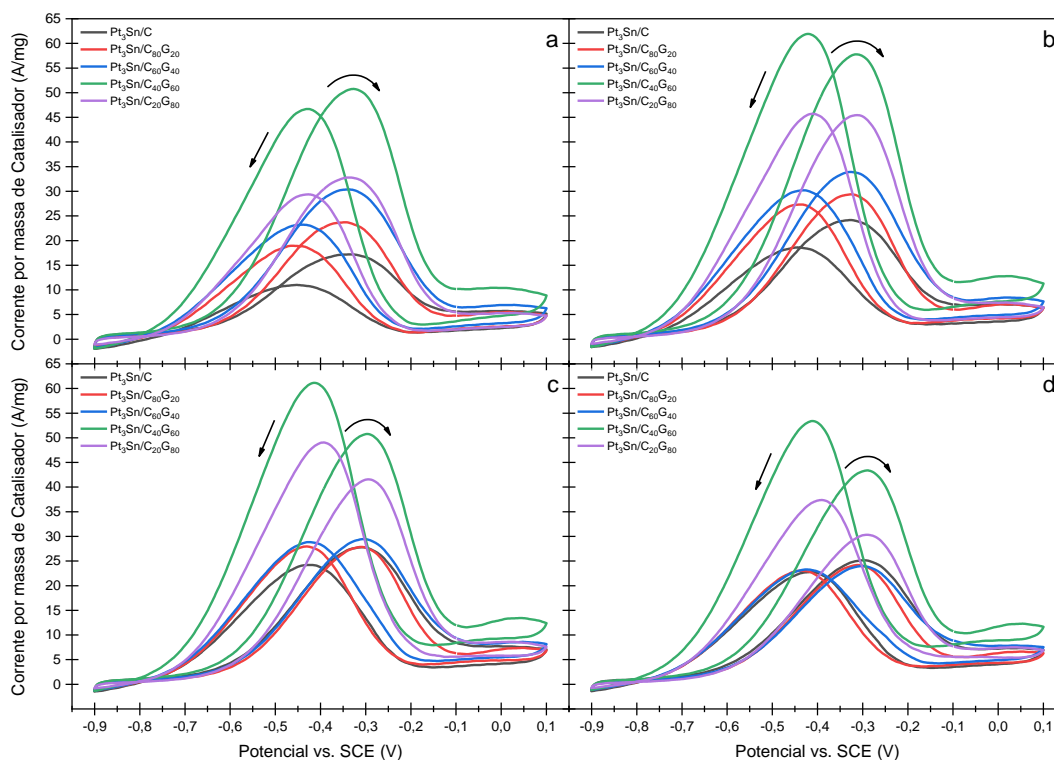


Figura 19 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹ com 0,5 mol L⁻¹ (a), 1,0 mol L⁻¹ (b), 2,0 mol L⁻¹ (c) e 3,0 mol L⁻¹ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Na Figura 19a podemos perceber que o Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ apresenta uma intensidade de corrente muito superior que os demais eletrocatalisadores, sendo seguido do Pt₃Sn/C₂₀G₈₀ e Pt₃Sn/C₆₀G₄₀, enquanto o Pt₃Sn/C exibe o desempenho inferior dentre todos. Mostrando que, em baixas concentrações de etanol, os suportes híbridos de grafeno demonstram uma atividade catalítica superior aos suportes de carbono puro, condizendo com o apresentado do grafeno ter maior atividade em meio básico.

O aumento da concentração de etanol na Figura 19b, provocou um aumento significativo da atividade eletroquímica do Pt₃Sn/C₂₀G₈₀, enquanto

os demais eletrocatalisadores apresentaram pouca diferença, permanecendo na mesma ordem de intensidade de corrente.

Na Figura 19c os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{20}\text{G}_{80}$ obtiveram as maiores atividades catalíticas, com perfis similares, onde a curva da varredura de avanço (a direita) exibiu uma corrente inferior a curva de varredura reversa (a esquerda), indicando que uma maior quantidade de espécies químicas foram oxidadas na varredura reversa. Essas espécies químicas podem ser os intermediários da oxidação incompleta do etanol adsorvidos na varredura de avanço, como também o próprio etanol que foi oxidado de forma mais eficiente na varredura reversa devido as propriedades dos eletrocatalisadores. Os demais eletrocatalisadores apresentaram uma intensidade de corrente similares, demonstrando a tendência de o suporte híbrido apresentar o melhor desempenho com concentrações próximas de 60 % de grafeno. Podendo ser atribuído a interação dos materiais do suporte, onde o carbono pode estar agindo como espaçador do grafeno, impedindo o bloqueio dos sítios ativos e aumentando o fluxo de combustíveis, além da alta condutividade elétrica do grafeno (He et al., 2013; Wu et al., 2019).

A Figura 19d mostra a diminuição da intensidade de corrente dos eletrocatalisadores com o aumento da concentração do etanol, seguindo a tendência de limite da corrente em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ como visto em meio ácido.

A Tabela 9 apresenta os valores do potencial inicial da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio básico.

Tabela 9 - Potencial inicial de oxidação do etanol em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$

Eletrocatalisador	Potencial inicial (V)
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$	- 0,66
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{80}\text{G}_{20}$	- 0,65
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$	- 0,64
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$	- 0,65
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{20}\text{G}_{80}$	- 0,66

Os eletrocatalisadores apresentaram valores equivalentes de potencial inicial, independentemente de sua composição, sendo um indicador da similaridade dos mecanismos de reação para a oxidação do etanol para o meio básico

A Figura 20 apresenta os valores dos picos de corrente na varredura de avanço e reversa dos eletrocatalisadores de suporte híbrido nas quatro concentrações de etanol em meio básico.

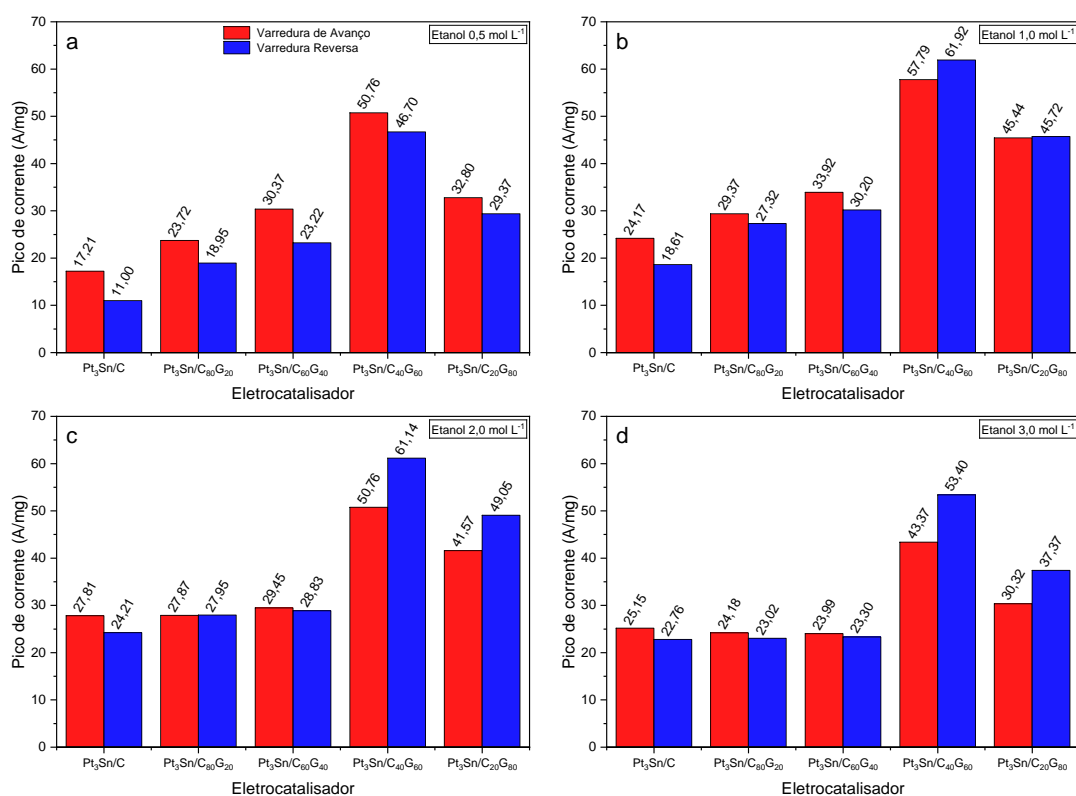


Figura 20 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos dos Pt₃Sn/C_x%G_y% em meio básico

Similar ao que foi apresentado e discutido na figura 14, as correntes de pico na varredura direta e reversa podem indicar uma reativação do eletrodo quanto este oxida os intermediários de oxidação do etanol e o etanol presente na interface.

A Tabela 10 apresenta a razão entre picos de corrente da varredura de avanço (I_A) e varredura reversa (I_R) dos eletrocatalisadores com suporte híbrido nas quatro concentrações de etanol em meio básico.

Tabela 10 - Razão I_A/I_R dos $Pt_3Sn/C_X\%G_Y\%$ em meio básico (A/mg)

	0,5 mol L ⁻¹	1,0 mol L ⁻¹	2,0 mol L ⁻¹	3,0 mol L ⁻¹
Pt₃Sn/C	1,56	1,30	1,15	1,11
Pt₃Sn/C₈₀G₂₀	1,25	1,08	1,00	1,05
Pt₃Sn/C₆₀G₄₀	1,31	1,12	1,02	1,03
Pt₃Sn/C₄₀G₆₀	1,09	0,93	0,83	0,81
Pt₃Sn/C₂₀G₈₀	1,12	0,99	0,85	0,81

Os electrocatalisadores de suporte híbrido apresentaram um comportamento variado de acordo com a concentração do etanol e a composição do suporte. Em 2,0 mol L⁻¹ $Pt_3Sn/C_{40}G_{60}$ e $Pt_3Sn/C_{20}G_{80}$ exibiram uma diminuição da corrente de avanço em relação a corrente na varredura reversa de 17 % e 15 %, respectivamente. O Pt_3Sn/C obteve um aumento de 15 % na corrente da varredura direta em relação a reversa, enquanto os outros dois electrocatalisadores apresentaram uma razão próxima a 1, com pouca variação entre as correntes na varredura de avanço e reversa. Isso mostra a influência direta não apenas do tipo de eletrólito e concentração de etanol, como a composição do electrocatalisador no processo de oxidação de etanol.

4.5.4. Cronoamperometria dos electrocatalisadores $Pt_3Sn/C_X\%G_Y\%$ para o etanol em meio básico

Para as análises em meio básico, apesar do potencial inicial de oxidação ser próximo de - 0,60 V vs. Hg/HgO, foi utilizado o potencial de - 0,20 V vs. Hg/HgO por ser o potencial que apresentou atividade electroquímica prolongada perante um potencial fixo.

A Figura 21 mostra o cronoamperograma dos electrocatalisadores de suporte híbrido em meio básico.

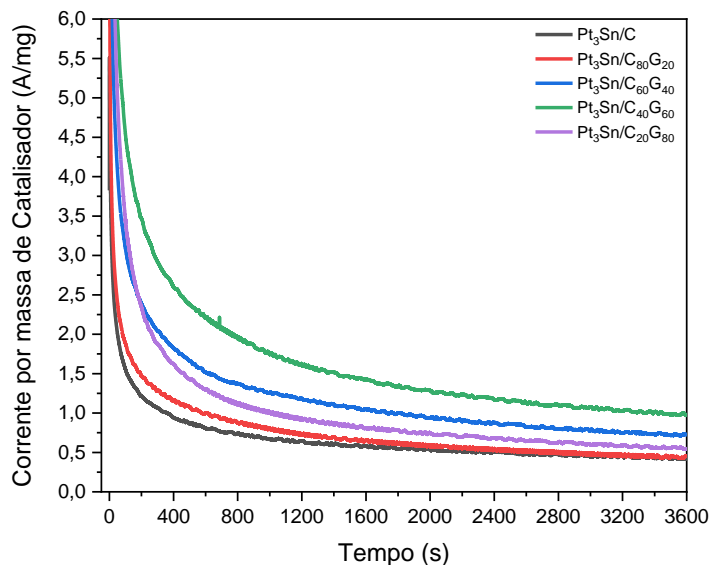


Figura 21 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em Etanol 2,0 mol L⁻¹ em NaOH 1,0 mol L⁻¹ com potencial fixo de - 0,2 V

Nas análises de cronoamperometria o Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ apresentou a menor incidência do efeito de envenenamento, com a maioria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido apresentando um desempenho superior ao Pt₃Sn/C. Dessa forma, a adição de grafeno aumenta a estabilidade e limita o efeito de envenenamento dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em comparação ao suporte de carbono puro. Isso pode ser atribuído tanto as características do grafeno, como a formação de um suporte híbrido com uma estrutura que impede o bloqueio físico dos sítios ativos, como também aumenta a dispersão homogênea das nanopartículas durante o processo de síntese, prevenindo a corrosão e aumentando a durabilidade do eletrocatalisador (Li et al., 2012; Arici et al., 2019).

A Figura 22 mostra a distribuição da corrente dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio básico ao final o tempo de análise da cronoamperometria.

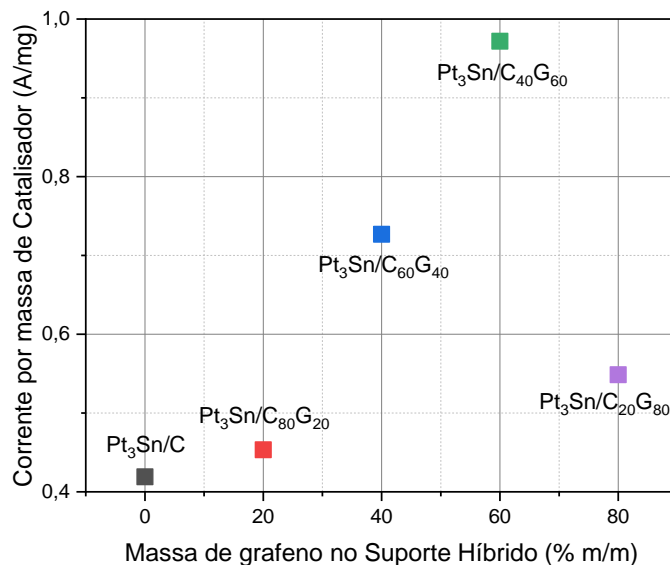


Figura 22 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria dos eletrocatalisadores de suporte híbrido em meio básico

Diferindo da distribuição obtida em meio ácido, os eletrocatalisadores com suporte composto de dois materiais obtêm uma estabilidade superior a um suporte composto de um material único, com o Pt₃Sn/C₄₀G₆₀ apresentando um aumento de 132 % na corrente final, seguido pelo Pt₃Sn/C₆₀G₄₀ com 73 %, em relação ao Pt₃Sn/C. Esse comportamento pode estar ligado a característica do grafeno puro apresentar maior atividade eletroquímica em meio básico em relação ao meio ácido (Figura 11 e 12). Contudo, o aumento excessivo de grafeno provoca a diminuição da corrente e durabilidade, assim, mesmo mudando o meio eletrolítico o eletrocatalisador segue a tendência dos resultados obtidos em meio ácido por outras pesquisas, com o melhor desempenho sendo obtido em proporções próximas dos materiais que compõem o suporte (Jha et al., 2011; Şanlı et al., 2017).

4.6. Estudos Eletroquímicos da Mistura Física do Eletrocatalisador e Grafeno

4.6.1. Atividade eletroquímica da mistura física $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{\text{X}\%} + \text{G}_{\text{Y}\%}$ na oxidação de etanol em meio ácido

Primeiramente foi realizado o estudo do comportamento da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções sem a presença do etanol em meio ácido, mostrado na Figura 23.

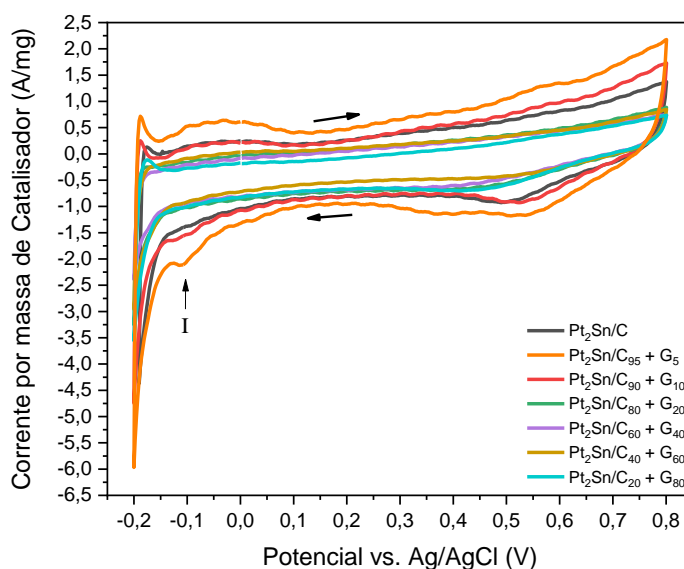


Figura 23 - Voltamograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

O processo de oxidação utilizando apenas o meio reacional sem etanol podem indicar a existência de espécies químicas e as regiões de adsorção e dessorção, assim como mostrar o comportamento das misturas físicas dos eletrocatalisadores nos intervalos de potenciais já conhecidos.

Zhang, Shen (2015) mostraram, para um eletrocatalisador suporte de grafeno, que os potenciais $-0,11 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ e $-0,04 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ correspondem a dessorção de hidrogênio na varredura de avanço (porção superior) para os índices de Miller Pt (110) para Pt (100), respectivamente. Nos voltamogramas apresentados na Figura 23 não há nenhum pico aparente na varredura de avanço, contudo o $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{95} + \text{G}_5$ possui um pico na

varredura reversa no potencial - 0,11 V vs. Ag/AgCl (I) podendo ser indicativo de uma maior adsorção de hidrogênio provocada pela adição de grafeno na mistura com o eletrocatalisador Pt₂Sn/C.

O etanol foi adicionado na célula de vidro em quatro concentrações sucessivamente, a fim de verificar o efeito da concentração de etanol na intensidade de corrente e nos potenciais de oxidação. A Figura 24 mostra o voltamograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio ácido variando a concentração de etanol.

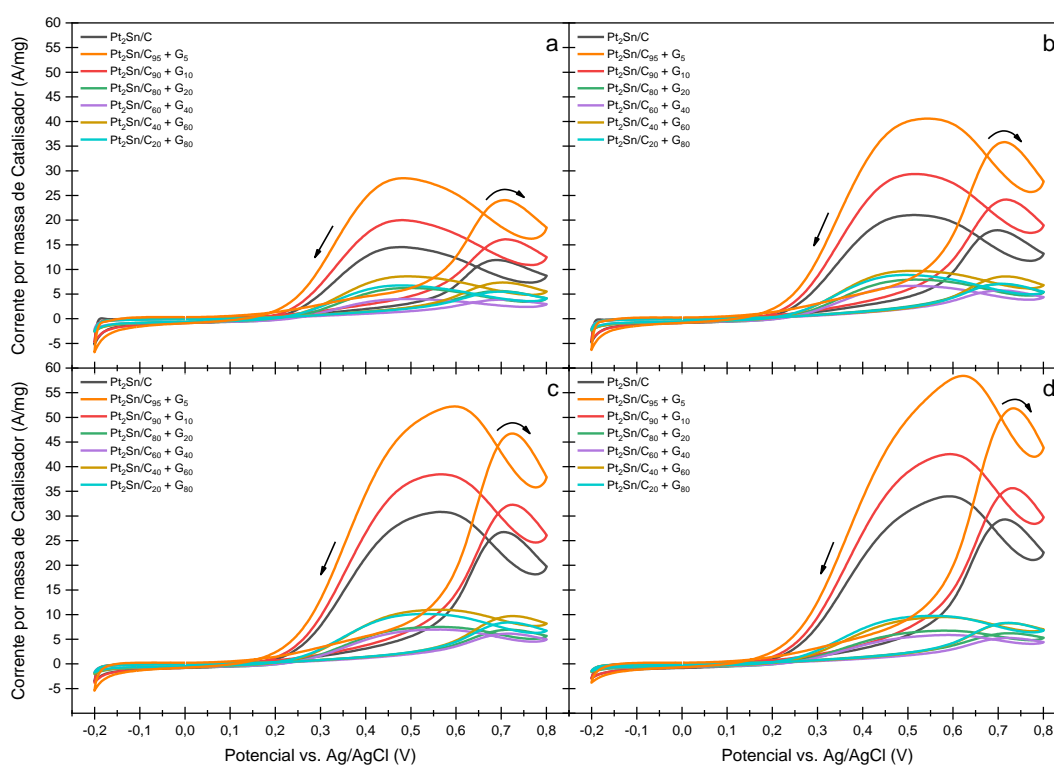


Figura 24 - Voltametria cíclica da mistura física do eletrocatalisador de grafeno em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com 0,5 mol L⁻¹ (a), 1,0 mol L⁻¹ (b), 2,0 mol L⁻¹ (c) e 3,0 mol L⁻¹ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Ao adicionar etanol na solução eletrolítica (Figura 24a) verificou-se o aumento da intensidade de corrente na varredura reversa em comparação com a varredura direta, podendo ser efeito de um melhor desempenho na oxidação do etanol durante a varredura reversa ou a oxidação de uma maior quantidade de espécies químicas que foram geradas durante a varredura direta. Além disso, ocorre a diminuição da corrente com o aumento da

quantidade de grafeno, que inversamente diminui a quantidade de eletrocatalisador na mistura física, e conseqüentemente diminui a quantidade da fase metálica, o principal autor na oxidação do etanol.

Na Figura 24b pode-se observar o aumento da intensidade de corrente ocasionado pelo aumento da concentração de etanol na solução, porém, mantendo a ordem de atividade eletroquímica, onde as misturas físicas $Pt_2Sn/C_{95} + G_5$ e $Pt_2Sn/C_{90} + G_{10}$ apresentam maior atividade catalítica que o eletrocatalisador puro, Pt_2Sn/C .

Na Figura 24c, a mistura física $Pt_2Sn/C_{95} + G_5$ (47 A/mg) apresenta a maior intensidade na oxidação do etanol, seguida pela $Pt_2Sn/C_{90} + G_{10}$ (32 A/mg), com um aumento de 74 % e 21 % em relação ao eletrocatalisador puro Pt_2Sn/C (27 A/mg), respectivamente. Podendo indicar que a presença de grafeno na mistura gera maior corrente durante a oxidação do etanol, mesmo com a diminuição da quantidade de eletrocatalisador na mistura, e conseqüentemente da fase metálica. Pode-se notar que mesmo com uma diminuição de 10 % do eletrocatalisador (90 % da fase metálica na mistura) o $Pt_2Sn/C_{90} + G_{10}$ apresenta maior intensidade de corrente que o eletrocatalisador puro Pt_2Sn/C (100 % da fase metálica). Isso está diretamente relacionado a substituição desses 10 % de eletrocatalisador por grafeno, possibilitando a geração de mais corrente durante a oxidação do etanol pela mistura física em comparação com o eletrocatalisador puro. Pode-se correlacionar essa melhora com os defeitos químicos e físicos da superfície do grafeno devido a presença de grupos funcionais contendo oxigênio, que são facilmente oxidados (Xin et al., 2011).

Com o aumento da concentração de etanol para 3 mol L⁻¹ (Figura 24d) ocorre uma variação mínima na corrente em comparação a concentração de 2 mol L⁻¹. O aumento da intensidade de corrente do $Pt_2Sn/C_{95} + G_5$ de 1,0 mol L⁻¹ de etanol para 2,0 mol L⁻¹ foi de 29 %, enquanto o aumento de 2,0 mol L⁻¹ para 3,0 mol L⁻¹ foi de 12 %. Em média a diferença dos picos de corrente de 1,0 mol L⁻¹ para 2,0 mol L⁻¹ de etanol tiveram um aumento de 19 %, enquanto de 2,0 mol L⁻¹ para 3,0 mol L⁻¹ houve uma redução de 1,5 %. Corroborando com a tendência de haver um limite máximo para a intensidade de corrente independente da concentração de etanol.

A Tabela 11 apresenta os valores do potencial inicial da oxidação do etanol para da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio ácido.

Tabela 11 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L⁻¹

Mistura física	Potencial inicial (V)
Pt₂Sn/C	0,29
Pt₂Sn/C₉₅ + G₅	0,25
Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀	0,29
Pt₂Sn/C₈₀ + G₂₀	0,32
Pt₂Sn/C₆₀ + G₄₀	0,32
Pt₂Sn/C₄₀ + G₆₀	0,31
Pt₂Sn/C₂₀ + G₈₀	0,30

Dentre as misturas físicas do eletrocatalisador com grafeno, Pt₂Sn/C₉₅ + G₅ apresentou o menor potencial inicial de oxidação, indicando que é necessário menos energia para se oxidar o etanol em comparação com as demais misturas (Guo et al., 2008).

Os valores dos picos de corrente na varredura de avanço e reversa da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções nas quatro concentrações de etanol em meio ácido encontram-se na Figura 25.

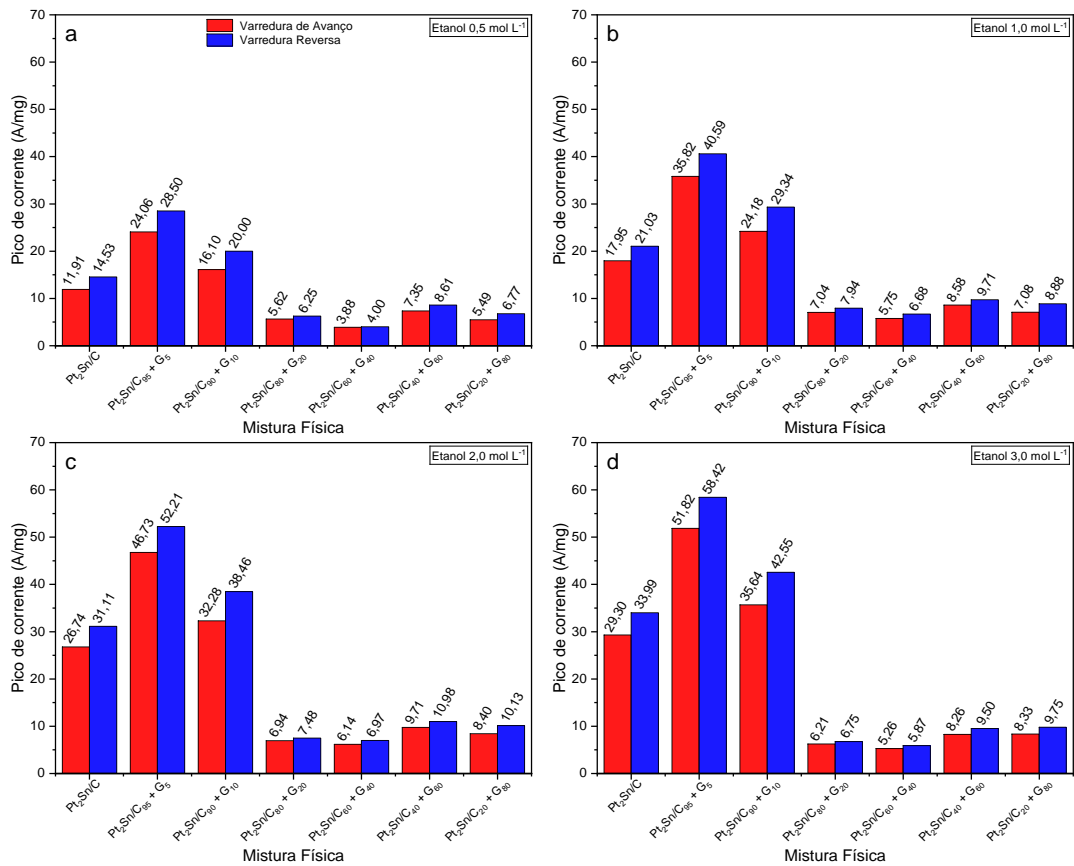


Figura 25 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos das misturas Pt₂Sn/C_x% + G_y% em meio ácido

A Tabela 12 apresenta a razão entre picos de corrente da varredura de avanço (I_A) e varredura reversa (I_R) da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções nas quatro concentrações de etanol em meio ácido.

Tabela 12 - Razão I_A/I_R das $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ em meio ácido (A/mg)

	0,5 mol L⁻¹	1,0 mol L⁻¹	2,0 mol L⁻¹	3,0 mol L⁻¹
Pt₂Sn/C	0,82	0,85	0,86	0,86
Pt₂Sn/C₉₅ + G₅	0,84	0,88	0,89	0,89
Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀	0,81	0,82	0,84	0,84
Pt₂Sn/C₈₀ + G₂₀	0,90	0,89	0,93	0,92
Pt₂Sn/C₆₀ + G₄₀	0,97	0,86	0,88	0,90
Pt₂Sn/C₄₀ + G₆₀	0,85	0,88	0,88	0,87
Pt₂Sn/C₂₀ + G₈₀	0,81	0,80	0,83	0,85

A razão entre os picos de corrente da varredura reversa e de avanço, por terem um valor abaixo de 1, mostram uma maior quantidade de corrente gerada pelo aumento da atividade catalítica com a oxidação de diferentes espécies químicas durante a varredura reversa.

4.6.2. Cronoamperometria da mistura física $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ para o etanol em meio ácido

A Figura 26 mostra o cronoamperograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções meio ácido.

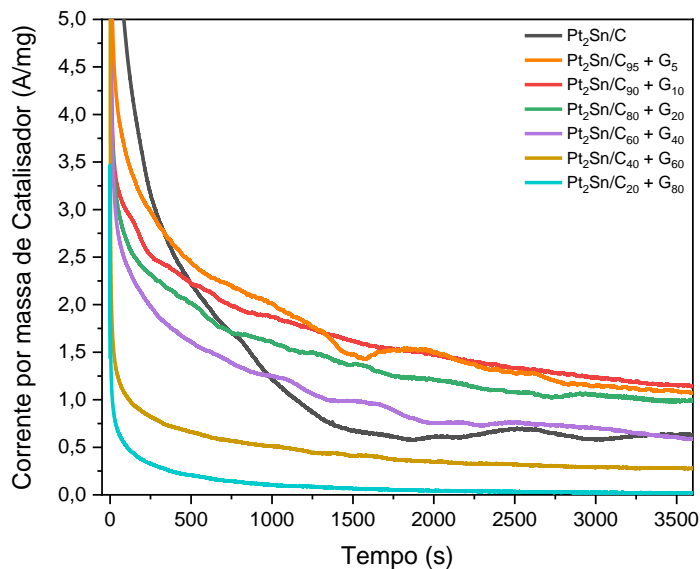


Figura 26 - Cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial fixo de $0,3 \text{ V}$

Podemos ver que as misturas físicas mantem a tendência esperada da diminuição da corrente à medida que a quantidade de metais, do eletrocatalisador, diminui. Na voltametria cíclica da mistura $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{95} + \text{G}_5$ obteve o melhor desempenho com uma grande margem de diferença dos demais, porém na cronoamperometria apresentou um resultado próximo as misturas de 10 e 20 % de grafeno, com $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ se mostrando ligeiramente superior. Todavia, o eletrocatalisador puro, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, destoa do esperado para o desempenho do material com maior concentração de metais, com um resultado próximo a $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{60} + \text{G}_{40}$. $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ apresenta uma corrente final 81 % maior que $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$ o que pode ser efeito de melhora provocada pelo método da mistura física.

A Figura 27 mostra a distribuição da corrente da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio ácido ao final o tempo de análise da cronoamperometria.

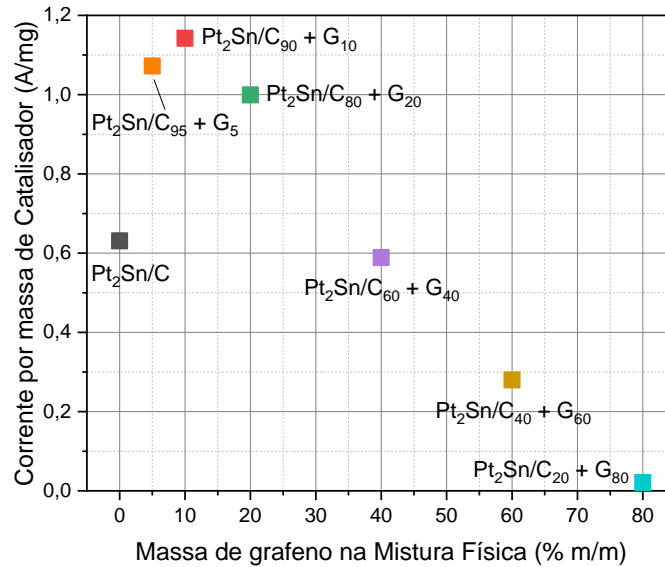


Figura 27 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em meio ácido

Podemos ver que o aumento da corrente final ocorre até a adição de 10 % de grafeno na mistura, onde passa a diminuir consecutivamente, contudo a corrente final do eletrocatalisador puro (Pt₂Sn/C) se mantém inferior a mistura de 20 % de grafeno (Pt₂Sn/C₈₀ + G₂₀). Essa diferença na corrente pode ser devido a influência do grafeno na estabilidade dos materiais durante a oxidação do etanol, diminuindo o efeito de envenenamento. Como também pode ser efeito das propriedades físicas do grafeno na cinética e fluxo de elétrons, o que condiz com as voltametrias cíclicas apresentarem maior corrente em meio ácido, além das misturas físicas obterem uma diferença maior entre seus picos de corrente, em comparação com o meio básico. Além disso, devemos atentar para o fato de as misturas físicas possuírem diferentes concentrações de eletrocatalisador, e conseqüentemente metais, o que influencia diretamente na capacidade catalítica de oxidação, pois com maior concentração de grafeno, menor será a quantidade da fase metálica, limitando a capacidade de geração de corrente. Assim, a Tabela 13 apresenta as massas individuais e a razão entre a massa de grafeno e o eletrocatalisador na mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções.

Tabela 13 - Razão entre as massas da mistura física

Mistura física	Massa Cat (mg)	Massa G (mg)	Razão (% m/m)
Pt ₂ Sn/C	5,00	0,00	0 %
Pt ₂ Sn/C ₉₅ + G ₅	4,75	0,25	5 %
Pt ₂ Sn/C ₉₀ + G ₁₀	4,50	0,50	11 %
Pt ₂ Sn/C ₈₅ + G ₁₅	4,25	0,75	18 %
Pt ₂ Sn/C ₈₀ + G ₂₀	4,00	1,00	25 %
Pt ₂ Sn/C ₆₀ + G ₄₀	3,00	2,00	67 %
Pt ₂ Sn/C ₄₀ + G ₆₀	2,00	3,00	150 %
Pt ₂ Sn/C ₂₀ + G ₈₀	1,00	4,00	400 %

Ao analisar a cronoamperometria levando em conta a concentração de metais, os resultados podem apresentar distinções ainda maiores, verificando assim, a influência direta da quantidade de grafeno para uma quantidade fixa de eletrocatalisador. Dessa forma a Figura 28 mostra os resultados normalizados pela massa de platina de cada mistura física.

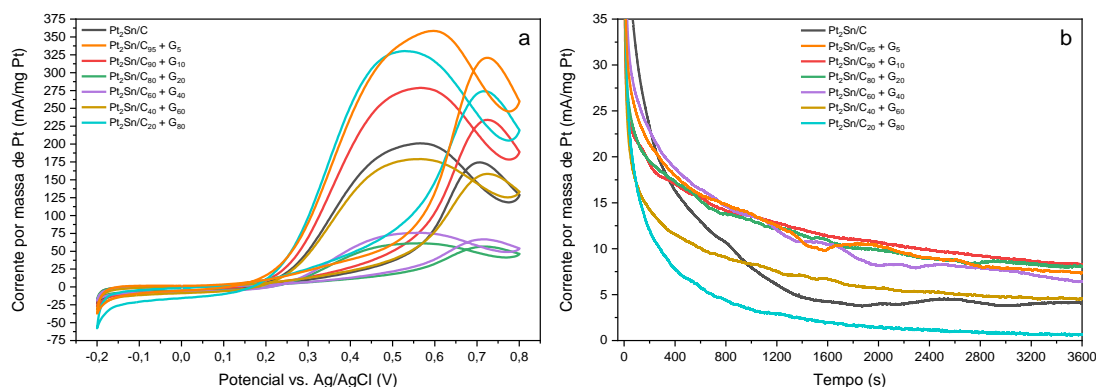


Figura 28 - Voltametria cíclica (a)) e Cronoamperometria (b) da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol 2,0 mol L⁻¹ em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ normalizados por massa de platina, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

A normalização mostra o efeito do grafeno, sendo extrapolada para as misturas com menor concentração de metais. Entretanto devemos ressaltar que, apesar da Pt₂Sn/C₂₀ + G₈₀ apresentar um aumento expressivo no voltamograma, sua durabilidade continua sendo inferior aos demais, mostrando que não depende apenas de uma quantidade excessiva de

grafeno, mas também grande quantidade de metais. Dessa forma, apesar de não obter a maior corrente na oxidação do etanol, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ apresentou uma durabilidade superior à das demais misturas, 101 % maior que o $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, se tornando assim, o melhor método para o aprimoramento em meio ácido por meio da mistura física.

4.6.3. Atividade eletroquímica da mistura física $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{\text{X}\%} + \text{G}_{\text{Y}\%}$ na oxidação de etanol em meio básico

Os voltamogramas cíclicos em meio básico foram obtidos para analisar o comportamento da mistura física do eletrocatalisador e grafeno na oxidação de etanol em diferentes concentrações. A Figura 29 mostra o voltamograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio básico sem a presença de etanol.

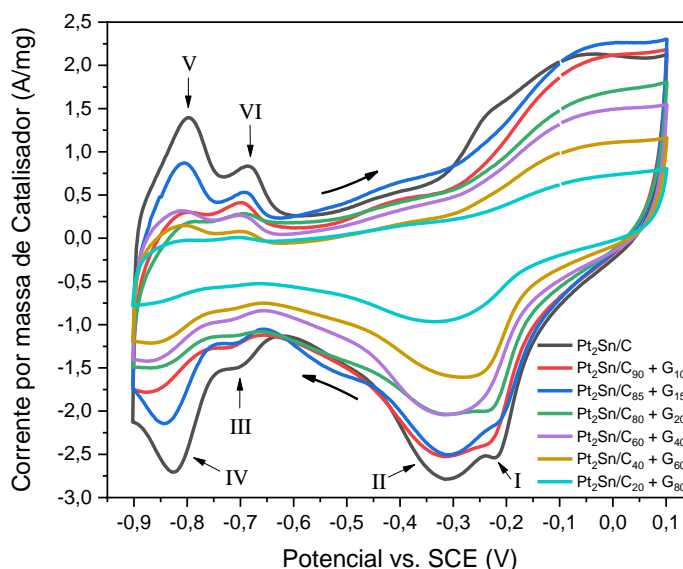


Figura 29 - Voltametria cíclica da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em eletrólito $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Na varredura direta (parte superior), pode-se observar a diminuição da corrente em decorrência do aumento da quantidade de grafeno, com a diminuição do pico em $-0,22 \text{ V vs. Hg/HgO}$ (I) e $-0,31 \text{ V vs. Hg/HgO}$ (II) na desorção das espécies oxidadas na varredura reversa. Da mesma forma, os

picos de adsorção e dessorção da região de hidrogênio (III, IV, V e VI) definidos para o $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, diminuem continuamente para as misturas físicas. Se tornando um comportamento esperado devido a diminuição sucessiva de eletrocatalisador nas misturas com maior concentração de grafeno, e consequentemente da quantidade da fase metálica total presente.

A Figura 30 mostra o voltamograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio básico variando a concentração de etanol.

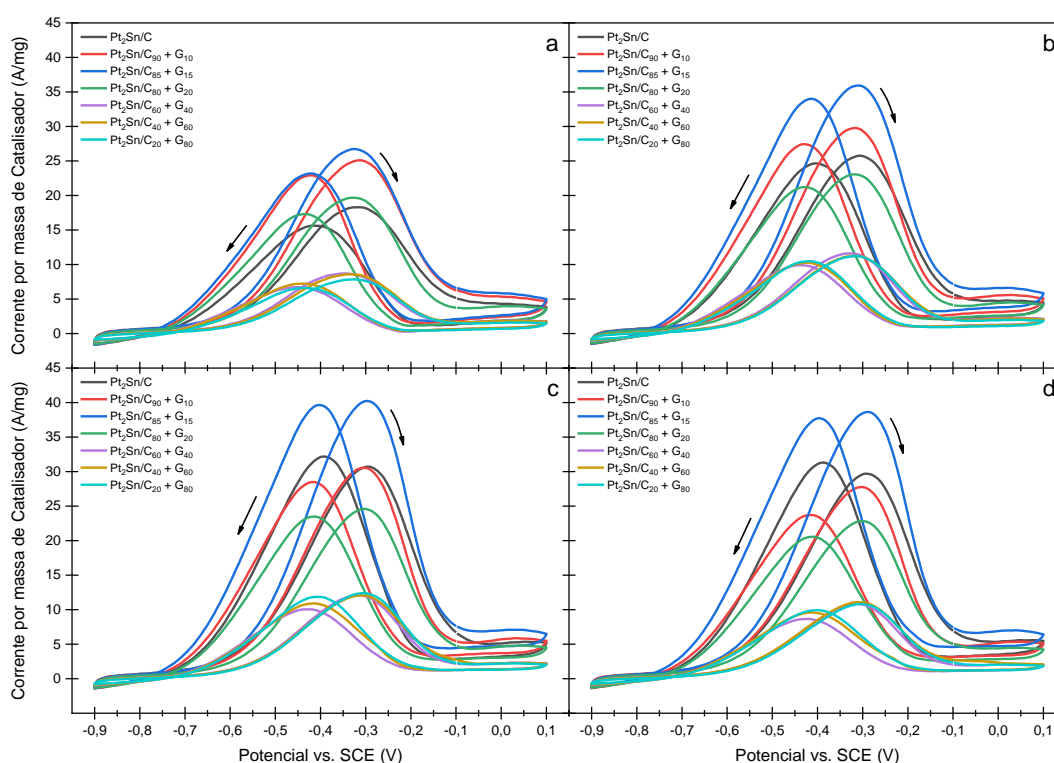


Figura 30 - Voltametria cíclica da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em eletrólito NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (d) de Etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Os voltamogramas da Figura 30a mostram dois picos intensos e próximos na varredura de avanço e reversa gerados pela oxidação do etanol e das espécies químicas presentes, respectivamente. Além disso, podemos verificar que as misturas físicas se agrupam em três conjuntos com perfil e intensidade de corrente similares, mesmo com variação na quantidade de metais presente na mistura pelo aumento da quantidade de grafeno. Em todas

as misturas os picos de corrente da varredura direta obtiveram um valor superior que o pico da varredura reversa, podendo indicar um processo mais eficiente na oxidação do etanol ou mesmo uma menor espécie químicas oxidadas na varredura reversa, gerando menor corrente.

Na Figura 30b pode-se observar que com a concentração de etanol dobrada, gerou um aumento da intensidade de corrente no $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{85} + \text{G}_{15}$ e $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$ maior que as demais misturas. Entretanto os $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{60} + \text{G}_{40}$, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{40} + \text{G}_{60}$ e $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{20} + \text{G}_{80}$ apresentaram pouca distinção entre si, atingindo apenas 32 % da intensidade de corrente do $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{85} + \text{G}_{15}$.

A Figura 30c mostra que o melhor desempenho na oxidação do etanol foi obtido pelo $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{85} + \text{G}_{15}$ com uma intensidade de corrente na varredura de avanço de 40 A/mg. Seguido pelo $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ e o eletrocatalisador puro ($\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$), ambos com um pico na varredura de avanço equivalente. Contudo $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$ apresentou uma corrente na varredura reversa superior a seu pico de corrente durante a varredura direta, se diferenciando das misturas físicas com grafeno, o que pode ser indicativo da oxidação de espécies químicas presentes na solução.

A Figura 30d apresenta a tendência observada em meio ácido de haver um limite máximo para a intensidade de corrente independente da concentração de etanol. A média de aumento da intensidade de corrente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi de 12 %, enquanto a alteração da concentração de etanol de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ para $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou uma diminuição média de - 11 % na intensidade de corrente.

Similarmente, de forma geral, as misturas físicas apresentaram maior atividade eletroquímica na oxidação do etanol em meio ácido que em meio básico. Onde o $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{95} + \text{G}_5$ apresentou um aumento de 75 % em relação ao $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$ na oxidação de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em meio ácido, enquanto em meio básico o aumento em relação ao $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$ foi de 31 %, obtido pelo $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{85} + \text{G}_{15}$.

A Tabela 14 apresenta os valores do potencial inicial da oxidação do etanol para da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio básico.

Tabela 14 - Potencial inicial de oxidação do etanol em 2,0 mol L⁻¹

Mistura física	Potencial inicial (V)
Pt₂Sn/C	-0,67
Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀	-0,64
Pt₂Sn/C₈₅ + G₁₅	-0,65
Pt₂Sn/C₈₀ + G₂₀	-0,64
Pt₂Sn/C₆₀ + G₄₀	-0,63
Pt₂Sn/C₄₀ + G₆₀	-0,63
Pt₂Sn/C₂₀ + G₈₀	-0,63

Os potenciais de oxidação das misturas físicas são próximos, indicando uma similaridade no mecanismo de reação independente das concentrações de eletrocatalisador e grafeno na mistura.

A Figura 31 apresenta os valores dos picos de corrente na varredura de avanço e reversa da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções nas quatro concentrações de etanol em meio básico.

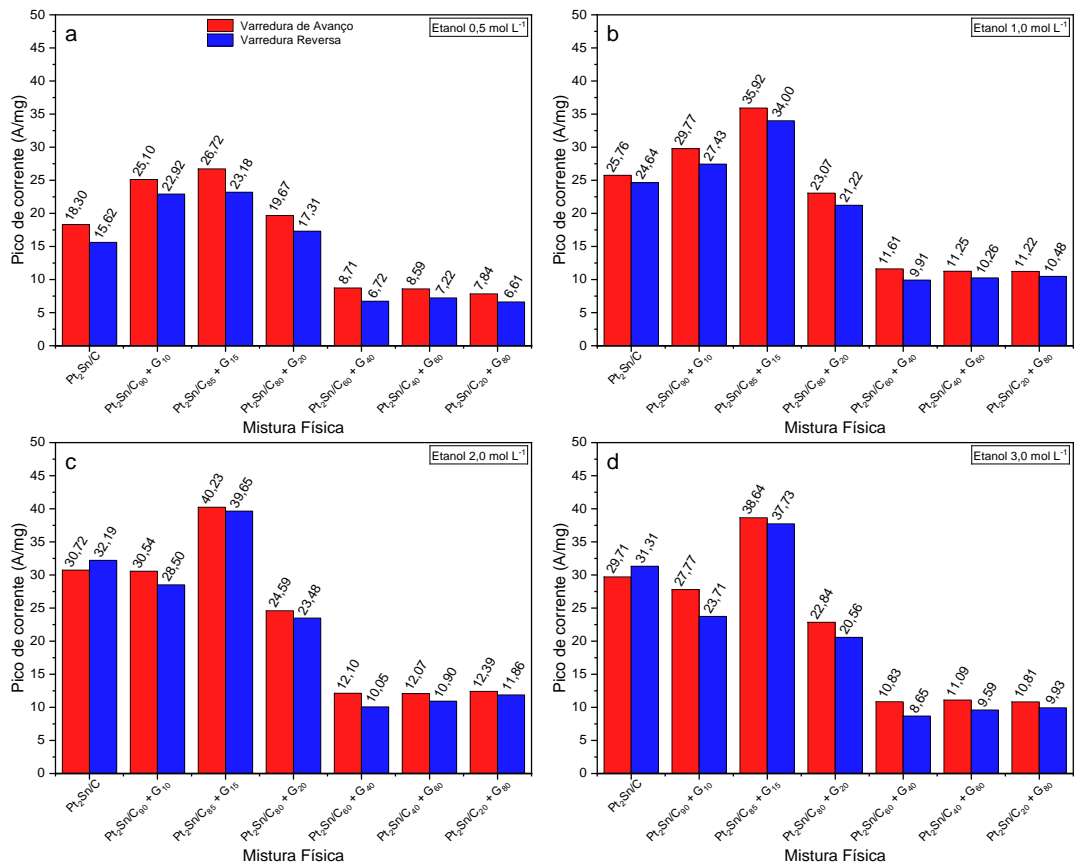


Figura 31 - Máximos de corrente dos voltamogramas cíclicos das misturas Pt₂Sn/C_X% + G_Y% em meio básico

A Tabela 15 apresenta a razão entre picos de corrente da varredura de avanço (I_A) e varredura reversa (I_R) da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções nas quatro concentrações de etanol em meio básico.

Tabela 15 - Razão I_A/I_R das $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ em meio básico (A/mg)

	0,5 mol L⁻¹	1,0 mol L⁻¹	2,0 mol L⁻¹	3,0 mol L⁻¹
Pt₂Sn/C	1,17	1,05	0,95	0,95
Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀	1,10	1,09	1,07	1,17
Pt₂Sn/C₈₅ + G₁₅	1,15	1,06	1,01	1,02
Pt₂Sn/C₈₀ + G₂₀	1,14	1,09	1,05	1,11
Pt₂Sn/C₆₀ + G₄₀	1,30	1,17	1,20	1,25
Pt₂Sn/C₄₀ + G₆₀	1,19	1,10	1,11	1,16
Pt₂Sn/C₂₀ + G₈₀	1,19	1,07	1,04	1,09

De forma geral a razão entre os picos de corrente da varredura reversa e de avanço mostraram valores acima de 1, indicando que mais corrente foi obtida na varredura de avanço durante a oxidação do etanol que a oxidação na varredura reversa, apresentando comportamento contrário ao observado em meio ácido.

4.6.4. Cronoamperometria da mistura física $Pt_2Sn/C_{X\%} + G_{Y\%}$ para o etanol em meio básico

A Figura 32 mostra o cronoamperograma da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio básico.

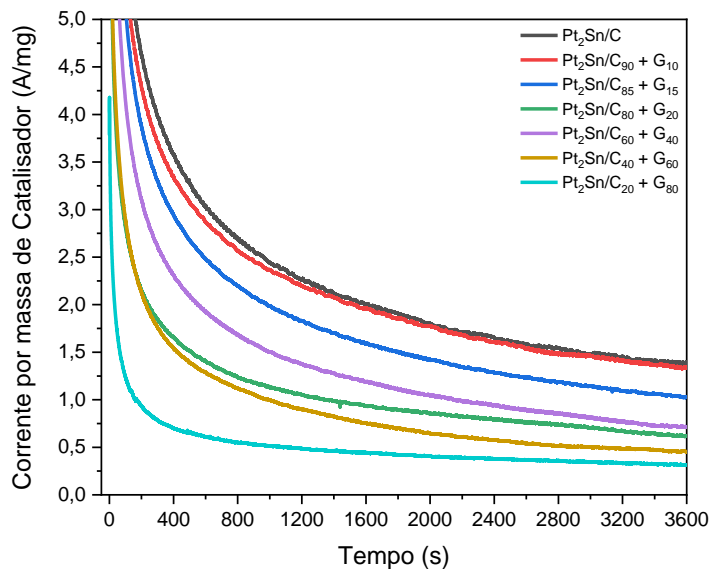


Figura 32 - Cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em Etanol 2,0 mol L⁻¹ em eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹ com potencial fixo de - 0,2 V

Nas análises de voltametria cíclica a mistura Pt₂Sn/C₈₅ + G₁₅ apresentou a melhor atividade eletroquímica. Na cronoamperometria o Pt₂Sn/C apresentou o melhor desempenho, com uma similaridade muito próxima da Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀. A Pt₂Sn/C₈₅ + G₁₅ exibiu uma redução de 26 % comparada ao Pt₂Sn/C em sua intensidade de corrente após decorrido o tempo de análise.

A Figura 33 mostra a distribuição da corrente da mistura física do eletrocatalisador e grafeno com diferentes proporções em meio básico ao final do tempo de análise da cronoamperometria.

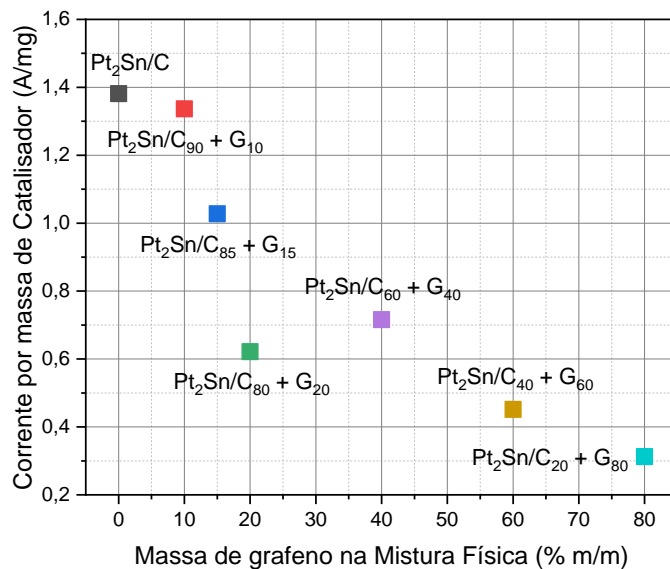


Figura 33 - Distribuição da corrente final para cronoamperometria da mistura física do eletrocatalisador e grafeno em meio básico

Apesar da intensidade de corrente nos voltamogramas da mistura física serem superior ao eletrocatalisador puro (Pt₂Sn/C), a corrente final da cronoamperometria mostra que a diminuição da quantidade da fase metálica ao se adicionar grafeno diminui a estabilidade do eletrodo, tornando-os mais vulneráveis ao efeito do envenenamento. Contudo, devemos observar que a mistura Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀ contém 90 % de eletrocatalisador, e conseqüentemente 90 % da quantidade de metais em relação ao Pt₂Sn/C, todavia ambos obtendo uma estabilidade muito próxima na oxidação do etanol. Essa substituição de 10 % de metais por grafeno, mais leve e barato, representa uma economia relevante para aplicação nas células a combustível em larga escala, tornando a mistura Pt₂Sn/C₉₀ + G₁₀ um método superior para aumentar o desempenho na oxidação do etanol em meio básico sem a necessidade de sínteses ou adição de materiais nobres. Mediante esses fatores, verificar a influência da quantidade de grafeno para uma quantidade fixa de eletrocatalisador pode trazer novas perspectivas acerca da sua contribuição ao processo catalítico. Assim a Figura 34 mostra os resultados normalizador pela massa de platina de cada mistura física.

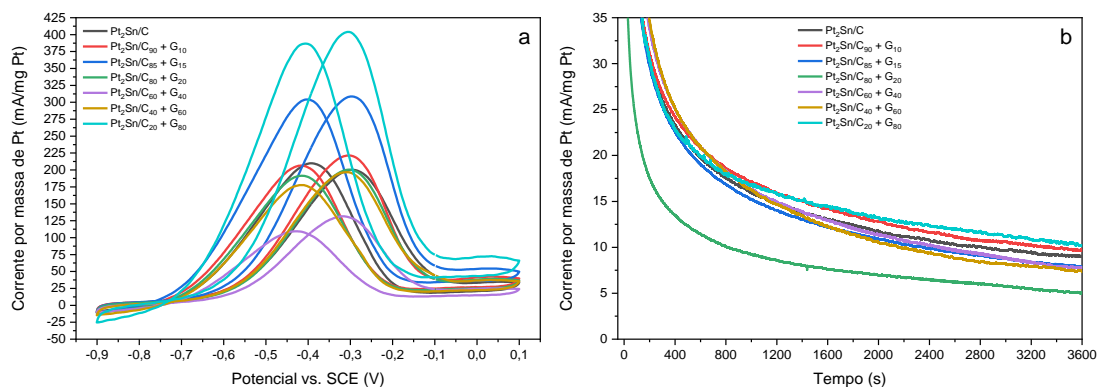


Figura 34 - Voltametria cíclica (a) e Cronoamperometria (b) da mistura física do electrocatalisador e grafeno em Etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ normalizados por massa de platina, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Embora desconsidere a massa do grafeno, mas não seu efeito, a normalização pode extrapolar os resultados para as misturas com menor concentração de metais, por serem multiplicadas por um fator maior para se obter a mesma massa de platina em todos os resultados. Devido a possuir a menor quantidade de electrocatalisador em sua mistura, e conseqüentemente metais, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{20} + \text{G}_{80}$ apresenta a maior corrente ao ser normalizado para ambos os experimentos. Apesar disso, devemos observar a real proporção de grafeno em relação ao electrocatalisador dentro da mistura, onde para a $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{20} + \text{G}_{80}$ chega a 400 %, ou seja, a mistura possui 1 parte de metais (electrocatalisador) para 4 partes de grafeno. Se analisarmos tendo em vista a aplicação em células a combustível, por meio dos resultados da cronoamperometria, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{20} + \text{G}_{80}$ apresenta um aumento de 13 % na corrente final em relação ao $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, enquanto $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ apresenta um aumento de 7,5 %. Entretanto, para $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ o acréscimo de grafeno em relação ao electrocatalisador é de 11 %, tornando assim o acréscimo de 400 % de grafeno em relação ao electrocatalisador para a mistura física $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{20} + \text{G}_{80}$ desperdiçado para um ganho pequeno na corrente final. De forma geral, como podemos ver claramente para $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{80} + \text{G}_{20}$, é necessário uma proporção adequada entre o electrocatalisador e grafeno para se obter o melhor rendimento, com essa proporção tendendo para mistura $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ em meio básico, por apresentar o maior aumento de corrente em relação ao electrocatalisador puro com o menor acréscimo de grafeno.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os eletrocatalisadores sintetizados obtiveram uma massa final com pouca variação ao valor esperado, podendo ser atribuída a pequenos erros experimentais. Além disso, o método de síntese se mostrou simples e eficiente ao utilizar uma solução redutora mais diluída inicialmente evitando a aglomeração das partículas. De forma sumária, a densidade de corrente na oxidação do etanol se estabiliza em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que a atividade eletroquímica é diretamente influenciada pelo meio reacional, ácido ou básico. Entretanto a composição do eletrocatalisador ou da mistura física que apresentaram o melhor desempenho independem do eletrólito utilizado, obtendo assim um desempenho superior em ambos os meios.

Os eletrocatalisadores de suporte híbrido $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{60}\text{G}_{40}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ apresentaram atividade eletroquímica equivalente na oxidação do etanol em meio ácido, com pouca variação em relação ao eletrocatalisador de suporte de carbono puro, $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$. Contudo $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ possui maior durabilidade ao efeito de envenenamento, obtendo uma corrente ao final da cronoamperometria 127 % maior que o $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$. Isso mostra que a presença de grafeno no suporte age aumentando a atividade eletroquímica, esse aumento pode vir de uma maior capacidade de oxidação do etanol por um eletrocatalisador menos envenenado ou de uma maior condutividade elétrica do suporte facilitando a transferência dos elétrons. Em meio básico podemos ver uma grande distinção entre a densidade de corrente do $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$, seguido do $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{20}\text{G}_{80}$ em comparação com $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ na oxidação do etanol. Assim, condizendo com os resultados apresentados para o meio ácido, o $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{40}\text{G}_{60}$ obteve o melhor desempenho em ambos os meios.

Na voltametria cíclica do $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{x\%} + \text{G}_{y\%}$ em meio ácido, o $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{95} + \text{G}_5$ apresentou a maior densidade de corrente na oxidação do etanol enquanto na cronoamperometria obteve a maior corrente final junto com $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$, com ambos exibindo um desempenho muito superior ao eletrocatalisador puro, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, devido a adição de grafeno. Além disso, ao se analisar a influência do grafeno pela normalização por massa de platina, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ apresenta um corrente final 101 % que o eletrocatalisador

puro, sendo a proporção com melhor desempenho na oxidação do etanol. Já em meio básico a composição de $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{90} + \text{G}_{10}$ adquiriu uma densidade de corrente próxima em relação ao $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, porém um ganho de 7,6 % de corrente na cronoamperometria ao ser normalizado, além da mistura promover uma economia de 10 % da fase metálica, obtendo o mesmo desempenho do eletrocatalisador puro.

Esses resultados mostram como a influência do grafeno podem ser distintas dependendo da sua interação com eletrocatalisador e com meio reacional. O eletrocatalisador de suporte híbrido $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{X\%}\text{G}_{Y\%}$ se mostra superior ao $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ em meio básico, enquanto a mistura física, $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}_{X\%} + \text{G}_{Y\%}$ exibe melhor desempenho em meio ácido, além de uma redução da quantidade de metais necessários. Dessa forma, não são apenas as características do material influenciam no desempenho do eletrocatalisador, mas o método de síntese também, onde a redução dos metais diretamente na superfície do carbono-grafeno modificou sua estrutura e propriedades, conferindo ao $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}_{X\%}\text{G}_{Y\%}$ um desempenho superior em meio básico.

Assim sendo, adição de grafeno ao suporte de carbono promoveu o aumento da densidade de corrente e estabilidade ao eletrocatalisador na oxidação do etanol, exibindo a superioridade de um suporte híbrido em comparação com um material puro. Enquanto isso, a mistura física do grafeno com o eletrocatalisador promove o aumento da atividade eletroquímica gerando uma economia da quantidade de metais utilizados, em virtude das propriedades do grafeno, se mostrando um novo método para o aperfeiçoamento do desempenho da oxidação do etanol, sem a complexibilidade de métodos de sínteses nem a adição de materiais nobres.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELKAREEM, M. A.; ALLAGUI, A.; SAYED, E. T.; ASSAD, M. E. H.; SAID, Z.; ELSAID, K. Comparative analysis of liquid versus vapor-feed passive direct methanol fuel cells. *Renewable Energy*, v. 131, p. 563-584, 2019.

Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. <https://www.ana.gov.br/noticias-antigas/brasil-tem-cerca-de-12-das-reservas-mundiais-de-a.2019-03-15.1088913117>, acessado em 02/03/2021.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/etanol>, acessado em 02/03/2021.

ALTARAWNEH, R. M.; PICKUP, P. G. Product distributions and efficiencies for ethanol oxidation in a proton exchange membrane electrolysis cell. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, n. 7, p. F861, 2017.

ARICI, E.; KAPLAN, B. Y.; MERT, A. M.; GURSEL, S. A.; KINAYYIGIT, S. An effective electrocatalyst based on platinum nanoparticles supported with graphene nanoplatelets and carbon black hybrid for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 27, p. 14175-14183, 2019.

AZAM, A. M. I. N.; LEE, S. H.; MASDAR, M. S.; ZAINOODIN, A. M.; KAMARUDIN, S. K. Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 16, p. 8566-8574, 2019.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.

BORGES, D. D.; WOELLNER, C. F.; AUTRETO, P. A.; GALVAO, D. S. Insights on the mechanism of water-alcohol separation in multilayer graphene oxide membranes: Entropic versus enthalpic factors. *Carbon*, v. 127, p. 280-286, 2018.

CAO, X.; PENG, D.; WU, C.; HE, Y.; LI, C.; ZHANG, B.; HAN, C.; WU, J.; LIU, Z.; HUANG, Y. Flexible Au micro-array electrode with atomic-scale Au thin film for enhanced ethanol oxidation reaction. *Nano Research*, v. 14, n. 1, p. 311-319, 2021.

CARAVACA, A.; DE LUCAS-CONSUEGRA, A.; CALCERRADA, A. B.; LOBATO, J.; VALVERDE, J. L.; DORADO, F. From biomass to pure hydrogen: electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 134, p. 302-309, 2013.

Centro Brasileiro De Infraestrutura. Disponível em, <https://cbie.com.br/artigos/quais-os-paises-com-a-maior-capacidade-instalada-de-energia-renovavel/>, acessado em 01/03/2021.

CIAPINA, E. G., GONZALEZ, E. R. Investigation of the electro-oxidation of CO on Pt-based carbon supported catalysts (Pt₇₅Sn₂₅/C, Pt₆₅Ru₃₅/C and Pt/C) by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 626, n. 1-2, p. 130-142, 2009.

COLMATI JUNIOR, Flávio. Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto. 2007. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

DAŞ, E.; KAPLAN, B. Y.; GÜRSEL, S. A.; YURTCAN, A. B. Graphene nanoplatelets-carbon black hybrids as an efficient catalyst support for Pt nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Renewable Energy*, v. 139, p. 1099-1110, 2019.

DU, W.; WANG, Q.; SAXNER, D.; DESKINS, N. A.; SU, D.; KRZANOWSKI, J. E.; FRENKEL, A. I.; TENG, X. Highly active iridium/iridium-tin/tin oxide heterogeneous nanoparticles as alternative electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 38, p. 15172-15183, 2011.

EKRAMI-KAKHKI, M. S.; FARZANEH, N.; ABBASI, S.; BEITOLLAHI, H.; EKRAMI-KAKHKI, S. A. An investigation of methyl viologen functionalized reduced graphene oxide: chitosan as a support for Pt nanoparticles towards ethanol electrooxidation. *Electronic Materials Letters*, v. 14, n. 5, p. 616-628, 2018.

FAROOQUI, U. R.; AHMAD, A. L.; HAMID, N. A. Graphene oxide: a promising membrane material for fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 714-733, 2018.

Fundação Getulio Vargas Energia. Disponível em, <https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica>, acessado em 01/03/2021.

GAO, L.; YUE, W.; TAO, S.; FAN, L. Novel strategy for preparation of graphene-Pd, Pt composite, and its enhanced electrocatalytic activity for alcohol oxidation. *Langmuir*, v. 29, n. 3, p. 957-964, 2013.

GUO, J.; CHEN, R.; ZHU, F. C.; SUN, S. G.; VILLULLAS, H. M. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 602-611, 2018.

HE, D.; CHENG, K.; PENG, T.; PAN, M.; MU, S. Graphene/carbon nanospheres sandwich supported PEM fuel cell metal nanocatalysts with

remarkably high activity and stability. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 6, p. 2126-2132, 2013.

ITAIPU Binacional. <https://www.itaipu.gov.br/energia/10-motivos-para-promover-hidreletricidade>, acessado 02/03/2021.

JAFRI, R. I.; AROCKIADOS, T.; RAJALAKSHMI, N.; RAMAPRABHU, S. Nanostructured Pt dispersed on graphene-multiwalled carbon nanotube hybrid nanomaterials as electrocatalyst for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 157, n. 6, p. B874, 2010.

JHA, N.; JAFRI, R. I.; RAJALAKSHMI, N.; RAMAPRABHU, S. Graphene-multi walled carbon nanotube hybrid electrocatalyst support material for direct methanol fuel cell. *International journal of hydrogen energy*, v. 36, n. 12, p. 7284-7290, 2011.

KAPLAN, B. Y.; HAGHMORADI, N.; BIÇER, E.; MERINO, C.; GÜRSEL, S. A. High performance electrocatalysts supported on graphene based hybrids for polymer electrolyte membrane fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, v. 43, n. 52, p. 23221-23230, 2018.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of biotechnology*, v. 56, n. 1, p. 1-24, 1997.

LEE, W. H.; YANG, H. N.; PARK, K. W.; CHOI, B. S.; YI, S. C.; KIM, W. J. Synergistic effect of boron/nitrogen co-doping into graphene and intercalation of carbon black for Pt-BCN-Gr/CB hybrid catalyst on cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Energy*, v. 96, p. 314-324, 2016.

LI, F.; GUO, Y.; WU, T.; LIU, Y.; WANG, W.; GAO, J. Platinum nano-catalysts deposited on reduced graphene oxides for alcohol oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 111, p. 614-620, 2013.

LI, Y., LI, Y.; ZHU, E.; MCLOUTH, T.; CHIU, C. Y.; HUANG, X.; HUANG, Y. Stabilization of high-performance oxygen reduction reaction Pt electrocatalyst supported on reduced graphene oxide/carbon black composite. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 30, p. 12326-12329, 2012.

LI, Z., XU, S.; XIE, Y.; WANG, Y.; LIN, S. Promotional effects of trace Bi on its highly catalytic activity for methanol oxidation of hollow Pt/graphene catalyst. *Electrochimica Acta*, v. 264, p. 53-60, 2018.

MACHUNO, L. G. B.; OLIVEIRA, A. R.; FURLAN, R. H.; LIMA, A. B.; MORAIS, L. C.; GELAMO, R. V. Multilayer graphene films obtained by dip coating technique. *Materials Research*, v. 18, p. 775-780, 2015.

Ministério de Minas e Energia. <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>, acessado em 02/03/2021.

NUNES, Alécio Rodrigues. Síntese de catalisadores Pt/Trs em NaBH₄ para estudo da oxidação de etanol. 2019. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

PARK, S.; SHAO, Y.; WAN, H.; RIEKE, P. C.; VISWANATHAN, V. V.; TOWNE, S. A.; WANG, Y. Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells. *Electrochemistry communications*, v. 13, n. 3, p. 258-261, 2011.

PATIL, U. V.; PAWBAKE, A. S.; MACHUNO, L. G.; GELAMO, R. V.; JADKAR, S. R.; ROUT, C. S.; LATE, D. J. Effect of plasma treatment on multilayer graphene: X-ray photoelectron spectroscopy, surface morphology investigations and work function measurements. *RSC advances*, v. 6, n. 54, p. 48843-48850, 2016.

RADMILOVIC, 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, n. 1, p. 98-106, 1995.

RAMAKRISHNAN, S.; KARUPPANNAN, M.; VINOTHKANNAN, M.; RAMACHANDRAN, K.; KWON, O. J.; YOO, D. J. Ultrafine Pt nanoparticles stabilized by MoS₂/N-doped reduced graphene oxide as a durable electrocatalyst for alcohol oxidation and oxygen reduction reactions. *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, n. 13, p. 12504-12515, 2019.

ŞANLI, L. I.; BAYRAM, V.; GHOBADI, S.; DÜZEN, N.; GÜRSEL, S. A. Engineered catalyst layer design with graphene-carbon black hybrid supports for enhanced platinum utilization in PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 2, p. 1085-1092, 2017.

SESELJ, N.; ENGELBREKT, C.; DING, Y.; HJULER, H. A.; ULSTRUP, J.; ZHANG, J. Tailored electron transfer pathways in Au-core/Pt-shell-graphene nanocatalysts for fuel cells. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 13, p. 1702609, 2018.

SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; WU, Q. X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 1, p. 575-582, 2012.

SIEBEL, A.; GORLIN, Y.; DURST, J.; PROUX, O.; HASCHÉ, F.; TROMP, M.; GASTEIGER, H. A. Identification of catalyst structure during the hydrogen oxidation reaction in an operating PEM fuel cell. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 11, p. 7326-7334, 2016.

SINGH, R. N.; AWASTHI, R. Graphene support for enhanced electrocatalytic activity of Pd for alcohol oxidation. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 5, p. 778-783, 2011.

SUN, J.; LI, Y.; LIU, Y.; ZHOU, W.; ZHEN, X.; LANG, M. F. Facile fabrication of a flexible electrode by electrodeposition of palladium on silver nanowires for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 12, p. 5990-5996, 2019.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

TRAN, L. T.; NGUYEN, Q. M.; NGUYEN, M. D.; LE, H. N. T.; NGUYEN, T. T.; VU, T. H. T. Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 45, p. 20563-20572, 2018.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

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

VINAYAN, B. P.; JAFRI, R. I.; NAGAR, R.; RAJALAKSHMI, N.; SETHUPATHI, K.; RAMAPRABHU, S. Catalytic activity of platinum–cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC. *international journal of hydrogen energy*, v. 37, n. 1, p. 412-421, 2012.

VIPAVANICH, C; CHUEPENG, S; SKULLONG, S. Heat release analysis and thermal efficiency of a single cylinder diesel dual fuel engine with gasoline port injection. *Case studies in thermal engineering*, v. 12, p. 143-148, 2018.

WANG, Q.; ZUO, X.; WANG, X. Preparation of graphene supported Pt nanoparticles by a plasma approach and their application for methanol electro-oxidation: a comparison with chemical reduction. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 34, p. 12961-12966, 2014.

WANG, R. X.; FAN, Y. J.; WANG, L.; WU, L. N.; SUN, S. N.; SUN, S. G. Pt nanocatalysts on a polyindole-functionalized carbon nanotube composite with high performance for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, v. 287, p. 341-348, 2015.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

WU, X.; MU, F.; ZHAO, H. Recent progress in the synthesis of graphene/CNT composites and the energy-related applications. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 55, p. 16-34, 2020.

XIN, Y.; LIU, J.; ZHOU, Y.; LIU, W.; GAO, J.; XIE, Y.; YIN, Y.; ZOU, Z. Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 3, p. 1012-1018, 2011.

YILMAZ, M. S.; KAPLAN, B. Y.; METIN, Ö.; GÜRSEL, S. A. A facile synthesis and assembly of ultrasmall Pt nanoparticles on reduced graphene oxide-carbon black hybrid for enhanced performance in PEMFC. *Materials & Design*, v. 151, p. 29-36, 2018.

YILMAZ, M. S.; KAPLAN, B. Y.; GÜRSEL, S. A.; METIN, Ö. Binary CuPt alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide-carbon black hybrid as efficient and cost-effective electrocatalyst for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 27, p. 14184-14192, 2019.

YU, E. H.; SCOTT, K.; REEVE, R. W. Application of sodium conducting membranes in direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of applied electrochemistry*, v. 36, n. 1, p. 25-32, 2006.

YURTCAN, A. B.; DAŞ, E. Chemically synthesized reduced graphene oxide-carbon black based hybrid catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 40, p. 18691-18701, 2018.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K.; TIMMIATI, S. N.; MASDAR, M. S. New composite membrane poly (vinyl alcohol)/graphene oxide for direct ethanol–proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 2, p. 46928, 2019.

ZHANG, L.; SHEN, Y. One-pot synthesis of platinum–ceria/graphene nanosheet as advanced electrocatalysts for alcohol oxidation. *ChemElectroChem*, v. 2, n. 6, p. 887-895, 2015.

ZHANG, M.; YAN, Z.; SUN, Q.; XIE, J.; JING, J. Synthetic core–shell Ni@ Pd nanoparticles supported on graphene and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. *New Journal of Chemistry*, v. 36, n. 12, p. 2533-2540, 2012.

ZHANG, Q.; MELLINGER, Z. J.; JIANG, Z.; CHEN, X.; WANG, B.; TIAN, B.; CHEN, J. G. Palladium-modified tungsten carbide for ethanol electrooxidation: From surface science studies to electrochemical evaluation. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 165, n. 15, p. J3031, 2018.

ZHANG, Y.; GU, Y. E.; LIN, S.; WEI, J.; WANG, Z.; WANG, C.; YE, W. One-step synthesis of PtPdAu ternary alloy nanoparticles on graphene with superior methanol electrooxidation activity. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 24, p. 8746-8751, 2011.

ZORE, U. K.; YEDIRE, S. G.; PANDI, N.; MANICKAM, S.; SONAWANE, S. H. A review on recent advances in hydrogen energy, fuel cell, biofuel and fuel

refining via ultrasound process intensification. *Ultrasonics Sonochemistry*, p. 105536, 2021.