

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**INSTABILIDADES CINÉTICAS NA
REFORMA ELETROQUÍMICA DE
ETANOL**

ALUNA: Mayara Prado de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Hamilton Varela

São Carlos

2016

MAYARA PRADO DE OLIVEIRA

INSTABILIDADES CINÉTICAS NA REFORMA ELETROQUÍMICA DE ETANOL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Instituto de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo

Curso de Bacharelado em Química Tecnológica

ORIENTADOR: Prof. Hamilton Varela

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Hamilton Varela, meu orientador, pela confiança, dedicação e suporte oferecidos para que este trabalho pudesse ser concluído;

Ao Dr. José Manuel Cruz, meu mentor, pelo apoio, conselhos, incentivo e todo o ensinamento oferecidos ao longo do estudo;

Ao Dr. Valdecir A. Paganin por ter concedido seu tempo para explicar os procedimentos e técnicas ligadas ao estudo;

Ao grupo de oficina mecânica por prover os materiais necessários para realização do projeto;

A todo o Grupo da Eletroquímica que contribuiu para meu projeto de modo direto ou indireto;

À minha família, por todo o amor, carinho, paciência, expectativa, investimento e credibilidade. Por estarem presentes em todos os momentos de minha vida, ajudando a concluir mais esta etapa.

Aos meus amigos por todo o suporte que me ofereceram durante minha formação, em cada disciplina, laboratórios e projetos assim como momentos de amizade;

Meu time de Rugby, que ofereceu um espaço de descontração e atividade física que contribuíram para o meu desenvolvimento;

Ao Professor Dr. Artur de Jesus Motheo pela confiança e compreensão enquanto fui sua monitória na disciplina de Laboratório de Química Geral;

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), docentes e funcionários, que ajudaram a construir um excelente ambiente de aprendizado.

RESUMO

OLIVEIRA, M. P. **Instabilidades cinéticas na reforma eletroquímica de etanol**. 2016. 54p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

O estilo de vida e o crescimento populacional do século XXI geram necessidade de exploração de novas formas de energia, já que os combustíveis fósseis, tão explorados, têm reserva limitada; surge assim a possibilidade da obtenção de H_2 por reforma eletroquímica de combustíveis renováveis. Neste trabalho, foi caracterizado o comportamento da célula eletroquímica de etanol, do tipo *Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell* (PEMEC), em meio ácido, utilizando eletrodos de Pt/C. Os ensaios tiveram como objetivo a compreensão de como o sistema responde a diferentes correntes e potenciais aplicados, dentro e fora da zona de oscilação. Para tal, foram realizados ensaios de voltametria cíclica para avaliar a atividade eletrocatalítica, análises galvanodinâmicas, potenciométricas e séries temporais para verificar o comportamento em regime oscilatório. Foi analisado também o volume de hidrogênio produzido em diferentes correntes aplicadas ao sistema, verificando que o comportamento é linear e, portanto, proporcional ao valor de corrente aplicada. Nas análises galvanodinâmicas, pode-se perceber que as oscilações tinham início em torno de 50 mA e terminavam em torno de 100 mA quando a corrente inicial era 210 mA e a corrente final 0 mA; do contrário, quando a corrente inicial foi 0 mA e a corrente final 210 mA, não foi verificada a presença de oscilações. Da análise potenciométrica, podemos verificar que não houve oscilação característica, porém quando a tensão inicial foi de 920 mV e a tensão final de 200 mV, houve uma maior resposta de corrente para o mesmo potencial aplicado do que no caso contrário. As séries temporais foram registradas dentro e fora das zonas de oscilação identificadas na resposta galvanodinâmica para caracterização por um período de 9000 segundos para identificação do perfil.

Palavras-chave: Reforma Eletroquímica, Etanol, Oscilações, Produção de Hidrogênio, Eletrólise

ABSTRACT

OLIVEIRA, M. P. **Instabilidades cinéticas na reforma eletroquímica de etanol**. 2016. 54p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

21st century lifestyle and population growth requires exploring new forms of energy, since fossil fuels have limited reserves; raising the possibilities of obtaining H₂ by electrochemical reform of renewable fuels. In this work the behavior of the electrochemical cell of ethanol, using *Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell* (PEMEC) was featured in an acidic medium using Pt/C electrodes. The tests were aimed to understanding how the system responds to different currents and applied potential, inside and outside the oscillation window. For this purpose, cyclic voltammetric tests were performed to evaluate the electrocatalytic activity, galvanodynamic analysis, potentiometric and time-series to check the behavior of the oscillatory system. It was also analyzed the volume of hydrogen produced in different currents applied to the system, concluding that the behavior is linear and therefore proportional to the applied current value. In galvanodynamic analysis, the oscillations began around 50 mA and ended around 100 mA, when the initial current was 210 mA and the final current 0 mA; otherwise, when the initial current was 0 mA, and the final 210 mA, it wasn't verified the presence of oscillations. Potentiometric analysis, found that there was no oscillations characteristic, but when the initial voltage was 920 mV and the final voltage of 200 mV, there was a higher current response to the same applied potential than otherwise. The time-series were carried out inside and outside of the oscillation window identified at galvanodynamic response in 9000 seconds for profile identification.

Key words: Electrochemistry Reform, Ethanol, Oscillations, Hydrogen Production, Electrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula combustível do tipo PEM – esquema de funcionamento; imagem adaptada ⁽¹²⁾	27
Figura 2. Esquema operacional da eletrólise de água utilizando PEM; imagem adaptada ⁽¹⁴⁾	28
Figura 3. Comparação teórica das características da lei cinética de Butter-Volmer para oxidação da água e oxidação do etanol com seus respectivos potenciais das células; imagem adaptada ⁽¹⁾	29
Figura 4. Mecanismo proposto por Lamy <i>et al.</i> para eletrólise do etanol utilizando eletrodos de platina em meio ácido; todas as espécies destacadas em cores foram determinadas por técnicas espectrométricas e cromatográficas; imagem adaptada. ⁽¹⁾	30
Figura 5. Voltamograma cíclico para um eletrodo de Pt imerso em solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ ; área do eletrodo 0,472 cm ² , V = 100 mV/s. ⁽¹⁵⁾	31
Figura 6. a) Componentes utilizados para filtração; b) Arranjo montado para realização do processo de filtração	35
Figura 7. Medidas do espaçador de malha de fibra de vidro desenhada utilizando software <i>Solid Edge ST7</i>	37
Figura 8. Montagem da MEA feita em suporte de metal levada à prensa	38
Figura 9. Componentes da célula eletroquímica	38
Figura 10. a) Projeto desenhado no software <i>Solid Edge ST7</i> da célula eletroquímica; b) Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.	39
Figura 11. Versão explodida da célula eletroquímica utilizando o software <i>Solid Edge ST7</i>	39
Figura 12. Esquema experimental para análise de volume de hidrogênio; imagem adaptada ⁽¹⁾	40
Figura 13. Voltametria cíclica da célula eletrolítica em catalisador Pt/C.	41

Figura 14. Resposta potenciodinâmica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. Sem pré tratamento, varredura única, velocidade de varredura 0,5 mV.s⁻¹ **a)** Decrescente: tensão inicial 920 mV, tensão final 200 mV (curva preta); **b)** Crescente: tensão inicial 200 mV, tensão final 920 mV (curva vermelha).

..... 42

Figura 15. Resposta Galvanodinâmica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. Sem pré tratamento, varredura única; corrente inicial 210 mA; corrente final 0 mA; velocidade de varredura 25 µA.s⁻¹. 44

Figura 16. Resposta Galvanodinâmica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. Sem pré tratamento, varredura única. **a)** Corrente decrescente: corrente inicial 210 mA; corrente final 0 mA (curva preta). **b)** Corrente crescente: corrente inicial 0 mA; corrente final 210 mA (curva vermelha). Ambas foram realizadas utilizando velocidade de varredura 25 µA.s⁻¹. 46

Figura 17. Resposta galvanodinâmica comparada à resposta potenciométrica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. **a)** Potenciométrica: Sem pré tratamento, varredura única, velocidade de varredura 0,5 mV.s⁻¹, tensão inicial 920 mV, tensão final 200 mV (curva vermelha); **b)** Galvanodinâmica: Sem pré tratamento, varredura única; corrente inicial 210 mA; corrente final 0 mA; velocidade de varredura 25 µA.s⁻¹ (curva preta). 47

Figura 18. Resposta galvanodinâmica com regiões de oscilação utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. Sem pré-tratamento, varredura única, corrente inicial 210 mA e corrente final 0 mA, velocidade de varredura 25 mA.s⁻¹. 48

Figura 19. Séries de tempo das regiões em destaque da figura 22 utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo, com recirculação dos produtos, com pré ativação de 200 mA por 120 segundos e análise por 2 horas e 30 minutos. a) 25 mA; b) 63 mA; c) 150 mA. 49

Figura 20. Análise do volume de hidrogênio gerado como produto de reação catódico na eletrólise do etanol em função do tempo. Solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo, com pré-ativação de 200 mA por 300 segundos e análise por 2 horas e 30 minutos. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programação do forno para sinterização da camada difusora	35
Tabela 2. Programação do forno para sinterização do catalisador	36
Tabela 3. Análises de voltametria cíclica realizada com eletrodos de Pt utilizando água ultrapura no eletrodo de trabalho com fluxo de 2 mL.min ⁻¹ e gás Hidrogênio no contra-eletrodo.	41
Tabela 4. Comparação do volume de hidrogênio experimental e o volume de hidrogênio teórico para as correntes fixadas.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEMEC; *Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell*

USP: Universidade de São Paulo

PEM: *Proton Exchange Membrane*

GDL: *Gas Diffusion Layer*

PTFE: Politetrafluoretileno

MEA: *Membrane Electrode Assembly*

CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{cell} = Potencial da célula

ΔH^0 = Variação da entalpia padrão

ΔG^0 = Variação da energia livre de Gibbs padrão

V = Voltagem

ROH = Reação de oxidação de hidrogênio

Pt = Platina

I = corrente

SUMÁRIO

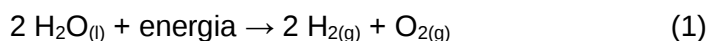
1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS.....	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 Eletrólise	25
3.2 Célula eletrolítica	25
3.3 Eletrólise de água vs. Eletrólise de etanol.....	27
3.4 Voltametria cíclica	30
3.5 Análise potenciométrica, galvanostática e séries temporais	32
3.6 Catalisador de Pt/C	33
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.2 Métodos ⁽⁶⁾	34
4.2.1 Elaboração da camada difusora (GDL)	34
4.2.2 Preparo dos eletrodos	36
4.2.3 Preparo, deposição e sinterização do catalisador	36
4.2.4 Montagem da MEA	37
4.2.5 Montagem da célula eletroquímica	38
4.2.6 Hidratação da célula eletroquímica	39
4.2.7 Montagem do esquema experimental para análise de volume de hidrogênio.....	39
5.1 Voltametria cíclica	40
5.2 Análise potenciodinâmica.....	42
5.2.1 Comparação entre potencial crescente e decrescente	42
5.3 Análise galvanodinâmica.....	43
5.3.1 Comparação entre corrente crescente e decrescente	45
5.3.2 Comparação entre análise potenciométrica e galvanodinâmica.....	47
5.4 Séries temporais	48
5.4.1 Comparação das séries de tempo dentro e fora da região de oscilação	48
5.5 Análise de volume de hidrogênio	49
6 CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e a constante mudança de seu estilo de vida tem requerido cada vez mais o consumo de energia, privilegiando na maioria dos casos o uso de combustíveis fósseis. Porém sabe-se que esta é uma reserva limitada e de alta emissão de dióxido de carbono e enxofre entre outros. Tendo em vista essas dificuldades, fontes alternativas de energia como solar e eólica, por exemplo, foram desenvolvidas para complementar ou substituir o uso desses materiais fósseis. Como todas as fontes renováveis, estas possuem limitações de sazonalidade intrínsecas. ^{(1), (2)}

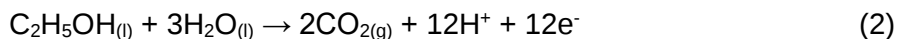
Assim, dando continuidade às pesquisas de desenvolvimento, deu-se a produção de células combustíveis alimentadas com hidrogênio, cuja produção é feita por eletrólise da água, ou reforma de combustíveis como metanol e etanol extraídos de biomassas (grãos e raízes) ou fermentação enzimática.⁽¹⁾ O hidrogênio possui maior densidade de energia comparado com outros combustíveis como gás natural e diesel, além de ser uma fonte de energia limpa, uma vez que seu único produto de reação de oxidação é água. Seu uso como fonte de energia ainda colabora com a prevenção da contaminação e poluição do ar atmosférico, responsável pelas mudanças climáticas relacionadas ao uso de combustíveis fósseis. ⁽²⁾

Um modo de produção de hidrogênio é através da redução eletroquímica da água (1), que é uma alternativa que permite o uso de fontes de energia renováveis e produz 99,999% de hidrogênio puro. Mesmo sabendo que a eletrólise da água é um processo definido e consolidado não há um impacto comercial muito significativo devido ao alto consumo de energia, o que a torna economicamente não atrativa.^{(1), (2), (3)} Sabe-se que níveis significantes de produção de H₂ são obtidos somente com um consumo de energia que excede os 50 kWh.kg⁻¹ H₂, que corresponde a uma eficiência energética menor que 66%. ^{(1), (2), (4)}

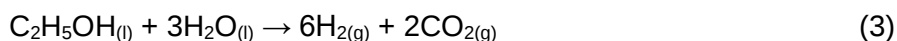


Uma alternativa é o uso de etanol advindo da fermentação de biomassa ou da reforma de vapor de material celulósico para produção do hidrogênio com um baixo custo de energia, uma vez que parte da energia requerida para a eletrólise provém da quebra das ligações químicas das espécies. O uso de etanol permite que a eletrólise seja feita com potenciais < 1V (versus eletrodo padrão de hidrogênio - RHE), economizando muito mais energia quando comparada com a eletrólise da água. ^{(1), (2), (4), (5)}

Um dos tipos de célula eletrolítica mais utilizados hoje em dia para produção de hidrogênio é a PEMEC - *Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell*, com o uso de catalisadores à base de Pt para a oxidação anódica do etanol. O etanol é alimentado no compartimento anódico, onde é oxidado na presença de água, produzindo dióxido de carbono, prótons e elétrons: ^{(1), (4), (5)}



Os prótons cruzam a membrana, atingem o cátodo e são reduzidos a hidrogênio molecular. A reação geral que descreve o processo da reforma eletrolítica do etanol em hidrogênio e dióxido de carbono, em situações ideais, se dá da seguinte maneira:



ΔH : + 348 kJ.(mol etanol)⁻¹ e ΔG : + 96,9 kJ.(mol etanol)⁻¹.

ΔH : +58 kJ.(mol H₂)⁻¹ para etanol vs. ΔH : + 286 kJ.(mol H₂)⁻¹ para água. ⁽¹⁾

Apesar de ter CO₂ como produto de reação, o processo ainda pode ser considerado ecossustentável, uma vez que é utilizada uma biomassa como combustível e o CO₂ produzido será recapturado por plantas que irão gerar a biomassa. ⁽²⁾

Sabe-se que a maioria das reações catalíticas de eletro-oxidação em modo geral, apresentam dinâmicas oscilatórias em determinada faixa de parâmetros de controle porém até hoje, havia apenas indícios da presença de instabilidades cinéticas na reforma de combustíveis e não havia sido caracterizada até então. ⁽¹⁾ A influência de parâmetros experimentais no comportamento oscilatório ainda é pouco abordada por estudos sistemáticos ⁽⁶⁾, porém sabe-se que a formação de contaminantes durante a reação e a oxidação de superfícies catalíticas, assim como a adsorção de ânions, podem promover a ocorrência de instabilidades dinâmicas. ⁽³⁾ O aparecimento de correntes e/ou potenciais oscilatórios na oxidação eletrocatalítica do etanol e outras pequenas moléculas podem resultar em uma mudança considerável na performance geral e na seletividade de determinado caminho de reação.

Uma das motivações em se estudar as instabilidades cinéticas é a hipótese de que uma célula eletrolítica operando em regime oscilatório pode apresentar menor custo energético, uma vez que o processo de auto limpeza da superfície do eletrodo previne o envenenamento completo por CO, diminuindo o potencial da célula. ⁽⁷⁾

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos centrais estudar e caracterizar a dinâmica oscilatória na reforma eletroquímica de etanol, em meio ácido, utilizando um reator com membrana do tipo PEMEC, analisando o volume de hidrogênio produzido no cátodo associado à dinâmica oscilatória.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Eletrólise

A eletrólise é um processo eletroquímico no qual há conversão de energia elétrica em energia química, convertendo substâncias por oxidação ou redução para obtenção de produtos de reação acompanhados de reações faradáicas nos eletrodos em contato com eletrólitos. ^{(8), (9), (10)} O processo de eletrólise ocorre em células composta por cátodo, onde ocorre a redução, e ânodo, onde ocorre a oxidação. A corrente na qual os elétrons atravessam a interface do eletrodo para as espécies em solução é a corrente catódica, enquanto elétrons que fluem da solução para o eletrodo é a corrente anódica.

Alguns parâmetros são controlados nesse tipo de análise, como o solvente, eletrólito, concentração das espécies, material e formato dos eletrodos, a célula eletroquímica, potencial ou corrente aplicado, temperatura e membrana. Todos esses fatores afetam a cinética e o mecanismo de processo da eletrólise. ^{(9), (10)}

A técnica eletroquímica é usada devido ao controle de seletividade da reação que é alcançado através de potencial aplicado isto é, quando uma amostra contém diversas espécies com características químicas similares mas características eletroquímicas diferentes. As substâncias obtidas possuem um alto grau de pureza, mas geralmente um alto custo de energia envolvido no processo. ⁽⁹⁾

3.2 Célula eletrolítica

A célula do tipo PEMEC, utilizada neste trabalho, é abreviação para *polymer electrolyte membrane electrolysis cell* ou *proton exchange membrane electrolysis cell* que chama atenção devido à simplicidade, viabilidade e rapidez de inicialização. ⁽¹¹⁾

A PEM (*Proton Exchange Membrane*) é composta por uma membrana de polímero, geralmente Nafion® 117 produzido pela DuPont, que é impermeável aos gases mas permite a condução de prótons devido à presença de grupos (SO_3H) no final da cadeia que permitem a troca de prótons ou outros cátions de um sítio ácido para outro, na presença de água. A membrana deve ser disposta entre dois eletrodos porosos e condutores, que são tipicamente feitos de malha de carbono ou fibra de papel de carbono. Na interface entre o eletrodo e a membrana de polímero, há uma camada de partículas de catalisador, para que a reação ocorra à uma taxa desejável. Geralmente utiliza-se como catalisador, platina suportada em carbono, devido à alta estabilidade e reatividade da Pt. As partículas de carbono provêm um aumento da área superficial para melhorar a dispersão das partículas de catalisador, aumentando assim a densidade de corrente na superfície. ^{(11), (12)}

É na superfície do eletrodo, na presença de catalisador, que as reações eletroquímicas ocorrem; na interface entre o eletrólito e a membrana. O hidrogênio, que é alimentado em um lado da membrana, divide-se em seus constituintes primários – prótons e elétrons, sendo que cada átomo de hidrogênio consiste de um próton e um elétron. Os prótons viajam através da membrana e os elétrons são conduzidos eletricamente por condução nos eletrodos, através do circuito externo através do trabalho elétrico. Água é então gerada na reação eletroquímica e retirada da célula juntamente com o excesso de oxigênio. ⁽¹¹⁾

O suporte, ou camada difusora - GDL (*gas diffusion layer*) também pode influenciar na densidade eletrônica do catalisador, afetando a adsorção de contaminantes intermediários de reação. Utiliza-se “*carbon black*”, cujas partículas são suficientemente pequenas para dispersar as nanopartículas de catalisador, e é relativamente barato. Entretanto possui alguns pontos negativos, como o fato de sofrer oxidação e degradação particularmente em altos potenciais aplicados no cátodo. Essa camada é hidrofóbica, devido à adição de PTFE ao substrato e pela mistura deste composto na tinta de carbono que é depositada. ^{(12), (13)}

A combinação da membrana, eletrodos e a camada difusora é chamada de MEA (*membrane electrode assembly*). ⁽¹²⁾

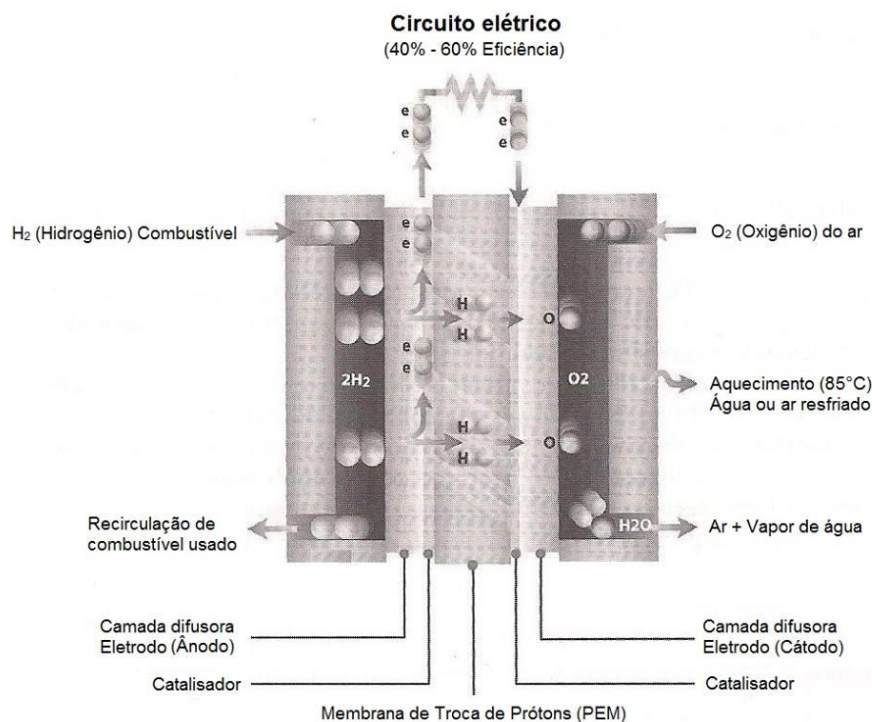


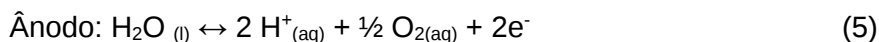
Figura 1. Célula combustível do tipo PEM – esquema de funcionamento; imagem adaptada (12)

3.3 Eletrólise de água vs. Eletrólise de etanol

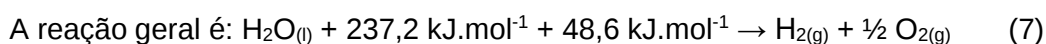
O processo de eletrólise de água é bem consolidado e reconhecido para obtenção de hidrogênio e oxigênio puros, ou seja, não há geração de subprodutos, porém não oferece um impacto comercial muito grande devido o excedente energético, sendo economicamente pouco atrativo. ^{(1), (14), (15)}

A eletrólise utilizando PEM como eletrólito sólido ocorre de modo que água ultrapura é alimentada no ânodo, que possui catalisador poroso de platina. A membrana conduz prótons hidratados do ânodo para o cátodo que é composto por grafite poroso e platina. Os eletrodos são conectados a uma fonte de energia externa e em determinada voltagem, conhecida como voltagem crítica entre os dois eletrodos, dá-se início à produção de gás hidrogênio no eletrodo carregado negativamente e o gás oxigênio no eletrodo carregado positivamente. ^{(10), (16)}

A quantidade de gás produzido por unidade de tempo é diretamente relacionada com a corrente que passa através da célula eletroquímica.



Para a reação de eletrólise da água, a entalpia padrão é $\Delta H^0 = +285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a voltagem mínima da célula necessária é $E_{\text{cell}} = 1,21 \text{ V}$ e $\Delta G^0 = +237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ na CNTP, que é a quantidade mínima de energia elétrica necessária para produção de hidrogênio. ⁽¹⁰⁾, (14)
(16)



Eletricidade

Calor

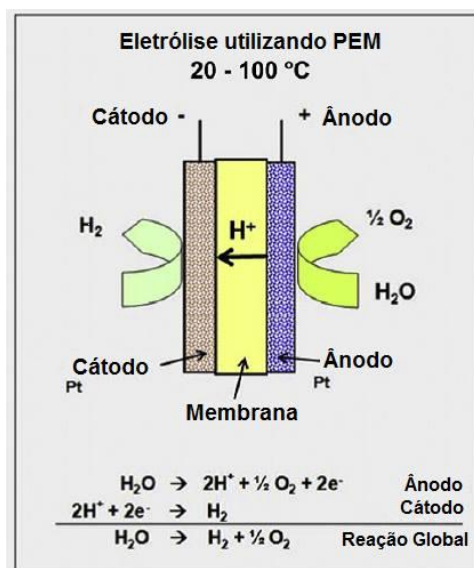
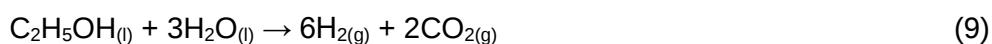
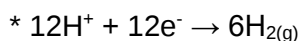
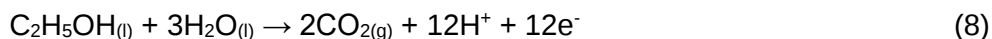


Figura 2. Esquema operacional da eletrólise de água utilizando PEM; imagem adaptada ⁽¹⁴⁾

A eletrólise do etanol se assemelha à da água, na qual o etanol é oxidado na presença de água no compartimento anódico, com produção de dióxido de carbono e prótons.



Ocorre redução dos prótons a hidrogênio no compartimento catódico quando estes cruzam a membrana de polímero. Isto ocorre de acordo com a reação global, com $\Delta H^0 = +348 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta G^0 = +96,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $E_{\text{cell}} = 0,084 \text{ V}$.⁽¹⁾

Para ser considerado um processo com custo competitivo de energia para produção de hidrogênio as voltagens das células devem ser a menor possível, isto porque a energia consumida é diretamente proporcional à voltagem da célula.

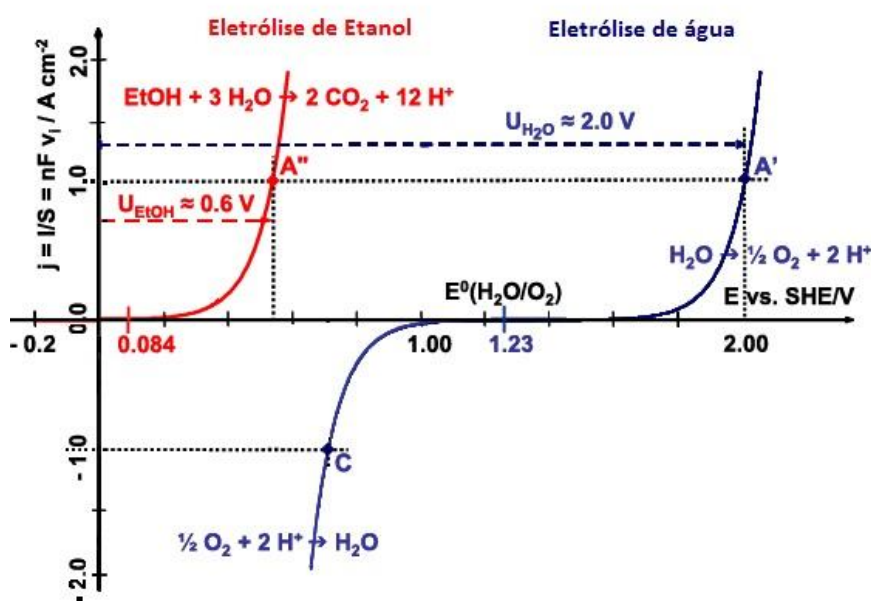


Figura 3. Comparação teórica das características da lei cinética de Butler-Volmer para oxidação da água e oxidação do etanol com seus respectivos potenciais das células; imagem adaptada⁽¹⁾

Devido a efeitos termodinâmicos, a cinética da reação é deslocada para satisfazer as limitações do sistema, sendo o potencial real da célula maior do que o ideal, isso devido ao sobrepotencial que ocorre.

Ambos processos são endotérmicos ($\Delta H^0 > 0$), dependentes de fontes de energia elétrica, porém quando se trata do etanol, produz-se um mol de hidrogênio com muito menos energia, sendo $\Delta H^0 = +58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o etanol e $\Delta H^0 = +285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a água.⁽¹⁾

Como é relativamente difícil oxidar o etanol completamente em CO_2 em temperatura ambiente, há duas reações paralelas que podem ocorrer levando à produção de subprodutos parcialmente oxidados: acetaldeído e ácido acético. A produção de cada um pode ser

favorecida de acordo com o tipo de catalisador utilizado, potencial aplicado, entre outros parâmetros como pode ser verificado no mecanismo proposto por Lamy *et al* na figura 4. ⁽¹⁾

A oxidação do etanol à CO_2 depende da presença de espécies oxigenadas adsorvidas, advindas da oxidação parcial da água. ⁽¹⁾

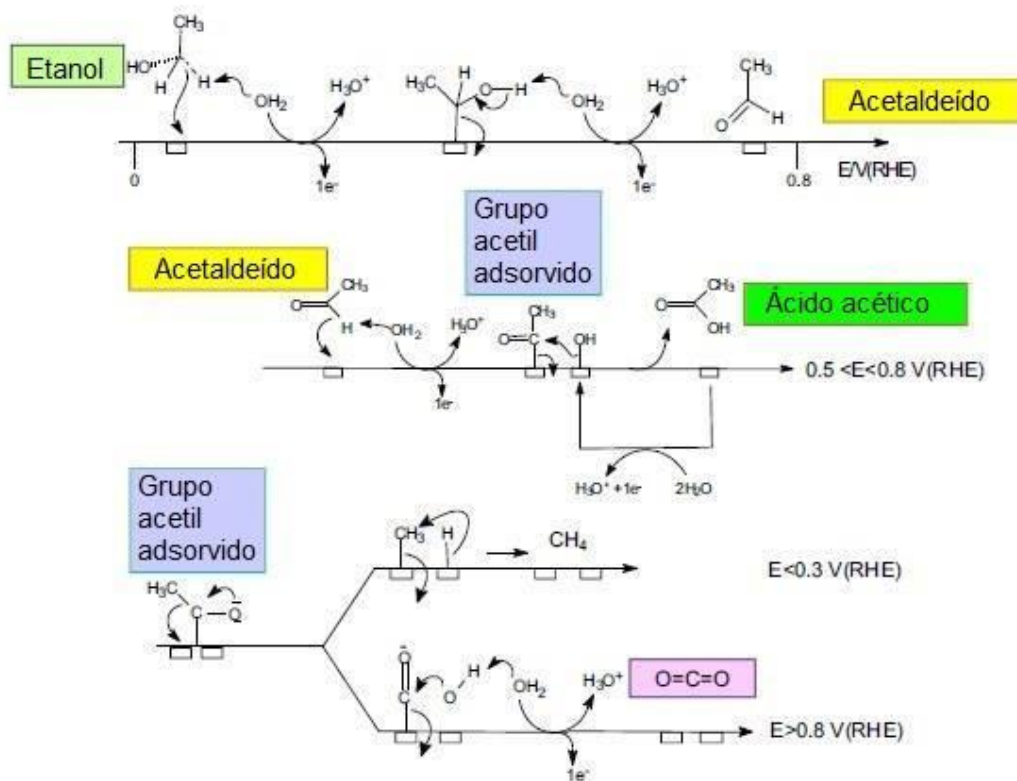


Figura 4. Mecanismo proposto por Lamy *et al.* para eletrólise do etanol utilizando eletrodos de platina em meio ácido; todas as espécies destacadas em cores foram determinadas por técnicas espectrométricas e cromatográficas; imagem adaptada. ⁽¹⁾

3.4 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é empregada para o estudo do sistema eletroquímico para caracterizar a atividade catalítica e é muito utilizada como diagnóstico qualitativo dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. São estabelecidas duas voltagens limites, entre as quais o potencial da célula é variado, enquanto a corrente é registrada. ⁽¹¹⁾ Para caracterizar se os processos ocorrem em uma ou mais etapas, ou mesmo se são processos reversíveis ou irreversíveis, são utilizadas as variáveis do sistema: velocidade de

obtenção de dados e variação de potenciais; sendo possível identificar se ocorrem oxidações ou reduções e adsorção ou dessorção no sistema. ⁽¹⁵⁾

Segundo TICIANELLI, 2013 podemos dividir o voltamograma cíclico em três regiões características, assim como definido na figura 5. O comportamento voltamétrico para um eletrodo idealmente polarizável seria esperado caso não ocorresse nenhuma interação específica do eletrodo com o meio eletrolítico e seria definida assim a estrutura e composição da dupla camada, dada pela região B da figura 5, uma vez que os fenômenos interfaciais são atribuídos apenas à acomodação de íons e/ou dipolos. ⁽¹⁵⁾

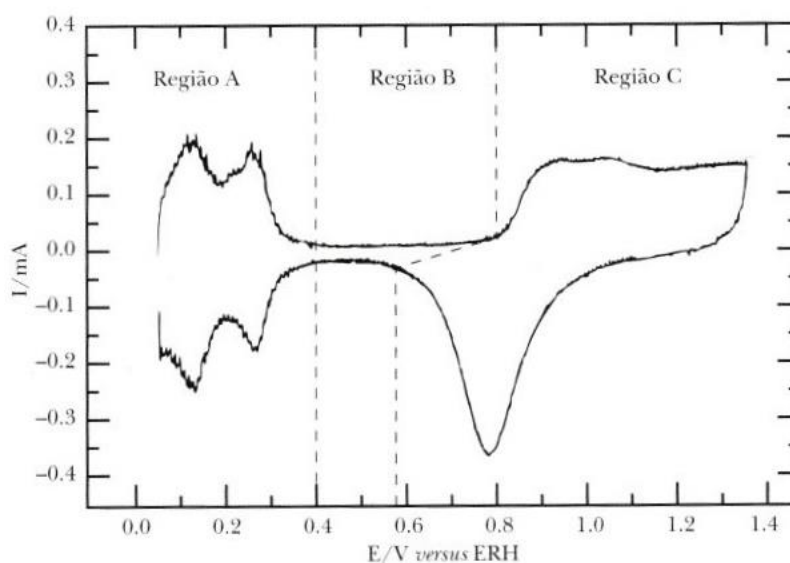


Figura 5. Voltamograma cíclico para um eletrodo de Pt imerso em solução 0,5 M de H₂SO₄; área do eletrodo 0,472 cm², V = 100 mV/s. ⁽¹⁵⁾

A primeira região, chamada de região do hidrogênio, correspondente ao intervalo de 0 a 0,4 V, é verificada por processos que ocorrem antes do desprendimento de H₂; sendo estes processos reversíveis, uma vez que as quantidades de cargas envolvidas em ambas as varreduras (catódicas e anódicas) são idênticas. A varredura catódica corresponde à parte inferior do voltamograma e é relacionada com a adsorção do hidrogênio atômico, que é formado a partir da redução do H⁺. A varredura anódica, representada pela parte superior do voltamograma, mostra o processo de oxidação do hidrogênio atômico adsorvido que foi formado na etapa anterior. ⁽¹⁵⁾

A reação catódica pode ser descrita por:



Nessa região também podem ser observados diversos picos, que estão relacionados as variadas orientações cristalográficas da platina depositada na camada difusora e que são expostas ao meio reacional e cada um possui uma energia de adsorção de hidrogênio distinta.⁽¹⁵⁾ Na faixa entre 0,4 e 0,8 V, encontra-se a região B que representa processos não faradáicos, em que o eletrodo é idealmente polarizável e, conseqüentemente, as correntes medidas são originárias da carga da dupla camada.⁽¹⁵⁾ A região C ocorre entre 0,8 e 1,4 V e está relacionada com o sistema Pt/O₂. As correntes verificadas na varredura anódica, ou seja, a parte superior do voltamograma, estão relacionadas com os processos de oxidação superficial do eletrodo. Estes processos podem ser relacionados com a adsorção de OH⁻ formado pela oxidação da platina ou por potenciais superiores pela formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Já na varredura catódica, representada pela parte inferior do voltamograma, o pico que pode ser observado é resultante da redução dos óxidos formados na varredura anódica.⁽¹⁵⁾ De modo contrário à região A do gráfico, a região C não tem um caráter reversível de processo, uma vez que os potenciais de oxirredução não são coincidentes nos processos catódicos e anódicos.⁽¹⁵⁾

A técnica de voltametria cíclica apresenta uma desvantagem para medidas de caracterização do eletrodo no fato de que o carbono presente na camada difusora pode alterar as características de adsorção e dessorção de hidrogênio pelo aumento da corrente da dupla camada e possíveis reações redox na superfície dos grupos ativos do carbono. Para evitar a oxidação do carbono, a voltagem do eletrodo de trabalho deve sempre ser menor que 1,0 V.⁽¹¹⁾

3.5 Análise potenciométrica, galvanostática e séries temporais

As análises voltamétricas são realizadas afim de caracterizar o sistema modificando parâmetros de tensão, corrente, velocidade de varredura entre outros. Usualmente para controle potenciométrico é aplicado um intervalo de tensão no sistema e é registrada a corrente gerada para cada valor.⁽¹¹⁾ Para análise galvanostática ocorre de modo similar, porém um intervalo de corrente é aplicado no sistema e verifica-se a tensão correspondente. Esta análise ocorre somente em intervalos crescentes ou decrescentes de corrente. Na voltametria cíclica, ocorrem intervalos crescentes e decrescentes em uma mesma análise.

Como não há geração de espécies ativas eletricamente no cátodo, a corrente elétrica é então atribuída à oxidação eletroquímica do gás hidrogênio que atravessa o sistema, do

ânodo para o cátodo através da membrana. A transferência de corrente geralmente aumenta com a voltagem e rapidamente atinge um valor limite quando o potencial atinge valores próximos a 300 mV. Acima desta voltagem, todo hidrogênio é oxidado devido ao elevado sobrepotencial aplicado e a quantidade de hidrogênio pode ser determinada utilizando-se a Lei de Faraday. ⁽¹¹⁾

Nas análises de séries de tempo são avaliadas as variações da tensão no sistema durante um determinado tempo quando aplicada uma corrente fixa.

3.6 Catalisador de Pt/C

Sabe-se que ligas de platina com outros metais aumentam a atividade de redução do oxigênio em eletrólitos ácidos. ⁽¹⁷⁾ De acordo com Lamy *et al.* a mudança da natureza e estrutura do catalisador pode reduzir a voltagem operacional da célula e portanto diminuir a quantidade de energia elétrica necessária para produção de hidrogênio na eletrólise do etanol. A modificação de Pt por Sn ou Ru permite diminuir o sobrepotencial e portanto aumentar a densidade de corrente e a taxa com que o gás hidrogênio é produzido. ⁽¹⁾

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

Os experimentos foram realizados utilizando célula eletrolítica do tipo PEMEC, com eletrodos de 4,62 cm² de área superficial e 2,0 mg.cm⁻² de Platina depositada, feita na USP pela oficina mecânica, ilustrada na figura 10. As medidas foram feitas no software AUTOLAB potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N e a bomba peristáltica utilizada para controle de fluxo WATSON MARLOW 520Di.

Foi utilizada malha de carbono Panex 30 para confecção da GDL – *Gas Diffusion Layer*, da marca ZOLTEK (*Plain Weave, 03 oz, yd 2, 33 in wide*); tecido de fibra de vidro impregnado com TEFLON® sem adesivo, da marca VOROFLOX para os espaçadores; eletrodos preparados utilizando catalisadores de Pt/C (30 wt.% em Vulcan XC72R) E-TEK, pó de carbono (Vulcan Powder XC72R, Cabot), Politetrafluoretileno (PTFE 60 wt.% disperso em H₂O, SIGMA ALDRICH BRASIL LTDA.) e solução de Nafion® (6 wt.% Dupont SE-5112); Membrana de Nafion 115 Dupont (127 µm de espessura); Etanol absoluto (UV-IR-HPLC) P.A.I. PANREAC, Ácido sulfúrico 96% P.A.-ISO PANREAC.

4.2 Métodos ⁽⁶⁾

4.2.1 *Elaboração da camada difusora (GDL)*

4.2.1.1 *PRÉ TRATAMENTO DA MALHA DE CARBONO*

A malha de carbono foi cortada com tamanho de 11,6 cm² e colocada no forno à 450 °C por uma hora para remoção de resíduos orgânicos advindos da manipulação da malha. Em seguida, colocada em solução 25% v/v de HNO₃ quente (aproximadamente 85 °C) por uma hora, lavada em béquer contendo água ultrapura quente (85 °C) por uma hora, repetindo o processo três vezes, para retirada do ácido nítrico, sendo então removida, utilizando pinça metálica e armazenada em frasco contendo água ultrapura.

4.2.1.2 *PREPARO DA TINTA DE CARBONO*

Pesou-se 320 mg de *Vulcan Powder XC72R* em dois béqueres de 100 mL. Em outros dois béqueres (50 mL), pesou-se 133 mg de emulsão PTFE e adicionou em seguida, entre 20 e 30 mL de água e foram separados para uso posterior. Aos béqueres contendo *Vulcan Powder XC72R*, adicionou aproximadamente 30 gotas de água e uma gota de álcool isopropílico, misturando com a vareta de vidro até formar uma pasta e acrescentou 10 mL de água à pasta formada em ambos os béqueres (100 mL). Os 4 béqueres (contendo PTFE e contendo o *Vulcan Powder XC72R*) foram colocados no ultrassom por 10 minutos. Após este procedimento, o conteúdo dos béqueres contendo PTFE foram vertidos sobre os béqueres contendo *Vulcan Powder XC72R* (ficando somente 2 béqueres para trabalho), que foram colocados no ultrassom por 10 minutos. Avolumou-se, para 80 mL adicionando água ultrapura, adicionando gotas de H₂SO₄ 0,5 M até pH 4, misturando levemente a solução com vareta de vidro e deixando em repouso até formar corpo de fundo e o sobrenadante estar translúcido.

4.2.1.3 *FILTRAÇÃO*

Foi utilizado o sistema de filtração demonstrado na figura 6, atentando-se à posição das setas indicadoras do suporte de acrílico para o molde e utilizando vácuo brando para evitar a perda de material. Utilizou-se um dos béqueres contendo a mistura preparada em 4.2.1.2, utilizando o filtrado para lavar o béquer que continha a mistura e repetir o processo

para transferência quantitativa. Retirando a parte superior doacrílico, com o auxílio de uma espátula, espalhou-se o material até dispersão mais homogênea possível na malha, utilizando o vácuo para retirada do excesso de água formado na superfície. A malha foi retirada para secagem em temperatura ambiente.



Figura 6. a) Componentes utilizados para filtração; **b)** Arranjo montado para realização do processo de filtração

4.2.1.4 SINTERIZAÇÃO DA MALHA

A malha foi colocada em recipiente de vidro, com a superfície contendo a tinta voltada para cima, e foi levada ao forno. Com o fluxo de água do forno aberto, foram programadas rampas de aquecimento conforme tabela 1.

Tabela 1. Programação do forno para sinterização da camada difusora

	Tempo	Temperatura
SP1	30 min	280 °C
SP2	10 min	330 °C
SP3	20 min	330 °C

Foi feito o mesmo procedimento de filtração e sinterização para o outro lado da malha, utilizando o outro béquer contendo a mistura.

4.2.2 Preparo dos eletrodos

Utilizando a camada difusora preparada no item anterior, cortou-se dois quadrados de 4,6225 cm², utilizando um molde de metal e martelo.

4.2.3 Preparo, deposição e sinterização do catalisador

4.2.3.1 PREPARO DA TINTA CONTENDO O CATALISADOR

Em dois tubos de ensaio pequenos, pesou-se 30,8 mg de Pt/C E-TEK 30%, adicionou-se 220,1 µL de Nafion 6%, 50 µL de água ultrapura e 6 gotas de isopropanol. Misturou-se com bastão de vidro de modo a obter uma pasta, colocando no ultrassom por 10 minutos. Ambos os tubos foram colocados em capela para secagem, misturando a cada 5 minutos.

4.2.3.1 DEPOSIÇÃO DO CATALISADOR SOBRE OS ELETRODOS

Antes de iniciar a deposição da tinta contendo o catalisador, pesou-se os eletrodos cortados anteriormente e escolheu-se uma superfície para fazer a deposição, anotando qual era o ânodo e qual era o cátodo utilizando lápis grafite. Nos tubos contendo a mistura de catalisador já seca, adicionou-se 6 gotas de álcool isopropílico e misturou-se até obter uma tinta homogênea da mistura. Utilizando um pincel, pintou-se o eletrodo com a mistura do tubo, evitando depositar partículas grandes, de modo quantitativo. O mesmo procedimento foi feito para ambos os tubos e ambos os eletrodos, no final sendo armazenados em recipiente coberto com plástico contendo furos.

4.2.3.2 SINTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Ambos os eletrodos contendo o catalisador foram colocados no forno, utilizando recipiente de vidro, de acordo com rampa de aquecimento demonstrada na tabela 2. Depois de frio, foram pesados.

Tabela 2. Programação do forno para sinterização do catalisador

Tempo	Temperatura	Rampa
60 min	80 °C	3 °C/min

4.2.4 Montagem da MEA

4.2.4.1 CORTE DOS ESPAÇADORES

Utilizando molde para espaçador e a malha de fibra de vidro, cortou-se dois espaçadores para montagem da MEA. Após cortados, lavou-se com água destilada.



Figura 7. Medidas do espaçador de malha de fibra de vidro desenhada utilizando software *Solid Edge ST7*

4.2.4.2 PREPARO DA PRENSA

A prensa foi previamente estabilizada em temperatura de 105 °C para montagem da MEA.

4.2.4.3 MONTAGEM DA MEA

Utilizando suporte de metal para prensa limpo e seco, depositou-se camada de grafite utilizando lápis, nas superfícies internas do suporte, para evitar que os eletrodos ficassem aderidos às mesmas. Montou-se a MEA colocando os componentes sobre a superfície nesta ordem: espaçador, um dos eletrodos sinterizados, membrana de NAFION® 115 hidratada, o outro eletrodo sinterizado, último espaçador. A montagem está ilustrada na figura 8. O suporte de metal, já fechado, foi levado à prensa, já estabilizada em 105 °C e colocado entre as placas da prensa. Utilizando haste para fazer pressão, as placas foram abaixadas até que se tocassem e neste momento a temperatura foi elevada à 125 °C aguardando até estabilização.

Aplicou-se então, 5 toneladas de pressão por 120 segundos. A pressão foi retirada, assim como o suporte de metal. Quando frio, foi retirada a MEA para uso posterior.

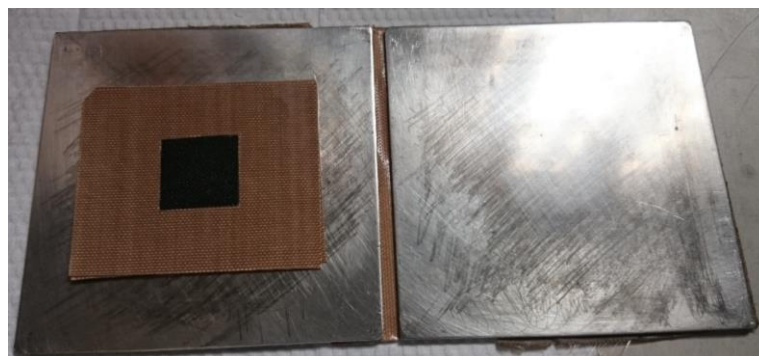


Figura 8. Montagem da MEA feita em suporte de metal levada à prensa

4.2.5 Montagem da célula eletroquímica

A célula foi montada de acordo com figura 9, na seguinte ordem: placa de metal (1), placa de grafite (2), MEA (3), placa de grafite (4), placa de metal (5). O eletrodo da MEA foi centralizado com a placa de grafite. Após montado, foram colocados os parafusos com auxílio de torquímetro e chave allen, aplicando 5 Newtons de força em cada parafuso, sendo colocado de modo progressivo e alternado. A figura 10 mostra a célula eletrolítica montada.

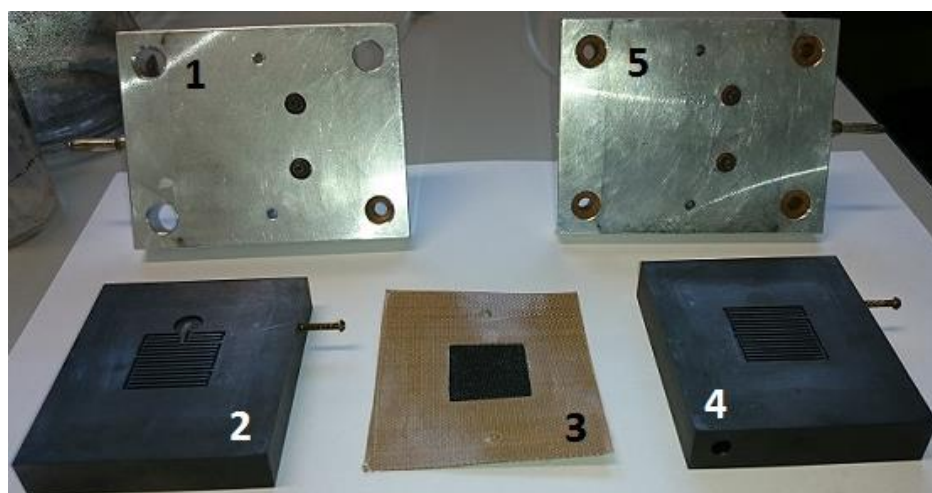


Figura 9. Componentes da célula eletroquímica

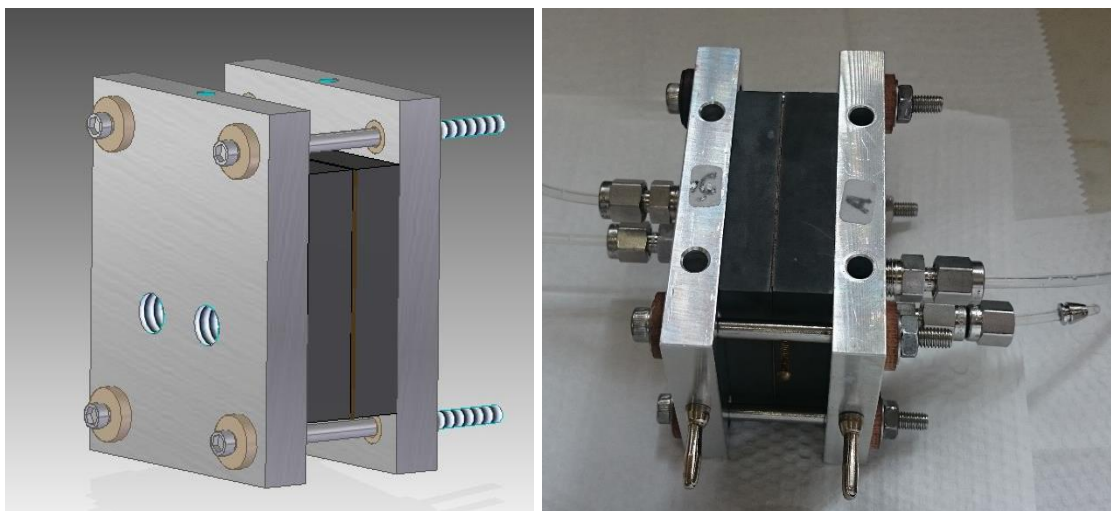


Figura 10. a) Projeto desenhado no software *Solid Edge ST7* da célula eletroquímica; b) Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

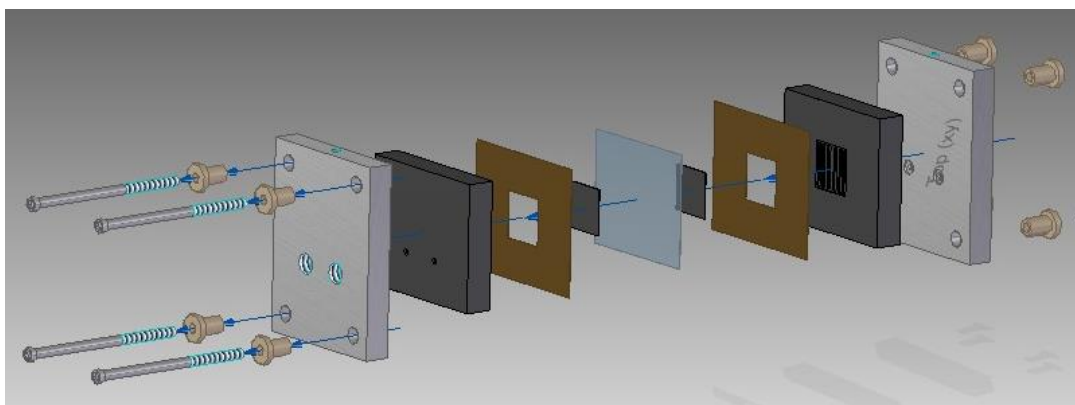


Figura 11. Versão explodida da célula eletroquímica utilizando o software *Solid Edge ST7*.

4.2.6 Hidratação da célula eletroquímica

A célula eletroquímica MEA deve ser hidratada em seu primeiro uso, para que possa ser utilizada em qualquer procedimento. Resultados preliminares mostram que são necessárias 8 horas de hidratação a fluxo de 2 mL/min com água ultrapura para que sejam atingidas as condições de uso.

4.2.7 Montagem do esquema experimental para análise de volume de hidrogênio

Todas as análises foram realizadas utilizando esquema experimental demonstrado na figura 12. O volume de hidrogênio foi verificado utilizando proveta invertida em bquer contendo água.

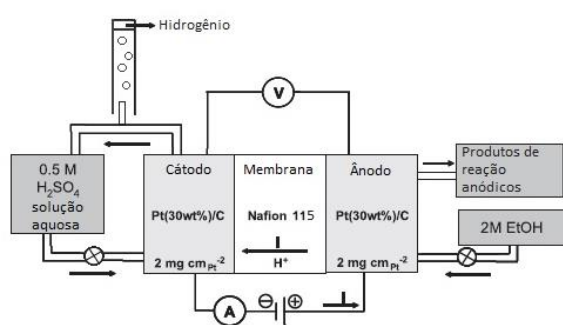


Figura 12. Esquema experimental para análise de volume de hidrogênio; imagem adaptada (1)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Voltametria cíclica

Os valores de catalisador depositados no eletrodo foram de aproximadamente 2,0 mg.cm^{-2} ; porém como já verificado por Lamy, *et al.* ⁽¹⁾, flutuações na massa de catalisador depositada nos eletrodos poderiam ser encontradas, uma vez que o procedimento de confecção dos mesmos é totalmente manual.

Foram realizados voltamogramas cíclicos antes de todas as análises para todos os eletrodos preparados com o objetivo de verificar o perfil da curva e consequentemente conhecer o estado da superfície do eletrodo. As análises feitas podem ser verificadas na tabela abaixo, porém só será aqui demonstrado o voltamograma de 20 mV.s^{-1} com potencial inicial de 25 mV para ânodo e para cátodo após hidratação da célula a fim de ilustrar o perfil obtido e comparar com o esperado para eletrodos de platina.

Para cada análise, registraram-se 3 ciclos a fim de verificar presença de contaminantes eventualmente presentes no eletrodo e maximizar a quantidade de sítios de platina disponíveis de modo a obter um voltamograma estável. ⁽¹⁸⁾

Tabela 3. Análises de voltametria cíclica realizada com eletrodos de Pt utilizando água ultrapura no eletrodo de trabalho com fluxo de 2 mL.min⁻¹ e gás Hidrogênio no contra-eletrodo.

	Velocidade de varredura	Potencial inicial	Potencial do primeiro vertex	Potencial do segundo vertex
Ânodo (Eletrodo de trabalho)	20 mV.s ⁻¹	25 mV 50 mV	1200 mV	25 mV 50 mV
	50 mV.s ⁻¹	0 mV 25 mV 50 mV	1200 mV	0 mV 25 mV 50 mV
Cátodo (Eletrodo de trabalho)	20 mV.s ⁻¹	25 mV 50 mV	1200 mV	25 mV 50 mV
	50 mV.s ⁻¹	0 mV 25 mV 50 mV	1200 mV	0 mV 25 mV 50 mV

Conforme podemos verificar na figura 13 o perfil do voltamograma para eletrodo de platina é condizente com o esperado, podendo ser verificada claramente a presença das três regiões explicitadas na figura 5; as quais estão devidamente explicadas na revisão bibliográfica deste documento.

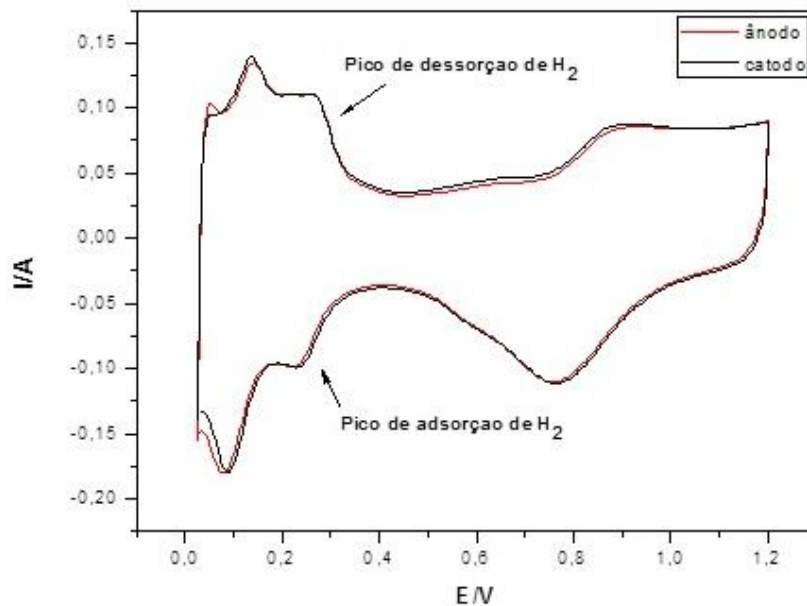


Figura 13. Voltametria cíclica da célula eletrolítica em catalisador Pt/C.

Como podemos verificar também pela figura 13, as curvas voltamétricas para ânodo e cátodo são equivalentes para todas as regiões, o que é esperado devido aos eletrodos

possuírem o mesmo perfil. Uma vez verificada a condição da superfície do eletrodo, deu-se continuidade às análises potenciodinâmicas.

5.2 Análise potenciodinâmica

A análise potenciodinâmica é feita fixando-se um intervalo de potencial, em uma velocidade de varredura, verificando-se as correntes geradas no sistema. Os objetivos de realizar esta análise foram para verificar o limite de corrente a ser trabalhada na análise galvanodinâmica para que o eletrodo permanecesse em boas condições de trabalho e para verificar se haveria a presença de dinâmicas oscilatórias na variação de potencial aplicado ao sistema.

O potencial a ser trabalhado deveria ser menor que 1200 mV para não oxidar o carbono presente no eletrodo, logo estabeleceu-se uma faixa de trabalho de potencial, 920 a 200 mV de modo a otimizar o tempo de análise.

5.2.1 Comparação entre potencial crescente e decrescente

Inicialmente, para verificar a linearidade da resposta do sistema, foram realizadas análises potenciodinâmicas com potenciais iniciais opostos e verificou-se também a resposta em relação à dinâmica oscilatória, para potencial crescente e decrescente estabelecido, conforme figura 14.

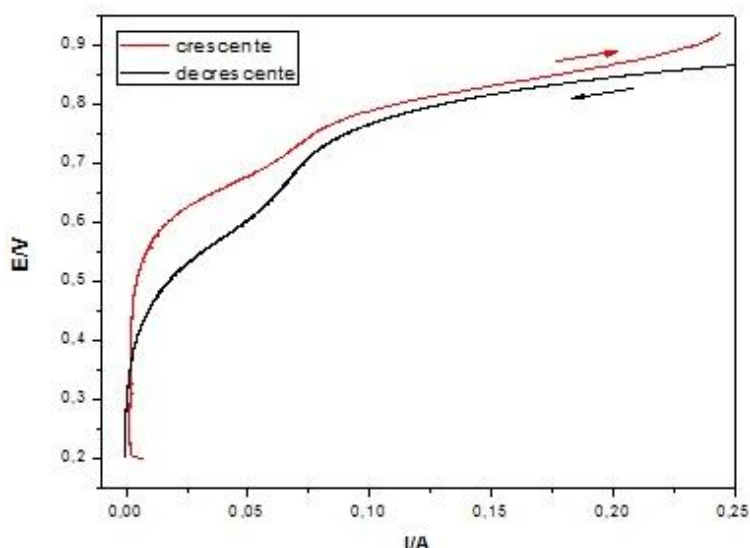


Figura 14. Resposta potenciodinâmica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. Sem pré tratamento, varredura única,

velocidade de varredura $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. **a)** Decrescente: tensão inicial 920 mV, tensão final 200 mV (curva preta); **b)** Crescente: tensão inicial 200 mV, tensão final 920 mV (curva vermelha).

Na figura 14 é possível verificar que para um mesmo potencial, a curva crescente apresenta menor corrente para todo intervalo quando comparada à curva de descida. Apesar de ambas as curvas apresentarem um intervalo de perda de linearidade do perfil, a curva de descida apresenta um intervalo que perdura por mais tempo, ou seja, maior variação de potencial. O perfil do sistema difere quando as condições iniciais são alteradas, o que caracteriza um sistema não linear e pode ser verificado o efeito de histerese.

Não foi verificada a presença de dinâmica oscilatória durante a análise potenciométrica e o limite de corrente observado foi de 250 mA. Esse valor não deveria ser ultrapassado para análises galvanodinâmicas, para que o eletrodo permanecesse em condições de trabalho.

5.3 Análise galvanodinâmica

A análise galvanodinâmica foi realizada com o objetivo de verificar a presença de dinâmicas oscilatórias no sistema e caracterizá-las (utilizando solução 2 mol.L^{-1} de etanol) em meio ácido (solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4). As faixas de trabalho foram determinadas pela análise potenciodinâmica.

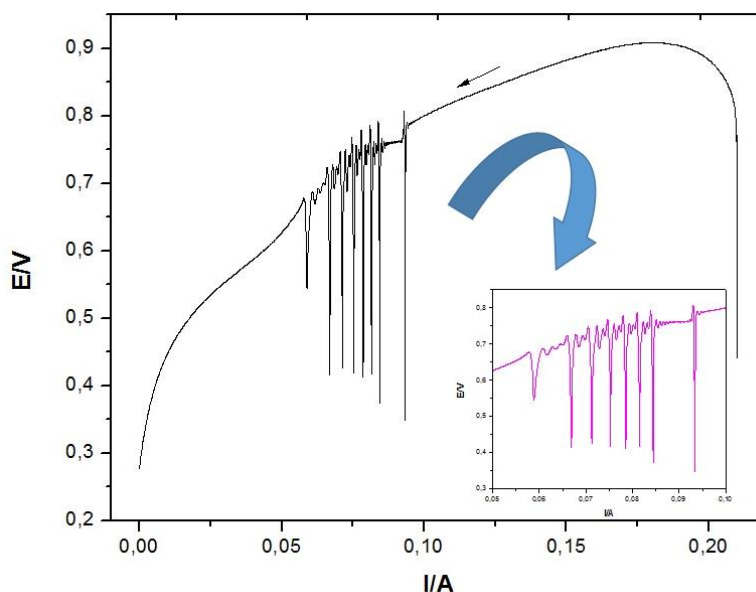
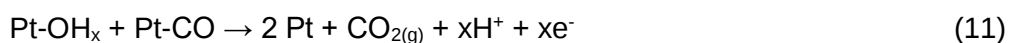


Figura 15. Resposta Galvanodinâmica utilizando solução de etanol 2 mol.L-1 no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L-1 no cátodo. Sem pré tratamento, varredura única; corrente inicial 210 mA; corrente final 0 mA; velocidade de varredura 25 μ A.s-1. 1

Através da análise da figura 15 podemos verificar que o intervalo de oscilação para a eletrólise do etanol em meio ácido utilizando platina como catalisador, tem início em torno de 50 mA e término em torno de 100 mA, mantendo uma janela de 50 mA aproximadamente de oscilação.

Sob controle galvanostático, há geração de CO que bloqueia os sítios da platina, devido sua afinidade com o catalisador. ⁽⁷⁾ Para manter a corrente estipulada, o sistema de controle externo (carga dinâmica) faz o potencial aumentar gradativamente. Ao atingir sobrepotenciais suficientemente altos, a taxa de eletro-oxidação de CO excede sua taxa de adsorção, fazendo com que os sítios ativos sejam liberados, permitindo ocorrer a oxidação do etanol. Íons OH^- são adsorvidos nos sítios ativos e, ao atingir uma quantidade limite, as duas espécies adsorvidas reagem, promovendo uma limpeza superficial. A taxa de adsorção de CO e a concentração de CO no canal anódico determinam o período e, conseqüentemente, a frequência de oscilação. ^{(7), (18)}



Com esse processo de autolimpeza, o número de sítios livres aumenta e o potencial necessário para manter a corrente imposta diminui, permitindo o desenvolvimento de

oscilações, que podem ser interpretadas como um processo de autolimpeza da superfície envenenada por espécies carbonáceas e oxigenadas liberadas pela reação. ^{(7), (18)}

A região que contém oscilações apresenta uma diminuição do consumo de energia, uma vez que o consumo de energia está diretamente ligado ao potencial da célula e este diminui durante às oscilações.

A ocorrência de oscilações de grande amplitude de potencial pode implicar em problemas para o sistema, uma vez que o ânodo pode atingir altos potenciais durante a oscilação, podendo levar a um processo degradativo do catalisador e/ou oxidação do suporte de carbono, diminuindo a vida útil da célula. ^{(7), (18)}

5.3.1 Comparação entre corrente crescente e decrescente

Apesar da utilização de mesmas condições para análise galvanodinâmica, a corrente inicial e final contribuem significativamente para o perfil da resposta devido ao efeito de histerese. Na análise no modo decrescente de corrente, percebe-se um perfil oscilatório bem estabelecido na região entre 50 mV e 100 mV. Porém na análise de modo crescente não se verifica processo oscilatório, somente a mudança da tangente da curva que acompanha a região oscilatória na curva de descida de corrente.

Ao modificar o caminho da reação, modifica-se também a reação favorecida e os produtos gerados pois há diferença de potencial aplicado, como pode ser verificado pelo mecanismo proposto por Lamy *et al.* na figura 4.

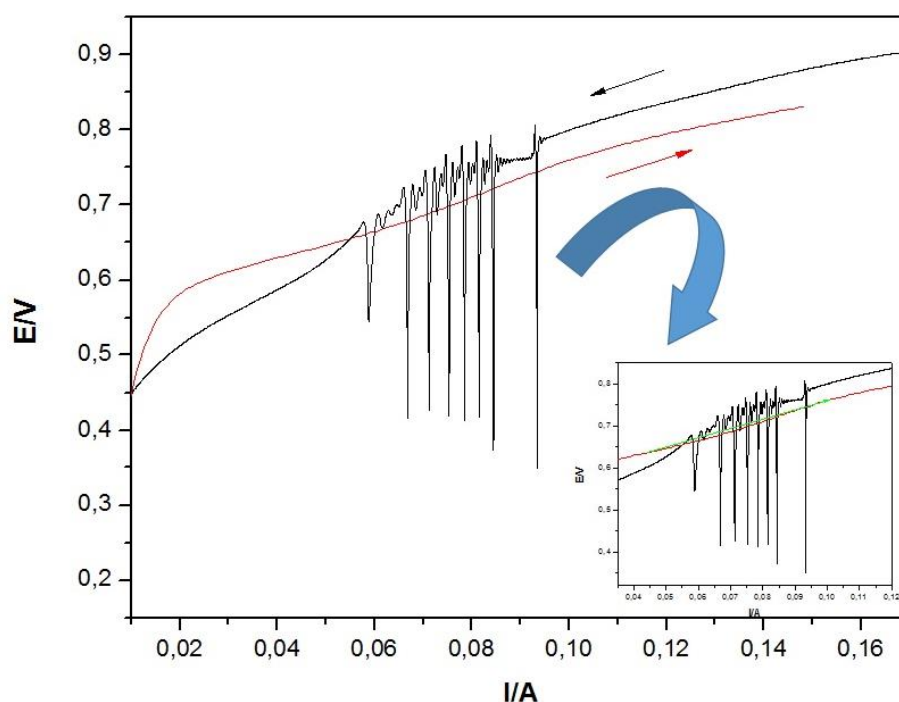


Figura 16. Resposta Galvanodinâmica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. Sem pré tratamento, varredura única. **a)** Corrente decrescente: corrente inicial 210 mA; corrente final 0 mA (curva preta). **b)** Corrente crescente: corrente inicial 0 mA; corrente final 210 mA (curva vermelha). Ambas foram realizadas utilizando velocidade de varredura 25 $\mu\text{A.s}^{-1}$.

Ao diminuir o intervalo de análise da figura 16, pode-se verificar que a curva crescente, vermelha, possui um desnível indicado pela seta verde, no mesmo intervalo em que se encontra a oscilação para a curva decrescente. Porém não é caracterizado como uma oscilação, logo pode-se afirmar que na análise crescente de corrente não ocorre limpeza da superfície do eletrodo, somente deposição de compostos, com o potencial aumentando.

Como esse trabalho teve como foco o estudo das instabilidades cinéticas no processo de eletrólise, deu-se seguimento às análises utilizando os intervalos de oscilação encontrados para a curva decrescente de análise galvanodinâmica.

5.3.2 Comparação entre análise potenciométrica e galvanodinâmica

Como pode ser observado pela figura 17, na resposta galvanodinâmica, como já explicado, há a presença bem caracterizada de um intervalo de dinâmica oscilatória. Porém na resposta potenciométrica, na qual aplica-se um potencial e verifica-se a corrente gerada, não há perfil oscilatório do sistema, não caracterizando um processo de autolimpeza do sítio ativo do catalisador presente no eletrodo.

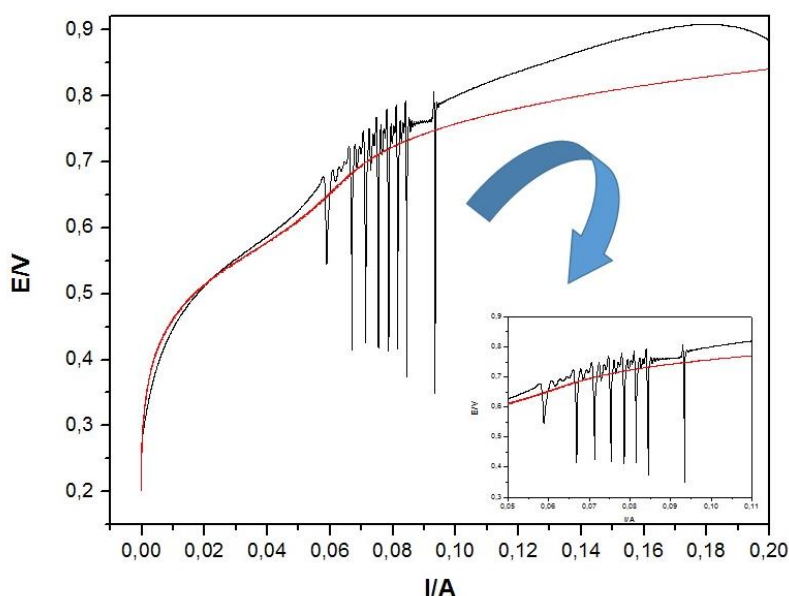


Figura 17. Resposta galvanodinâmica comparada à resposta potenciométrica utilizando solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo. **a)** Potenciométrica: Sem pré tratamento, varredura única, velocidade de varredura 0,5 mV.s⁻¹, tensão inicial 920 mV, tensão final 200 mV (curva vermelha); **b)** Galvanodinâmica: Sem pré tratamento, varredura única; corrente inicial 210 mA; corrente final 0 mA; velocidade de varredura 25 μA.s⁻¹ (curva preta).

Logo as condições de trabalho para a observação de dinâmicas oscilatórias devem ser bem definidas e são primordiais para a verificação das mesmas.

5.4 Séries temporais

Uma vez conhecido o comportamento oscilatório do sistema, foram realizadas análises de séries temporais para investigar o comportamento da dinâmica oscilatória em correntes fixas e relacioná-la com o volume de produto catódico obtido.

5.4.1 Comparação das séries de tempo dentro e fora da região de oscilação

Como foi verificada na análise galvanodinâmica uma diferença no perfil oscilatório utilizando intervalos de correntes decrescentes, foi feito um estudo da série temporal comparando com o volume de hidrogênio produzido.

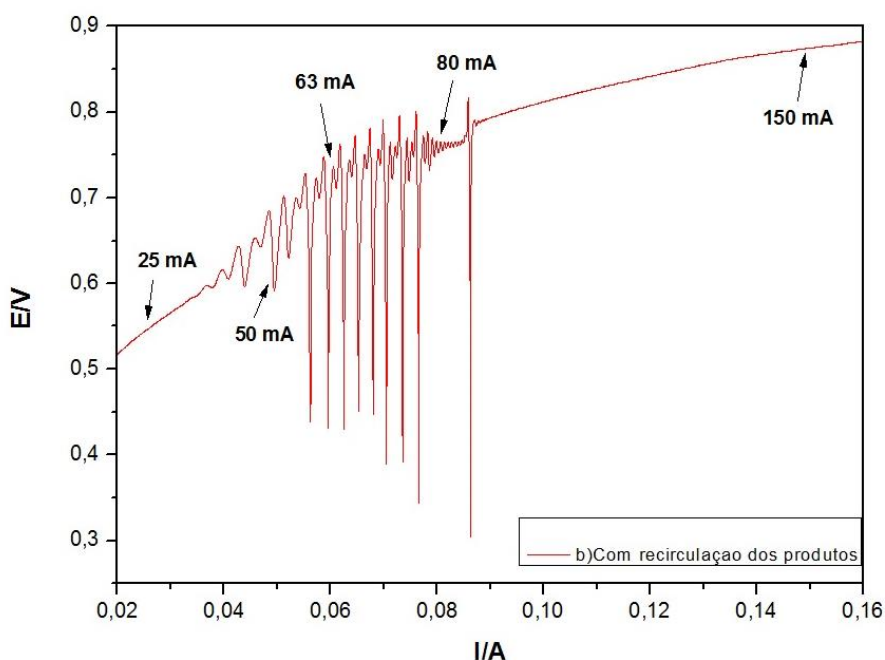


Figura 18. Resposta galvanodinâmica com regiões de oscilação utilizando solução de etanol 2 mol.L^{-1} no ânodo e solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ no cátodo. Sem pré-tratamento, varredura única, corrente inicial 210 mA e corrente final 0 mA, velocidade de varredura 25 mA.s^{-1} .

Conforme esperado, pela análise galvanodinâmica, as análises temporais utilizando correntes fixas de 25 mA e 150 mA não apresentaram oscilações no período de 9000

segundos de análise (2 horas e 30 minutos). Para a região de oscilação fixou-se a corrente em 63 mA para efeito de comparação.

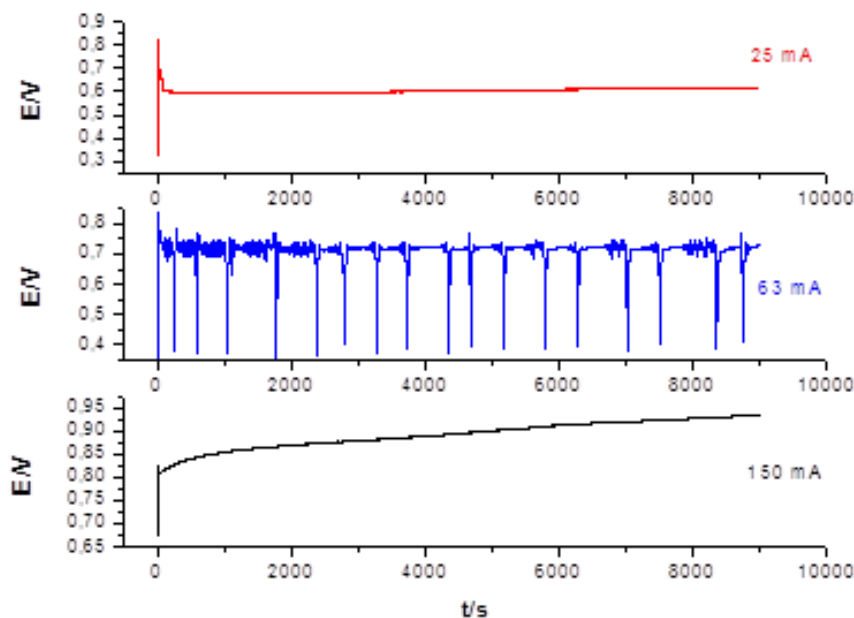


Figura 19. Séries de tempo das regiões em destaque da figura 22 utilizando solução de etanol 2 mol.L^{-1} no ânodo e solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ no cátodo, com recirculação dos produtos, com pré ativação de 200 mA por 120 segundos e análise por 2 horas e 30 minutos. a) 25 mA; b) 63 mA; c) 150 mA.

Para 25 mA, corrente abaixo da dinâmica oscilatória, não houve presença de oscilação; para corrente fixa em 63 mA, dentro da região de oscilação, verifica-se perfil oscilatório durante todo o tempo da série temporal. Para a corrente fixa em 150 mA, não há a presença de oscilações, porém percebe-se um aumento do sobrepotencial em relação à análise de 25 mA.

5.5 Análise de volume de hidrogênio

A hipótese de que a produção de hidrogênio como produto de reação catódica da eletrólise do etanol seria diferenciada nas zonas oscilatórias não foi verificada, uma vez que o comportamento da geração do hidrogênio é linear, ou seja, conforme previsto por Lamy *et al.* ⁽¹⁾ independe da concentração do etanol, da natureza do catalisador anódico e, agora, independe também da presença ou não de oscilações, dependendo somente da corrente

aplicada; quanto maior a corrente aplicada, maior o volume de hidrogênio gerado, seguindo a Lei de Faraday.

Os volumes de hidrogênio, obtidos para cada corrente fixada na série temporal, podem ser verificados na figura 20. Esses valores foram comparados com os valores teóricos esperados para Lei de Faraday na tabela 4.

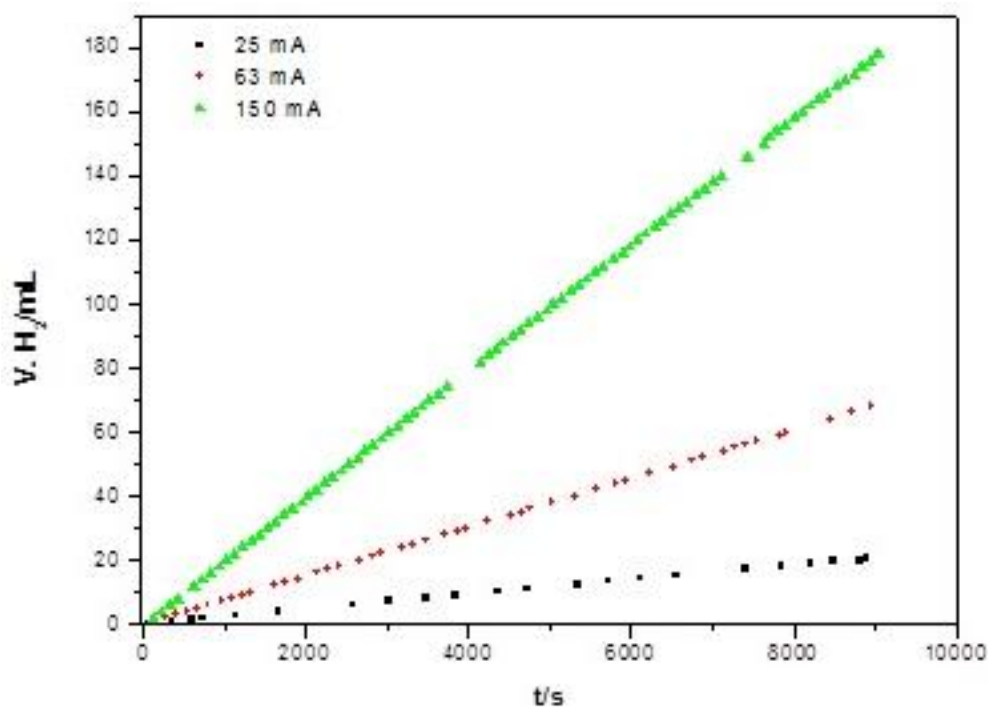


Figura 20. Análise do volume de hidrogênio gerado como produto de reação catódica na eletrólise do etanol em função do tempo. Solução de etanol 2 mol.L⁻¹ no ânodo e solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no cátodo, com pré-ativação de 200 mA por 300 segundos e análise por 2 horas e 30 minutos.

O cálculo para comparação do volume teórico e o volume experimental de hidrogênio foi obtido pela Lei de Faraday, utilizando pressão de 1 atm e 25 °C. ⁽¹⁾

$$\frac{dV_{H_2}}{dt} = V_{mol} \frac{dN_{H_2}}{dt} = V_{mol} \frac{I}{(nF)} \quad (12)$$

$$\frac{dV_{H_2}}{dt} = V_{mol} \frac{I}{(nF)} \times 60 \quad (13)$$

Na qual V_{mol} é o volume do gás na temperatura e pressão de trabalho ($PV = nRT$, pela Lei dos Gases Ideais); sendo igual a 24,43 L, $n = 2$ é o número de Faraday por mol de hidrogênio produzido na oxidação da molécula de etanol, I é a corrente de trabalho em Ampère e $F = 96485$ C por mol de elétron é a constante de Faraday. ⁽¹⁾

Tabela 4. Comparação do volume de hidrogênio experimental e o volume de hidrogênio teórico para as correntes fixadas.

Corrente (mA)	Volume de Hidrogênio experimental (mL) ± 1 mL	Volume de Hidrogênio teórico (mL)
25	20,5	28,5
63	68	71,7
150	178	170,8

Os valores teóricos e experimentais possuem diferença nos valores porém essa pode ser atribuída a erros aleatórios presentes na leitura do volume pelo sistema utilizado não possuir alta precisão; porém pode-se dizer que segue a lei de Faraday.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como foco estudar as instabilidades cinéticas na reação eletroquímica do etanol. Vale destacar que grande parte do trabalho foi dedicada à otimização do sistema, desde a estrutura do reator, condições de hidratação da membrana de Nafion até as condições de análise; chegando em condições sólidas para verificação da presença e influência da dinâmica oscilatória no sistema assim como o volume de hidrogênio produzido.

Verificou-se, através de análise galvanodinâmica, a presença de oscilações durante a eletrólise do etanol entre 50 e 100 mA, sendo estas oscilações somente verificadas quando a variação de corrente foi feita no modo decrescente. Na análise potenciodinâmica, na qual varia-se o potencial aplicado para leitura de corrente correspondente pelo sistema, não foi verificada a presença de oscilações e foi verificada que a corrente máxima de trabalho para o sistema seria de 250 mA. As séries temporais foram realizadas com o objetivo de verificar o comportamento oscilatório do sistema em uma corrente fixa e relacioná-la com o volume de hidrogênio produzido para regiões dentro e fora da zona de oscilação. A produção de hidrogênio segue um comportamento linear e obedece a Lei de Faraday, não dependendo do fato da resposta anódica oscilar ou não, mas dependendo somente da densidade de corrente aplicada ao sistema; adicionando ao que Lamy *et al.* ⁽¹⁾ verificou em seu trabalho.

Essas análises tornaram possível estudar e caracterizar a dinâmica oscilatória da reforma eletroquímica do etanol; verificando que variando o valor da corrente aplicada ao sistema, há uma mudança no perfil de oscilação, porém sempre mantendo o intervalo de oscilação e que o caminho da reação altera o perfil da curva voltamétrica obtida, assim alterando-se condições de análise o sistema pode oscilar ou não.

REFERÊNCIAS

1. **Lamy, C., Jaubert, T. Baranton, S. & Coutanceau, C.** Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode. *J. of Power Sources* 245, 2014, p. 927-936.
2. **Caravaca, A, Sapountzi,F.M., Lucas-Consuegra, A., Molina-Mora, C., Dorado, F., Valverde, J.L.** Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell. *Int. J. of Hydrogen Energy* 37, 2012, p. 9504-9513.
3. **Bambagioni, V., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Filippi, J., Lavacchi, A., Marchionni, A., Vizza, F., Shen, P.K.** Self-sustainable production of hydrogen, chemicals, and energy from renewable alcohols by electrocatalysis. *ChemSusChem* 3, 2010, p. 851-855 .
4. **Chen, Y.X., Lavacchi, A., Miller, H.A., Bevilacqua, M., Filippi, J., Innocenti, M., Marchionni, A., Oberhauser, W., Wang, L., Vizza, F.** Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. *Nature communications*, 03 de Junho de 2014, p. 1-6.
5. **Caravaca, A., 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* 134-135, 2013, p. 302-309.
6. **Paganin, V.A., Ticianelli, E.A., Gonzalez, E.R.** Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of applied electrochemistry* 26, 1996, p. 297-304.
7. **Nogueira, J.A.** Instabilidades cinéticas em células a combustível - oscilações de potencial em PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C ou Pd/C em DMFC. *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos*, 2015.
8. **Bard, A.L., Faulkner, L.R.** Electrochemical methods - Fundamentals and applications, *second edition*, ed. John Wiley & Sons, Inc, 1944.
9. **Brett, C.M.A., Brett, A.M.O.** Electrochemistry - Principles, methods and applications, *second edition*, Oxford University Press, 1993.
10. **Zoulias, E., Varkaraki, E., Lymberopoulos, N., Christodoulou, C.N., Karagiorgis, G.N.** A review on water electrolysis, *TCJST*, v.4, n.2, 2004, p. 41-71.
11. **Barbir, F.** PEM Fuel Cells - Theory and Practice, *second edition*, Academic Press, 1954.
12. **Li, H., Knights, S., Shi, Z., Van Zee, J.W., Zhang, J.** Proton Exchange Membrane Fuel Cells - contamination and migration strategies, *CRC Press*, 1964.
13. **Corti, H.R., Gonzalez, E.R.** Direct Alcohol fuel cells - materials, performance, durability and applications, ed. *Springer*, 2014.

14. **Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., Stolten, D.** A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013, p. 4901-4934.
15. **Ticianelli, E.A., Gonzalez, E.R.** Eletroquímica - Princípios e Aplicações, editora EdUSP, segunda edição, 2005.
16. **Zeng, K., Zhang, D.** Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 2010, p. 307-326.
17. **Wilkinson, D.P., Zhang, J., Hui, R., Fergus, J., Li, X.** Proton Exchange Membrane Fuel Cells - Materials properties and performance, editora CRC Press, 2010.
18. **Boscheto, E.P.** Estudo espectroscópico *in situ* e espectrométrico *on line* da eletro-oxidação oscilatória de álcoois simples sobre platina. *Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos*, 2013.