

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

Michele Maria de Oliveira

**Filtro Eletroquímico para Remoção de Monóxido de Carbono de
Gás de Reforma**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2019

Michele Maria de Oliveira

**Filtro Eletroquímico para Remoção de Monóxido de Carbono de
Gás de Reforma**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

**LONDRINA
2019**



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Filtro Eletroquímico para Remoção de Monóxido de Carbono de Gás de Reforma

por

Michele Maria de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 8 de julho de 2019 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Alexandre Sordi
(UTFPR)

Prof. Dr. Aulus Roberto Romao Bineli
(UTFPR)

Profa. Dra. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus e a mãezinha Maria que passa na frente, e que me amparou em todos os momentos que achei que não conseguiria realizar o meu sonho, principalmente no início do curso, onde ocorrem várias mudanças em minha vida pessoal.

A esta Universidade que me proporcionou o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade na educação no processo de formação profissional. A todos os professores que se dedicaram para transmitir o conhecimento ao qual lhes foi dado.

Ao meu orientado Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas correções e incentivos. Os meus amigos do laboratório de Eletroquímica Fabio Martins, Ana Luiza de Oliveira Domingues, Gustavo, Rosecler e em especial a Thais Oshiro que sempre trazia palavras de esperança e alegria para o laboratório.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Agradeço imensamente a minha mãe por sempre me apoiar em todas as minhas decisões e por sempre me disser " Sempre que se fecha uma porta, Deus abre uma janela". Ao meu pai pelo apoio financeiro.

Meus agradecimentos ao amigos e colegas de profissão, Luciano Liechocki, Iara da Silva e Amanda Nunes que tornaram os momentos difíceis em agradáveis através das risadas e história inacreditáveis. E a todos os demais colegas que contribuíram de forma indireta com a realização dos trabalhos em grupo.

RESUMO

Fontes alternativas de energia estão sendo amplamente estudadas para substituição de combustíveis fósseis, dentre as quais se destaca o hidrogênio oriundo da reforma de biocombustíveis para utilização em células a combustível (CC), uma fonte limpa e renovável. Entretanto, o gás obtido da reforma contém alguns compostos que são prejudiciais às CC, principalmente o monóxido de carbono, que envenena os eletrocatalisadores utilizados nessas células, causando diminuição da eficiência da CC. O presente estudo objetiva o desenvolvimento de um filtro baseado em processos eletroquímicos (FE) para remoção de CO do gás de reforma. Foram realizados experimentos eletroquímicos para verificar a viabilidade de utilização de nanopartículas (NP) de Ru como eletrocatalisador no FE, tendo como critério sua seletividade à oxidação de CO em relação à oxidação de H₂. Os eletrocatalisadores avaliados consistiram de NP de Ru depositadas sobre substratos de carbono de alta área superficial (Ru/C) e titânio poroso sinterizado (Ru/Ti). Os eletrocatalisadores de Ru/C se mostraram muito ativos para a eletrooxidação de H₂ em toda faixa de potencial, sem apresentar a inibição na região de altos potenciais típicas do Ru maciço, tornando-os pouco seletivos para oxidação preferencial de CO. Os eletrocatalisadores de Ru/Ti também mostram elevada atividade para eletrooxidação de H₂, porém com inibição na região de altos potenciais onde o CO é oxidado. Entretanto, os efeitos combinados da inibição por formação de óxido de Ru e por adsorção de CO não foram suficientes para que o eletrocatalisador apresentasse seletividade adequada para utilização do FE. De fato, o eletrocatalisador de NP de Ru mostrou elevada tolerância a CO em sua atividade para a eletrooxidação de H₂, que o inviabiliza para utilização em FE, porém esta característica pode ser explorada em outros sistemas aplicados onde a tolerância a CO é desejável.

Palavras-chave: Monóxido de carbono, Filtro eletroquímico, Nanopartículas de Rutênio.

ABSTRACT

Alternative energy power are the subject of intensive research concerning the replacement of traditional fossil fuels. Hydrogen from reforming of biofuels for use in fuel cell systems (FC) is amongst the most promising candidate as a clean and renewable source. However, the gas from the reform process comprises harmful compounds to the efficient FC operation, mainly carbon monoxide, which strongly poisons the electrocatalysts used in the FC. The present work aims to develop a filter based on electrochemical processes (EF) for the removal of CO from the reformat gas. Electrochemical experiments were conducted to evaluate the performance of ruthenium nanoparticles as the electrocatalyst in the EF anode, on the basis of their selectivity towards the electrooxidation of CO over the H₂ electrooxidation. The catalysts used in this study consisted of Ru NP dispersed on high surface area carbon (Ru/C) and sintered porous titanium (Ru/Ti) substrates. The Ru/C electrocatalysts were found to be very active towards the H₂ electrooxidation in the whole potential range, and no inhibition at high potentials were observed as in the typical case of bulk Ru. This renders the Ru/C catalysts little selective towards CO oxidation. The Ru/Ti electrocatalysts also displayed high catalytic activity towards H₂ electrooxidation, however, the inhibition at high potentials were CO is oxidized was observed in this case. Nevertheless, the combined inhibitory effects of the Ru oxide formation and the CO adsorption was not enough to enhance the selectivity of the electrocatalyst so it can be efficiently used in the EF. Indeed, the Ru NP electrocatalyst showed a remarkable CO tolerance in its activity towards H₂ electrooxidation, hindering it from being used in CO filter applications, but making it eligible for applications where CO tolerance is a desired feature.

Keywords: Carbon monoxide, Electrochemical filter, Ruthenium nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de produção de hidrogênio por reforma para uma célula a combustível.	19
Figura 2 - Esquematização do funcionamento de uma célula a combustível	21
Figura 3 - Esquematização da platina dispersa sobre carbono (PT/C)	23
Figura 4 - Fórmula estrutural do Náfion®	23
Figura 5 – Diagrama esquemático potencial-corrente para os dois modos de operação do FE	28
Figura 6 - Sistema de processamento de uma célula a combustível, utilizando filtro eletroquímico	29
Figura 7 – (a) e (b): Oxidação do hidrogênio, para face (0001) e (1010), respectivamente, e (c) curva polarização de adsorção de CO em Ru para as mesmas faces	32
Figura 8 - Equipamento prensa quente (<i>hot press</i>), com dois termostatos	35
Figura 9 - Esquematização dos eletrodos	36
Figura 10 - Representação geral da montagem do filtro eletroquímico	37
Figura 11 - Montagem do filtro eletroquímico, com placa de acrílico, membrana de Náfion®, chapas de Ti eletrodepositadas e junta	38
Figura 12 - Equipamentos utilizados para determinação da voltametria cíclica e curva de polarização, em cima a rampa de potencial e embaixo o potenciostato	40
Figura 13- Eletrodo rotatório	41
Quadro 1 - Tipos de célula combustível	22

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Voltamograma cíclico de eletrodo de Ru/C 20% e C Vulcan em H_2SO_4 0.5 M. Inserção: Voltamograma do Ru/C a 10 mV/s.	42
Gráfico 2 - Diagrama de difração de raio X do Ru/C 20%	43
Gráfico 3 – Voltamograma cíclico de eletrodo de Ru/C 20% a 25°C com eletrodo rotatório em solução de H_2SO_4 0.5 M, saturada com hidrogênio (a) 50 mV/s e (b) 20mV/s (inserção gráfico de i vs. $\omega^{1/2}$).	45
Gráfico 4 -Voltamograma do eletrocatalisador Pt/Ti e do substrato de Ti em meio H_2SO_4 0.5 M a 50 mV/s. Inserção: voltamograma a 20 mV/s e estimativa da área	47
Gráfico 5 – Voltamograma do eletrocatalisador Ru/Ti e do substrato de Ti em meio H_2SO_4 0.5 M a 50 mV/s	47
Gráfico 6 – Diagrama de difração de raio X, em Ru nanoesturado sobre uma placa de Titânio	48
Gráfico 7 – Voltamograma em meio H_2SO_4 0.5 M, com Ru depositado (azul) saturada com N_2 , e eletrodeposição de Ru saturada com H_2	49
Gráfico 8 – Voltametria com Ru depositado (preto) saturado com N_2 e Ru saturado com CO, em meio H_2SO_4 0.5 M	50
Gráfico 9 – Resultados do Stripping de CO em H_2SO_4 0.5 M para determinação da área ativa de Ru depositado sobre Ti	51
Gráfico 10 - Voltametria do filtro eletroquímico, com passagem de gases no eletrodo de trabalho nitrogênio e hidrogênio no eletrodo de referência. Inserção: comparação entre os comportamentos do Ru/Ti no Filtro e em solução (em vermelho)	52
Gráfico 11 - Voltametria do filtro eletroquímico, com e sem presença de monóxido de carbono em temperatura de 25°C e 60°C	53
Gráfico 12 - Diagrama de Nyquist para o FE em potencial d.c. de 22mV para temperaturas de 25°C e 60°C	54

Gráfico 13 - Voltametria do filtro eletroquímico, com H₂H₂ em temperaturas de 25^oC e 60^oC 55

Gráfico 14 - Voltametria do filtro eletroquímico, com a mistura do CO e H₂ em temperatura de 60^oC 56

Gráfico 15 - Voltametria do filtro eletroquímico, com a mistura do CO e H₂ em temperatura de 60^oC, com a suspensão na alimentação de CO 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CH ₄	Metano
Co	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COHb	Carboxihemoglobina
FE	Filtro Eletroquímico
H ₂	Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₂ PtCl ₆	ácido hexacloroplatínico
KI	iodeto de potássio
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
O ₃	Ozônio
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Pt	Platina
PSA	Pressure Swing Adsorption
Ti	Titânio
SO ₂	Dióxido de enxofre
SR	Reforma a vapor (<i>steam reforming</i>)
Ru	Rutênio
RuCl ₃	Cloreto de rutênio
WGSR	water-gas shift reaction

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVO.....	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivo Especifico.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1	Hidrogênio.....	16
3.2	Reforma a vapor.....	16
3.3	Pós-Tratamento do Gás de Síntese.....	17
3.4	Células a Combustível.....	20
3.4.1	Membrana Trocadora de Prótons.....	22
3.5	Monóxido de Carbono.....	24
3.5.1	Efeito do Monóxido de Carbono no Desempenho das Células a Combustíveis.....	25
3.6	Filtro Eletroquímico.....	26
3.7	Rutênio.....	29
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	Síntese dos eletrocatalisadores Pt/C e Ru/C.....	33
4.2	Preparo dos eletrocatalisadores eletrodepositados de Ru/Ti e Pt/Ti	34
4.2.1	Montagem dos eletrodos.....	35
4.3	Montagem do Filtro Eletroquímico.....	35
4.3.1	Operação do Filtro Eletroquímico.....	38
4.4	Ensaio Eletroquímico.....	39
4.4.1	Ensaio eletroquímico de oxidação de H ₂ e CO.....	40

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	Eletrocatalisador de Ru/C.....	46
5.2	Eletrocatalisadores Eletrodepositados de Ru/Ti e Pt/Ti.....	46
5.3	Caracterização do Filtro Eletroquímico.....	52
6	CONCLUSÃO.....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

O uso de petróleo é de extrema importância social e econômica, pelos vários produtos e subprodutos. Porém, o petróleo é de fonte não renovável e seu uso exacerbado tem contribuído para a instabilidade econômica de países que dependem exclusivamente deste recurso, além do desequilíbrio ambiental quando não gerenciado corretamente (SPINACÉ et al., 2004).

O uso de fontes alternativas está sendo amplamente estudados para redução da utilização de combustíveis fósseis, em geral no setor de geração de energia estacionário e automotivo. Uma das tecnologias em intenso desenvolvimento é células a combustível que podem produzir energia elétrica de forma limpa. Estas células são baseadas na eletrooxidação do hidrogênio (H_2), combustível mais utilizado, e o emprego de um agente oxidante.

As células a combustível do tipo PEMFC (acrônimo de “Proton Exchange Membrane Fuel Cell”), apresentam maior rendimento no funcionamento em termos de eficiência e tempo de vida das células, uma das características mais importantes deste tipo de célula é a sua baixa temperatura de operação, devido ao estabelecimento da membrana de Náfion®. (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000)

O hidrogênio é muito utilizado como combustível, podendo ser de origem renovável quando obtido de materiais provenientes de processo agroindustriais entre outros (CORRÊA; CRISÓSTOMO, 2016). Este combustível é frequentemente obtido através de reforma catalítica de álcoois e hidrocarbonetos, o que diminui seus custos comparativamente ao hidrogênio proveniente da eletrólise. Entretanto, este gás de reforma contém contaminantes que são prejudiciais à PEMFC como o monóxido de carbono (CO), que envenena os eletrocatalisadores utilizados nessas células, podendo reduzir a eficiência da célula a combustível em até 80% (SPINACÉ et al., 2004).

Sistemas de reforma catalítica, dos quais o mais utilizado é a reforma a vapor (“Steam reforming SR”) incorporam processos para a remoção de CO. Esses processos envolvem tipicamente duas etapas: a primeira etapa de pós-tratamento, logo após as reações de reforma, consiste na passagem dos gases de reforma por um reator de deslocamento água-gás (WGS - water-gas shift) que consiste na reação entre CO e água para formar gás carbônico (CO_2) e H_2 . Este processo

simultaneamente elimina o CO e enriquece o gás da reforma em H₂. A segunda etapa consiste na remoção do CO residual por oxidação a CO₂ ou por sequestro via adsorção processos estes que apresentam altas perdas de hidrogênio, em particular o de adsorção seletiva (LAKSHMANAN; HUANG; WEIDNER, 2002).

Atualmente, uma das alternativas estudadas para minimizar as etapas de purificação é o desenvolvimento de eletrocatalisadores com tolerância à maiores teores de CO no hidrogênio pela utilização de um segundo metal em conjunto com a Pt disperso sobre o carbono. Dentre os metais investigados, o rutênio Ru tem papel de destaque nessa abordagem pela maior tolerância a CO observada em PEMFC que utilizam ligas de Pt-Ru como eletrocatalisadores (GARCIA et al., 2008).

O presente trabalho envolve o desenvolvimento e estudo de viabilidade de um filtro eletroquímico para substituir as etapas de pós tratamento do gás de reforma para eliminação de CO. A operação do filtro eletroquímico é baseada nos processos de adsorção e eletrooxidação do CO, utilizando um eletrocatalisador metálico nanoestruturado. Segundo Balasubramanian e Weidner (2015), a utilização de um filtro eletroquímico promove a redução dos níveis de CO através da oxidação eletroquímica (BALASUBRAMANIAN; WEIDNER, 2015). Estes autores utilizaram platina como eletrocatalisador no filtro eletroquímico avaliado por eles e concluíram que as perdas por eletrooxidação conjunta de hidrogênio ainda eram grandes pois a platina não possui seletividade na oxidação preferencial de CO suficiente para tornar o filtro economicamente viável. Resultados da eletrooxidação de CO e H₂ (MARINKOVIC et al, 2006) sobre rutênio metálico indicam que a oxidação de H₂ é bastante suprimida na região de alto potencial onde ocorre a oxidação de CO, o que o tornaria um material mais atrativo como eletrocatalisador para a aplicação em um filtro eletroquímico para remoção de CO no gás de reforma. Nessa linha, o Ru nanoestruturado sobre substratos de carbono e titânio foi avaliado como eletrocatalisador no filtro eletroquímico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo, a construção e análise de um filtro eletroquímico, utilizando nanopartículas de Ru para remoção de monóxido de carbono (CO) do hidrogênio obtido do processo de reforma.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar os eletrocatalisadores de nanopartículas de Ru dispersas em carbono de alta área superficial – Ru/C – e de Pt dispersa – Pt/C. Eletrodepositar nanopartículas de Ru e Pt sobre Titânio
- 2) Investigar as regiões de potencial onde ocorrem as eletrooxidações de hidrogênio e de CO em eletrodo de Rutênio nanoestruturado, e comparativamente com potenciais na presença de um eletrodo de Platina.
- 3) Investigar as regiões de potencial onde ocorrem as eletrooxidações de hidrogênio e de CO nos eletrocatalisadores de Ru.
- 4) Construir um filtro eletroquímico.
- 5) Verificar o desempenho do filtro eletroquímico na remoção seletiva de CO em misturas de CO e H_2 .

3 REFERENCIAL TEÓRICO

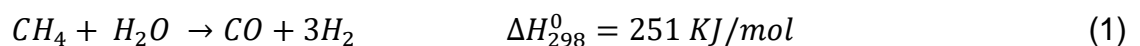
3.1 Hidrogênio

O hidrogênio é um gás inodoro, inflamável e insípido além de possuir características diferentes de outros combustíveis como baixa densidade, possui grande capacidade específica (por massa) de armazenamento de energia e sua combustão produz água com produto final (PEIXOTO, 1995), estas particularidades fizeram com que fosse utilizado pela *National Aeronautics and Space Administration* – NASA em seus projetos espaciais para propulsão de foguetes (ARAÚJO, 2008).

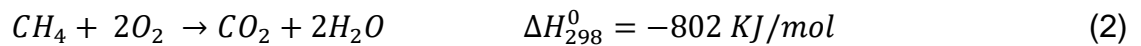
A principal vantagem do uso do hidrogênio em lugar de outros combustíveis é que esse permite obter elevadas densidades de corrente em células a combustível, é uma energia que pode ser obtida de fonte renovável e não gera poluentes. O hidrogênio pode ser obtido de diversas formas como por eletrólise da água, pela reforma de hidrocarbonetos, sendo esta a forma mais usual devido ao baixo custo, e através de processos fermentativos por bactérias anaeróbicas que vem ganhando destaque mais recentemente (LOPES; GONZALEZ, 2008), embora a fermentação produz alguns subprodutos indesejáveis como H_2S , NO_2 e SO_2 . A produção biológica de hidrogênio também pode ser realizada a partir de águas residuais (esgoto doméstico ou industrial), mas atualmente existem poucos estudos dessas aplicações em células a combustível (LOPES; GONZALEZ, 2008).

3.2 Reforma a vapor

A reforma a vapor de moléculas orgânicas pequenas (álcoois e hidrocarbonetos) para produção do hidrogênio (“Steam reforming SR”) consiste na passagem de uma mistura estequiométrica do composto de partida e vapor d’água por um reator com catalisador apropriado, normalmente a base de níquel (Ni), operando em temperaturas acima de 400°C. Este processo proporciona a conversão catalítica da mistura combustível/vapor d’água produzindo o gás de síntese composto de H_2 como produto primário e CO como secundário de acordo com a Equação 1 (DANTAS, 2011; GHENCIU, 2002) para o caso da reforma a vapor do metano:



A reação (1) é endotérmica, estando incluso a energia de vaporização da água. A demanda de energia para sua ocorrência normalmente é suprida pela combustão do próprio composto de partida, no caso do metano:



Quando a combustão ocorre externamente ao reator de reforma, o processo é denominado alotérmico. Alguns reatores operam com a adição de oxigênio na mistura de entrada do reator de reforma para que a reação (2) ocorra internamente e simultaneamente à reação (1), num processo denominado de reforma autotérmica (ATR).

Segundo Silva et al (2009) a reforma a vapor do metano é a mais utilizada usualmente, pois o metano é um hidrocarboneto de cadeia simples (SILVA et al, 2009). A utilização da reforma a vapor do metano para obtenção de hidrogênio apresenta várias vantagens sendo a principais o alto rendimento da produção e possui baixo risco de inflamabilidade (SILVA et al, 2009). A reforma a vapor de álcoois, em particular o metanol e o etanol, é também objeto de intenso estudo. O metanol por permitir o processo de reforma em mais baixas temperaturas, e o etanol por ser facilmente obtido por processos fermentativos (bioetanol), com grande apelo ambiental, particularmente no Brasil, que já conta com ampla capacidade de produção instalada em plantas sucro-alcooleiras.

3.3 Pós-Tratamento do Gás de Síntese

A produção de hidrogênio via reforma requer processamento posterior do gás de síntese para enriquecimento do teor de hidrogênio. Além disso, quando a aplicação final é a utilização do hidrogênio em células a combustíveis, ainda mais etapas de pós-processamento são necessárias para a remoção de CO residual.

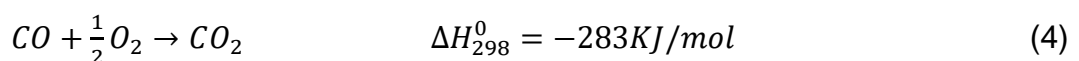
A primeira etapa de tratamento do gás de síntese oriundo do reator de reforma para produção de H_2 constitui na passagem por um reator de deslocamento água-gás – *Water gas shift WGS*”, no qual a reação de WGS ocorre (SILVA et al, 2009):



O reator de WGS utiliza um sistema a base de Cu-Zn-Al (GHENCIU,2002) como catalisador. De acordo com Ghenciu (2002) a saída de CO do reator pode atingir de 0,3 a 1% em um sistema com uma entrada de 3 a 5 % (GHENCIU,2002). A reação (3) remove parte do CO ao mesmo tempo que enriquece a mistura gasosa em H₂. Esta reação é exotérmica, de forma que é termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas, ao passo que sua ocorrência em altas temperaturas apresenta vantagens do ponto de vista cinético. Assim, alguns sistemas de reforma utilizam dois reatores de WGS, o primeiro operando em altas temperaturas e o segundo em baixas temperaturas, como o sistema de reforma que será discutido em seção posterior.

Tipicamente, o primeiro reator de WGS tem temperatura de operação entre 300 a 500°C e o segundo reator tem temperatura de operação de 180 a 300°C. Conforme Myers et al (2002), há também a possibilidade de se utilizar um único reator de WGS operando em temperaturas maiores na entrada do sistema e diminuído a temperatura gradualmente até a saída.

Os estágios subsequentes de pós-tratamento consistem na remoção de CO, e podem ser constituídos por processos baseados na oxidação catalítica do CO a CO₂ ou na adsorção de CO ao passar a mistura gasosa por peneiras moleculares (zeólitas). O processo oxidativo de remoção de CO, segundo a equação (4):

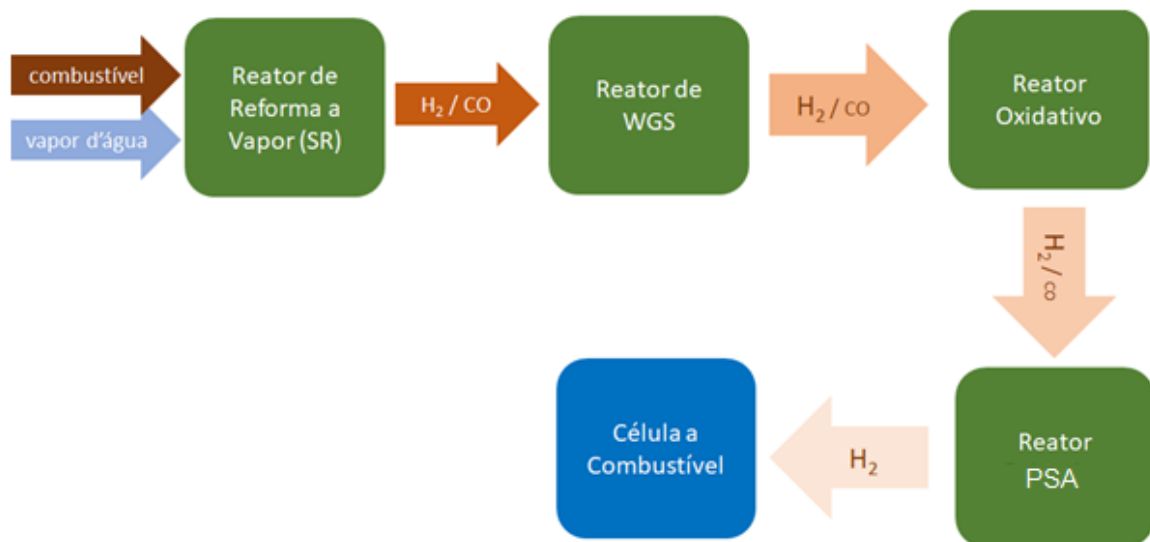


ocorre em baixas temperaturas de forma que exigem a utilização de metais nobres como catalisadores. A eficiência desta etapa depende da atividade do catalisador para oxidação de CO e também de sua seletividade frente ao CO para evitar oxidação paralela do H₂.

Para atingir o teor de CO no hidrogênio produzido por reforma que seja tolerável por uma célula a combustível, o gás deve passar por um processo de remoção de CO por adsorção, por meio de um sistema denominado PSA (*Pressure Swing Adsorption*), que consiste na adsorção preferencial do monóxido de carbono, através de um leito adsorvente de zeólitas, que age como um filtro seletivo que reterá as moléculas de CO contidas no gás. De acordo com Myers et al (2002) o processo PSA possui dois princípios o primeiro tem-se a adsorção do gás a superfície, o segundo é seletividade por tamanho, que constitui em poros de tamanho determinado permite a passagem determinadas moléculas (MYERS et al, 2002).

A desvantagem de utilizar este sistema é que há um consumo de hidrogênio de aproximadamente 1,0%, deste modo tem-se uma perda significativa de hidrogênio. Após PSA o combustível segue para célula a combustível. Como vantagem, o PSA elimina o CO, e os demais componentes do gás de shift, de modo a obter um gás ultrapuro em hidrogênio (MYERS et al, 2002). A Figura 1 apresenta todo o sistema de produção de hidrogênio por reforma até a aplicação final em células a combustíveis conforme descrito acima.

Figura 1: Sistema de produção de hidrogênio por reforma para uma célula a combustível.



Fonte – Autoria própria, 2019.

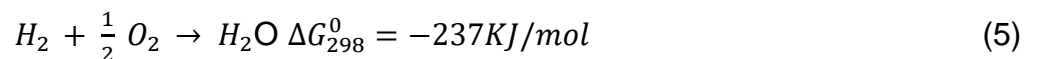
MARIN NETO et al ,2004 fizeram o balanço de massa para produção de hidrogênio via reforma do etanol de um sistema desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio (LH2) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A partir desse balanço de massa, é possível avaliar a proporção molar entre H₂ e CO na entrada e saída de cada unidade do sistema. Essa análise mostra que na saída do reformador tem-se 216,566 mol/h de hidrogênio e 83,700 mol/h de CO, o que resulta em uma mistura H₂ e CO com proporção molar 28 % CO (e 72 % H₂). Esta mistura entra no reator de WGS de alta temperatura com estas mesmas concentrações e saindo com 270,410 mol/h de H₂ e 28,851 mol/h de monóxido de carbono, uma mistura H₂ e CO com proporção molar 10 % CO (e 90 % H₂), que ao passar por um segundo reator de

shift de baixa temperatura, resulta na saída uma vazão de 2,926, 297,340 mol/h, respectivamente, ou seja 1% CO (99% H₂). No sistema de reforma investigado por Neto et al (2004), esta mistura com 1% de CO passa por um reator oxidativo cujo balanço de massa na saída mostrou vazão de 0,458 de CO e 291,09 mol/h de H₂, ou seja 0.16% de CO. Estes valores de proporção entre CO/H₂ servem de referência para as condições de operação do filtro eletroquímico proposto neste trabalho e como meta de eficiência.

3.3 Células a combustível

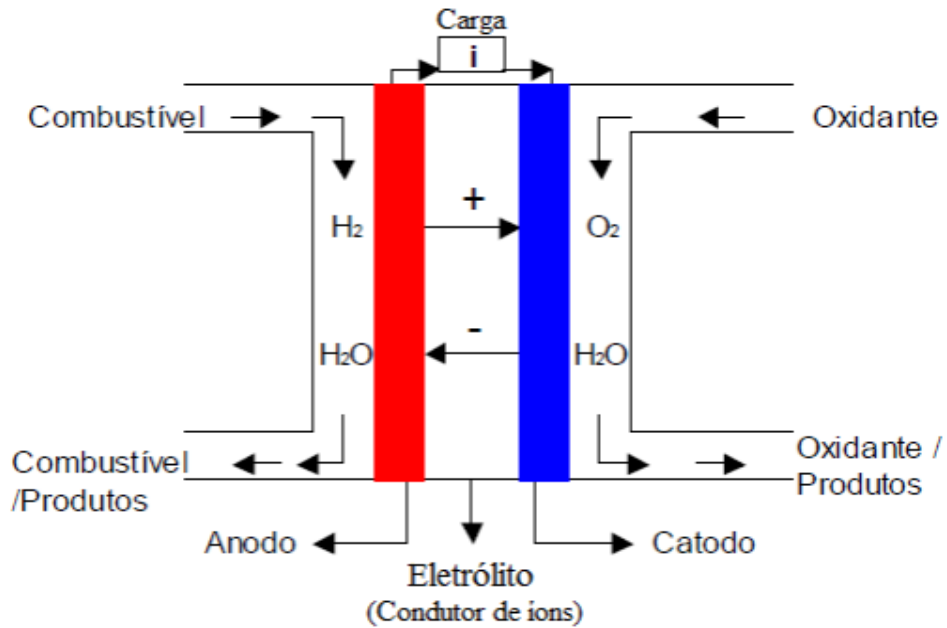
As células a combustível (FC - *fuel cells*) são sistemas eletroquímicos, que transformam energia potencial química em energia elétrica. Segundo Ticianelli (2012, p. 167) “As células a combustível são conversores de energia química em energia elétrica”.

Basicamente as células combustíveis consistem em um eletrólito transportador de íons e dois eletrodos, um ânodo negativo e o cátodo positivo, dispostos em camadas sobrepostas, sendo os eletrólitos posicionado entre os eletrodos (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989). Através da oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio tem como produto desta reação a água, assim temos a equação global da célula, conforme a Equação 5.



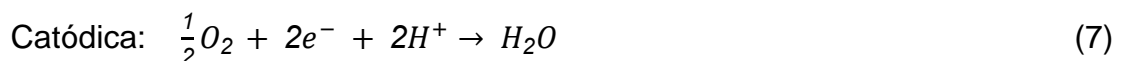
A representação esquemática de uma célula a combustível é mostrada na Figura 2, O hidrogênio é transportado para o ânodo onde sofre oxidação e os prótons produzidos nesse processo são conduzidos para o cátodo através do eletrólito. No cátodo, o oxigênio é reduzido à água. A circulação dos elétrons entre o ânodo e o cátodo é utilizada para realização de trabalho (SANTOS, 2011).

Figura 2: Esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.



Fonte – Santos, 2011.

As reações redox que são realizadas na superfície dos eletrodos que acontecem no interior da célula são apresentadas nas Equações 2 e 3 (PERLES, 2008).



As células a combustível são classificadas de acordo com os tipos de eletrólitos, os quais determinam os limites de temperatura de operação da célula a combustível: células alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC), de óxido sólido (SOFC) e membrana trocadora de prótons (PEMFC) (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000). As características de cada uma estão apresentadas no Quadro 1. Atualmente, as PEMFCs - *próton exchange membrane fuel cell*- se destacam por produzirem altas densidades de potência em baixas temperaturas de operação.

Quadro 1: Tipos de célula combustível

Tipo de célula			Descrição e Aplicações		
Célula a Combustível	Denominação em inglês	Siglas em inglês	Eletrólito	Temp. (°C)	Aplicações Potenciais
Alcalina	<i>Alkaline</i>	<i>AFC</i>	Alcalino	50-200	Transporte, Espaço
Eletrólito Polimérico	<i>Polymer Electrolyte</i>	<i>PEFC</i>	Polímero	50-80	Transporte, Geração Distribuída
Metanol Direto	<i>Direct Methanol</i>	<i>DMFC</i>	Polímero (metanol direto)	60-130	Transporte, Geração Distribuída
Ácido Fosfórico	<i>Phosphoric Acid</i>	<i>PAFC</i>	Ácido Fosfórico	190-210	Cogeração, Geração Distribuída
Carbonato Fundido	<i>Molten Carbonate</i>	<i>MCFC</i>	Carbonato Fundido	630-650	Cogeração, Geração Distribuída ou Centralizada
Óxido Sólido	<i>Solid Oxide</i>	<i>SOFC</i>	Óxido Sólido	700-1000	Cogeração, Geração Distribuída ou Centralizada

Fonte – Chum, 2002.

3.4.1 Membrana Trocadora de Prótons

As PEMFC são constituídas de uma fina membrana transportadora de prótons que conduzem somente prótons do ânodo para cátodo. Segundo Wendt, Götz e Linardi (2000) o eletrólito é composto por ionômero perfluorados (Náfion®), que caracteriza por ser uma estrutura altamente estável e com boa condutividade iônica, a sua faixa de temperatura das PEMFC é entorno de 100°C.

Nestas células a combustível os eletrodos consistem de camadas catalíticas compostas por um metal nobre que agem como eletrocatalisadores, que elevam a rapidez com que as reações que acontecem no interior da célula. O metal mais utilizado conforme a literatura estudada é a platina (SPINACÉ et al., 2004). As nanopartículas de platina são dispersas sobre carbono de alta área superficial (Pt/C), que é prensada sobre uma membrana trocadora de prótons (Náfion®), como representado na Figura 3.

Segundo Perles, a condutividade protônica através da membrana de Náfion® se apresenta como uma das características mais importantes para uma boa performance das PEMFC. A condução dos prótons ocorre através de uma superfície com clusters que são poros com dimensões nonométricas, sobre eles apresentam aproximadamente 26 grupos sulfônicos $-SO_3$ que tem como função neutralizar os prótons, agindo como um contra-íons (PERLES et al., 2008).

Normalmente adiciona-se o ionômero de Náfion® também disperso na camada catalítica para aumentar o contato entre as nanopartículas de platina com a membrana. O conjunto (MEA) possibilita a dispersão dos gases reagentes, formando assim eletrocatalisador (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000). Os aspectos estruturais e a composição da camada catalítica são de fundamental importância na promoção das reações eletroquímicas (TICIANELLI, 2012).

3.5 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e insípido, podendo ser obtido por processos naturais como erupções vulcânicas e queimadas, outro processo de obtenção de CO muito utilizado nas industriais, refino de petróleo e por automóveis.

No Brasil existem estudos desenvolvidos pela CETESB que apresentam os principais poluentes primários emitidos por automóveis no estado de São Paulo, dentre estes poluentes tais como monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e dióxido de enxofre (SO_2) (SÃO PAULO, 2014), a exposição a poluentes como monóxido de carbono emitidos por veículos como ônibus e carros em mega cidades, demonstram segundo Odekanle et al. (2017) que maiores concentrações estão presentes no interior dos automóveis em deslocamentos matutino (ODEKANLE et al., 2017).

O CO é extremamente prejudicial à saúde humana em elevadas concentrações, pois o mesmo ao chegar a corrente sanguínea liga-se fortemente com o ferro presente no grupo heme da hemoglobina formando a carboxihemoglobina – COHb, impossibilitando o transporte de oxigênio no sangue (PERES, 2005).

Segundo Peres (2005) em locais em que há grandes emissões antropogênicas e centros urbanos a concentração média encontrada é abaixo de 20 mgm^{-3} (10,31 ppm) em um período de oito horas (PERES, 2005). Segundo a Resolução nº491 de novembro de 2018 que estabelece os padrões de qualidade do ar, o valor máximo permitido é 9 ppm em um período de 8 horas, portanto a qualidade do ar pode ser

considerada boa N1 entre valores de 0 a 9 ppm, deste modos os grandes centros urbanos apresentam um índice um pouco acima do que é permitido por lei, conforme Peres (2005) (CONAMA, 2018; PERES 2005)

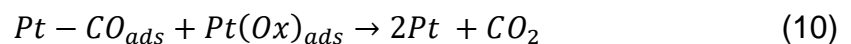
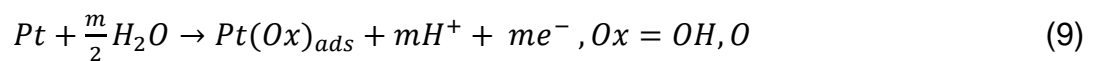
3.5.1 Efeito do Monóxido de Carbono no Desempenho das Células a Combustíveis

O hidrogênio obtido através da eletrólise da água, é livre de impurezas, e mais indicado para utilização como combustível (GONZALEZ, 2000). Entretanto, o hidrogênio obtido da eletrólise tem custo proibitivo para viabilidade econômica das FCs. O hidrogênio obtido da reforma de hidrocarbonetos e álcoois é mais barato porém, conforme exposto anteriormente, contém diversos subprodutos como vapor d'água, CO_2 e CO (WENDT; LINARDI; ARICÓ, 2002). As concentrações de monóxido de carbono no gás de reforma são tipicamente maiores que 10 mol/m^3 (LAKSHMANAN; HUANG; WEIDNER, 2002).

A presença de monóxido de carbono na célula PEMFC é extremamente danosa ao seu desempenho, mesmo em concentrações muito baixas, pois o CO liga se fortemente e cumulativamente aos sítios ativos da platina, principal catalisador utilizado nas PEMFCs, reduzindo assim a superfície de Pt disponível para a oxidação do H_2 até o bloqueio completo:



A remoção do CO adsorvido só ocorre de forma oxidativa, que depende da formação de espécies oxigenadas na superfície da platina, através de:



O processo da equação (9) só ocorre na platina em potenciais muito elevados, próximos ao potencial do cátodo, o que compromete drasticamente o desempenho da célula a combustível.

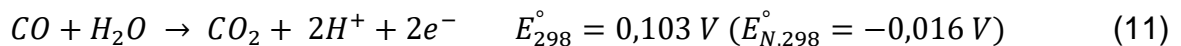
Para minimizar este problema, utiliza-se eletrocatalisadores tolerantes à presença de CO que são essencialmente ligas de platina com um segundo metal menos nobre (Pd, Ru, Mo entre outros) dispersas em carbono. O mecanismo que explica a atuação do segundo metal é o mecanismo bifuncional. Por este mecanismo,

este metal menos nobre consegue formar espécies oxigenadas em mais baixos potenciais, que podem reagir com o CO adsorvido sobre a platina em sítios adjacentes a CO_2 (TICIANELLI, 2005; GARCIA et al, 2008). Ainda assim, os eletrocatalisadores tolerantes a CO exigem concentrações de CO abaixo de 10 ppm para que a PEMFC apresente desempenho comparável ao das células utilizando hidrogênio puro.

3.6 Filtro eletroquímico

O filtro eletroquímico (FE) tem por finalidade reduzir as concentrações de CO no hidrogênio de reforma até teores toleráveis para a da célula a combustível, e diminuição nas perdas de H_2 nesse processo, comparativamente aos métodos da catálise heterogênea – reatores de WGS e oxidativo (LAKSHMANAN; HUANG; WEIDNER, 2002).

O princípio básico de um filtro eletroquímico consiste no mesmo sistema básico que uma célula a combustível, no qual o ânodo é alimentado com a mistura H_2/CO a ser tratada, onde ocorre a eletrooxidação do CO:

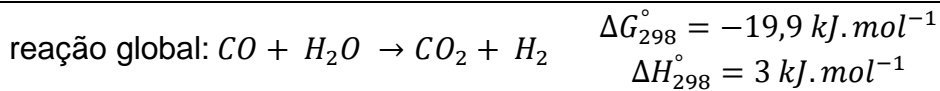
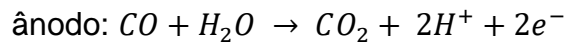


Os potenciais padrão foram calculados (considerando a água no estado líquido) por:

$$E_{298}^\circ = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{nF} \quad \text{e} \quad E_{N,298}^\circ = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{nF}$$

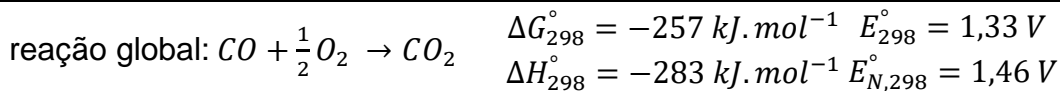
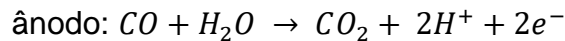
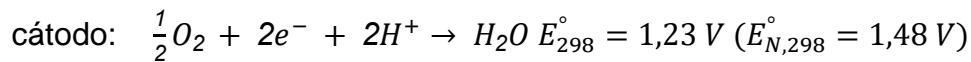
O potencial padrão indica que, relativo ao hidrogênio (0 V), esta reação deveria ocorrer de forma espontânea, embora de forma endotérmica. De fato, para que tal reação eletroquímica ocorra sem suprimento externo de calor, com toda energia fornecida eletricamente, o potencial deve ser forçado acima do potencial termoneutro, que sendo negativo implica aplicação de energia elétrica acima de 16 mV. Este requisito termodinâmico de potencial não é limitante dado seu baixo valor, porém, como exposto anteriormente, sobre eletrodos de platina, o sobrepotencial necessário para formação de espécies oxigenadas é no mínimo de 0,7 V (escala de hidrogênio), que representa um grande requisito por parte da cinética da reação (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Dependendo de como o cátodo é operado, o FE pode funcionar tanto como um reator de WGS ou como um sistema de remoção oxidativa. Quando o cátodo não é suprido com nenhum gás reagente, o processo catódico que toma lugar é a redução dos prótons da membra para forma H_2 (Eq. 12):



Pela reação global, nesse caso o filtro opera como um reator de WGS. Os valores das propriedades termodinâmicas são diferentes da Eq. (3) pois nesse caso foram utilizados os dados termodinâmicos da água no estado líquido.

Por outro lado, se cátodo for suprido com oxigênio (ou ar), o processo catódico é a redução de oxigênio da Eq. 7:

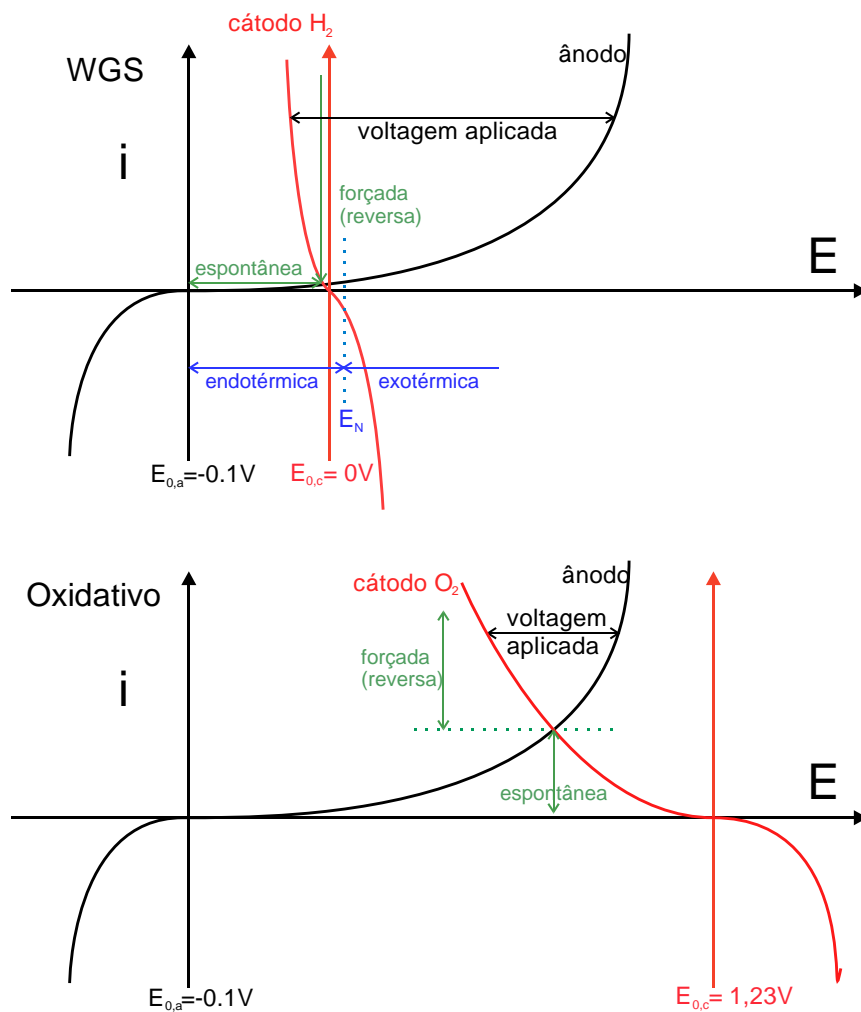


Pela reação global, nesse caso o filtro opera como um reator oxidativo. Novamente, a célula funcionaria de maneira espontânea do ponto de vista termodinâmico, podendo gerar inclusive energia. Entretanto, os altos sobrepotenciais tanto do ânodo como também do cátodo com esta reação exigem que a célula do FE deva funcionar com suprimento de energia em modo de polaridade reversa para que a reação ocorra com alta velocidade de remoção de CO (BALASUBRAMANIAN; WEIDNER, 2015).

Como a reação do ânodo é sempre a mesma, poder-se-ia pensar que, já que ambas formas implicam possivelmente na operação forçada da célula, a operação em modo WGS seria mais vantajosa, pois há produção adicional de H_2 . No entanto, no modo de operação como filtro oxidativo, a reação do cátodo tem potencial de 1,23 V acima do modo WGS. Isto sugere que, proporcionalmente, a energia requerida no modo de filtro oxidativo seja menor, e, portanto, o processo seria superior

economicamente. A Figura 5 mostra um diagrama esquemático do comportamento potencial – corrente para os dois modos de operação, onde as regiões de operação espontânea e reversa são esperadas. Esta figura ilustra as diferenças de energia requeridas nos dois modos de operação do FE. A escolha do modo de operação mais adequado em termos de eficiência e custo requer uma análise sistemática do sistema operando nos dois modos (BALASUBRAMANIAN; WEIDNER, 2015).

Figura 5: Diagrama esquemático potencial-corrente para os dois modos de operação do FE.

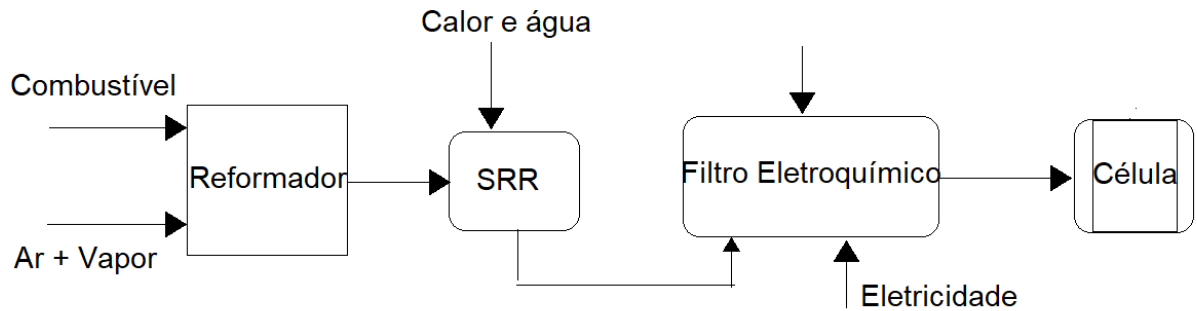


Fonte: autoria própria, 2019.

O sistema de reforma catalítica contendo o filtro proposto no presente trabalho será apresentado conforme o sistema da Figura 6. O filtro desempenhara o papel de retenção do monóxido de carbono. De acordo com BALASUBRAMANIAN e WEIDNER (2015) a utilização do filtro diminui as perdas de energia na entrada e saída

que são ocasionadas no decorrer do processo em substituição ao sistema PSA (BALASUBRAMANIAN; WEIDNER, 2015).

Figura 6: Sistema de processamento de uma célula a combustível, utilizando filtro eletroquímico.

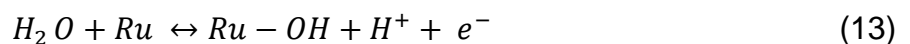


Fonte – Adaptado de Lakshmanan; Huang; Weidner, 2002.

3.7 Rutênio

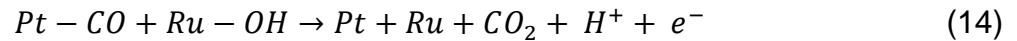
O metal utilizado como eletrocatalisador do ânodo no presente trabalho trata-se do Rutênio (Ru) que segundo a literatura apresenta um grande desempenho comparado a outros metais, além de ser resistente a corrosão e apresentarem propriedades catalíticas distintas de outros metais. O rutênio é pouco abundante na natureza, assim tornam as tecnologias em que dependem dele um pouco cara (GARCIA et al, 2008). Este elemento é encontrado agregado com outros metais do grupo da platina que consiste em Pt, Pd, Ir, Os e Rh. (SILVA; GUERRA, apud GREENWOOD, 2012)

O rutênio é capaz de formar espécies oxigenadas (metal-OH) que apresentem potenciais inferiores a platina pura, a reação que acontece entre a água e rutênio, está apresentada na Equação 13.



Conforme Marinkovic, Vukmirovic e Adzic (2006) o mecanismo de funcionamento do Ru quando está em conjunto com a platina funciona através de um mecanismo bifuncional em que o rutênio irá fornecer espécies oxigenadas ou óxidos hidratados, com menores potenciais do que a platina, deste modo a oxidação do

contaminante ocorre mais rapidamente (MARINKOVIC; VUKMIROVIC; ADZIC, 2006), na Equação 14 apresenta a reação de ativação da platina com o rutênio. Assim a presença de um segundo metal na célula atua diretamente na oxidação do contaminante, enquanto o hidrogênio absorve as nanopartículas de platina.



As nanopartículas metálicas são catalisadores ativos em várias reações, este fato se deve a suas estruturas cristalinas que apresentam faces bem definidas. Quando temos tamanhos diferentes de partículas, os metais poderão reagir totalmente diferentes uns dos outros, isso ocorre devido a diferentes faces e das dificuldades encontradas pelas espécies adsorvidas de moverem entre as faces das partículas. Outro fato importante é que quanto menor as partículas metálicas, mais estável a sua estrutura, deste modo o uso de nanopartículas metálicas vem ganhando força no estudo de metais (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Segundo Ferreira e Rangel (2009) a forma estrutural mais estável de uma partícula metálica é um icosaedro. O Ru diferentemente de outros metais apresenta a predominância em estruturas hexagonal de empacotamento compacto com faces (0001) e (10 $\bar{1}$ 0), o último apresenta um arranjo trigonal de átomos, perdendo o padrão de linear, conforme Ferreira e Rangel (2009) quanto menor número de faces as partículas, tem-se maior adsorção das moléculas proporcionando um catalisador com maior potencial ativo.

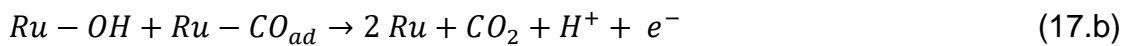
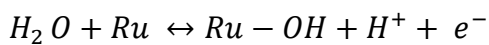
As reações que acontecem na oxidação do hidrogênio sobre Ru são compostas da reação de Tafel que consiste adsorção dissociativa de hidrogênio, e da reação de Volmer, na qual o hidrogênio atômico adsorvido é oxidado a H⁺ numa etapa de transferência de carga, conforme as equações (15) e (16) (MARINKOVIC; VUKMIROVIC; ADZIC, 2006).



Na reação de Tafel, a disponibilidade de sítios de adsorção é fundamental para ocorrência da oxidação do H₂. A oxidação da superfície do rutênio em baixos sobrepotenciais através da Equação (13) bloqueia a superfície pela formação do

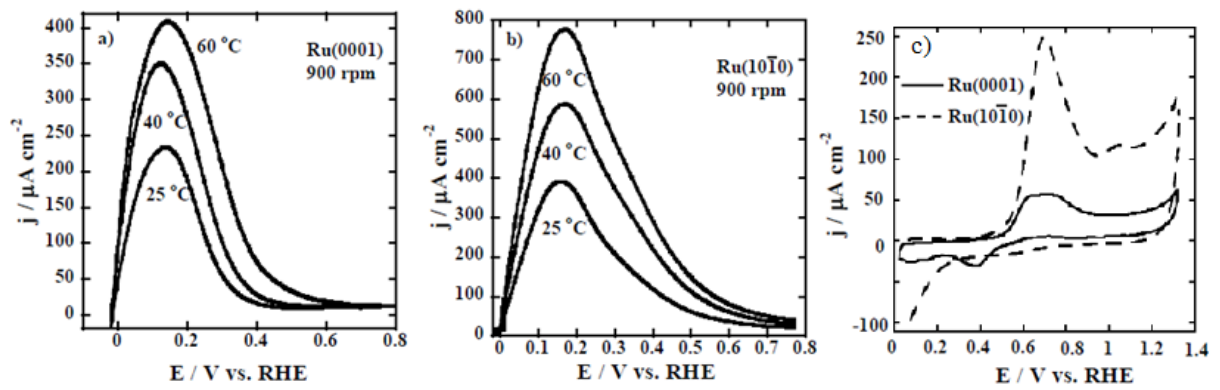
(hidro)óxido, inibindo a adsorção do H_2 e assim sua oxidação. Isso pode ser claramente observado nas Figuras 7.a e 7.b, que mostra a corrente de oxidação de H_2 em função do potencial sobre as faces (0001) e $(10\bar{1}0)$ do rutênio monocristalino. (MARINKOVIC; VUKMIROVIC; ADZIC, 2006). A figura mostra que a partir de 0,1 V, a formação de óxido toma lugar resultando na inibição da oxidação de H_2 . Este processo fica completamente inibido acima do potencial de 0,6 V para o Ru (0001) e 0,8 V para o Ru $(10\bar{1}0)$, mesmo na temperatura de 60°C. Nas temperaturas inferiores, a inibição ocorre também para menores potenciais (MARINKOVIC; VUKMIROVIC; ADZIC, 2006).

O CO, por outro lado, se adsorve mais fortemente sobre o Ru, de forma que os óxidos superficiais não conseguem competir com o CO pelos sítios de adsorção em baixos potenciais. Em potenciais mais elevados, os óxidos são formados mais fortemente (eq. 13), mas nesse caso são necessários para a oxidação do CO segundo as equações (17a e 17b):



Nesse caso, a necessidade da co-adsorção de CO e (hidro)óxido faz com que a oxidação de CO ocorra efetivamente para potenciais acima de 0,6 V, como mostra a Figura 7.c. Dessa forma, a oxidação do CO sobre o Ru monocristalino pode ser conduzida de forma seletiva em altos potenciais onde a oxidação de H_2 é fortemente inibida. Isso indica que o Ru é um eletrocatalisador promissor para a aplicação no filtro eletroquímico para remoção de CO do gás de reforma.

Figura 7: (a) e (b): Oxidação do hidrogênio, para face (0001) e (1010), respectivamente, e (c) curva polarização de adsorção de CO em Ru para as mesmas faces.



Fonte – Marinkovic; Vukmirovic; Adzic, 2006.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A confecção e funcionamento do Filtro eletroquímico foi desenvolvida com intuito de reduzir a quantidade de monóxido de carbono presente em um gás de reforma. O comportamento do filtro foi caracterizado pela técnica de voltametria cíclica, onde foi possível observar os potenciais onde ocorrem a eletrooxidação do monóxido de carbono e do hidrogênio.

O desenvolvimento do presente trabalho foi realizado no Laboratório de Eletroquímica e no Laboratório de Tecnologia de Conversão de Energias da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

4.1 Síntese dos eletrocatalisadores Pt/C e Ru/C

Para o presente estudo utilizou-se nanopartículas de platina e Pt/C 20% em massa e carbono (Vulcan XC72) como eletrocatalisador no cátodo do FE. A síntese da Pt/C foi preparada a partir do método de redução via ácido fórmico desenvolvida pelo grupo de eletroquímica do instituto de química de São Carlos (USP), este método busca elevar as atividades catalíticas (SPINACÉ et al., 2004).

Inicialmente adiciona-se o pó de carbono a uma solução de ácido fórmico que será aquecida a 80°C, esta mistura será inserida lentamente em uma solução de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). Em seguida a solução foi filtrada, e o catalisador Pt/C colocado para secagem em estufa por 24 horas a 80°C.

O catalisador de Ru/C 20% foi preparado a partir de uma solução aquosa de $RuCl_3$, pelo método de redução com boro hidreto de sódio, que consiste na adição do pó de carbono (Vulcan XC72) a uma solução de $RuCl_3$ e deixada em ultrassom por 10 minutos. Após este período adicionou-se 25ml de solução de $NaBH_4$ e a mistura foi deixada em agitação por 30 minutos. A solução foi filtrada e seca em estufa a 70°C por 24 horas.

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por difração de raios-X utilizando um difratômetro DRX modelo D2 PHASER/ BRUKER de filtro de níquel e ânodo de cobre, utilizando a radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) no Laboratório Multiusuário da UTFPR campus Londrina. A análise dos difratogramas permitiu determinar o tamanho médio das nanopartículas de Ru pela equação de Debye-Scherrer (Chulho et al, 2016).

4.2 Preparo dos eletrocatalisadores eletrodepositados de Ru/Ti e Pt/Ti

Foram utilizados também catalisadores com nanopartículas de Pt e Ru. O método utilizado para depositar os metais foi através da eletrodeposição potencioestática, que consiste na formação de monocamadas de átomos adsorvidos em uma superfície (SANTOS et al, 2001). O substrato escolhido para deposição foi uma placa de Titânio poroso de 1 mm de espessura.

Inicialmente as placas de Titânio foram cortadas nas medias de 1,2 por 4,5 cm, em seguida as mesmas passaram por um processo de limpeza que consistiu em:

- Lavar abundantemente em água de osmose reversa;
- Imersão em Potássio alcoólica KOH/álcool;
- Enxágue em água de osmose;
- Imersão em solução sulfonítrica;
- Enxágue em água ultrapura;

Os metais foram depositados em uma célula eletroquímica com contra eletrodo de platina e como eletrodo de referência Ag/AgCl. Após a limpeza das Placas de Ti, foi realizado a eletrodeposição de platina em uma das placas, através de uma solução de 0,5 mg/ml H_2PtCl_6 (ácidohexacloroplátílico), permanecendo em deposição por um período de 150 segundos em potencial de -400 mV, o mesmo procedimento foi realizado para o Ru, mas através de uma solução de 5,3 mM de $RuCl_3$, permanecendo em deposição por 180 segundos em potencial de -500 mV.

4.2.1 Montagem dos eletrodos

O condicionamento da membrana de Náfion® 117 foi realizado conforme descrito a seguir:

- Adicionou-se 5 ml uma solução com H_2O_2 (3%) em 100ml de água ultrapura, onde permaneceu em ebulição branda por 1 hora;
- Após este período foi enxaguado 5 vezes com água de milli-Q;
- Permaneceu por mais 2 horas em ebulição branda em água ultrapura;
- Imersão uma solução de H_2SO_4 0,5 M (2,7ml H_2SO_4 para 100 ml de milliQ);
- Enxague 3 vezes e armazenagem em água ultrapura.

Em seguida a membrana foi sobreposta a placa de Titânio platinizado onde posteriormente foi submetida há um sistema de prensa quente (*hot press*) a uma pressão de 10M bar (540 kg.cm^{-2}) por 90 segundos a uma temperatura de 140°C . O procedimento foi realizado nas duas placas de Titânio/membrana sequencialmente. O equipamento utilizado neste procedimento foi desenvolvido pelo laboratório de eletroquímica da UTFPR – Londrina. A Figura 8 apresenta o equipamento utilizado no *hot press*.

Figura 8: Equipamento prensa quente (*hot press*), com dois termostatos.



Fonte – A autoria própria, 2019.

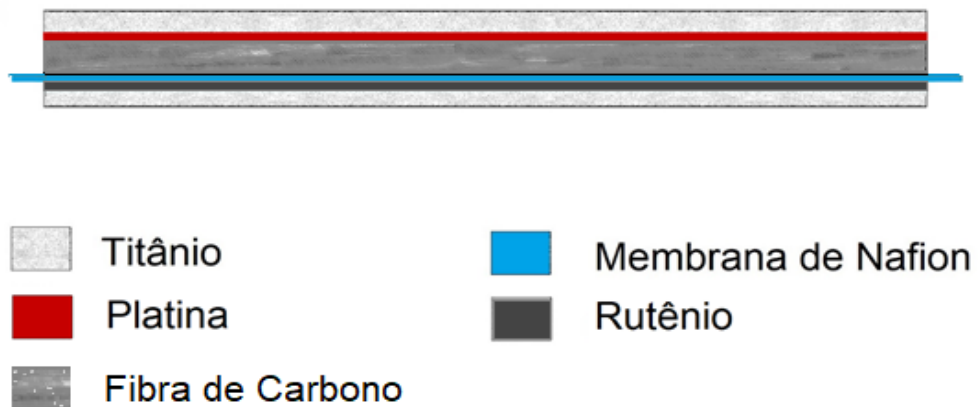
O eletrodo de trabalho possui $5,4 \text{ cm}^2$ de área, portanto a quantidade necessária de Pu/C 20% por cm^2 era de $0,4 \text{ mg Pt/ cm}^2$, deste modo a tinta foi preparada em um Eppendorf® onde foram depositados 4 mg de Pt/C 20% e adicionados $0,2 \text{ ml}$ de álcool isopropílico onde permaneceu por 5 minutos em um banho de ultrassom, após este período foi incorporado $20 \mu\text{L}$ de Náfion® e uma gota de uma solução 1% de Teflon, seguido novamente em ultrassom por mais 10 minutos. A tinta foi depositada diretamente sobre a membrana e placa de Ti.

4.3. Montagem do filtro eletroquímico

O filtro eletroquímico foi formado pelo empilhamento de duas placas de Titânio 1mm que apresenta características como alta porosidade e alta condutividade elétrica. Em uma das placas foi realizado uma eletrodeposição de Platina e na outra uma eletrodeposição de Rutênio. Sobre chapas de Titânio foi depositado uma tinta que consistiu na combinação de 3,5 μ L Náfion® com 0,5ml de álcool isopropílico que permaneceu um banho de ultrassom por 5 minutos, após o preparo da mesma com auxílio de um pincel a tinta foi depositada em sucessivas camadas. Em seguida as placas foram revestidas por uma membrana de Náfion®, afim de auxiliar no contato do eletrólito.

As placas foram novamente submetidas ao *hot press*, nas mesmas condições já mencionadas acima, e posteriormente foram colocadas uma junta de amianto 1mm e manta de borracha de 1,5 mm entre a membrana Náfion® e as placas de Ti, afim de isolar ambos os lados. No centro do filtro tem se uma fibra de carbono, onde foi depositado uma camada homogenia de Pt/C 20%. A Figura 9 apresenta todas as camadas do filtro.

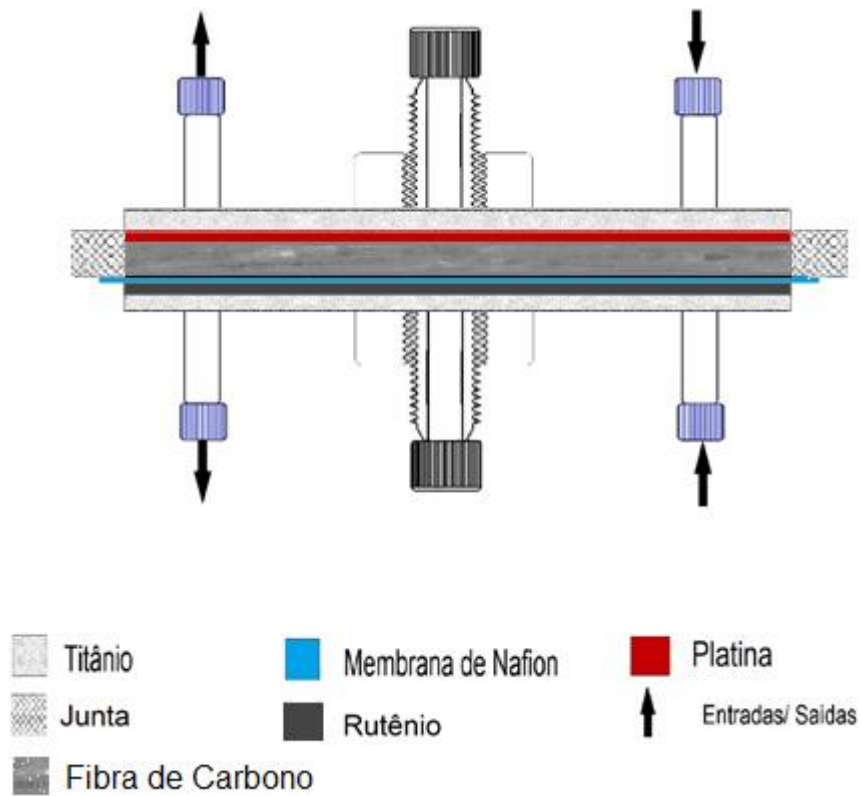
Figura 9: Esquematização dos eletrodos.



Fonte – Autoria própria, 2019.

O filtro é composto por duas ligações, encaixadas por porcas que auxiliaram no contato elétrico do parafuso com a placa de Titânio, como representado na Figura 10. Foram posicionadas uma entrada e uma saída de gás em ambos os lados.

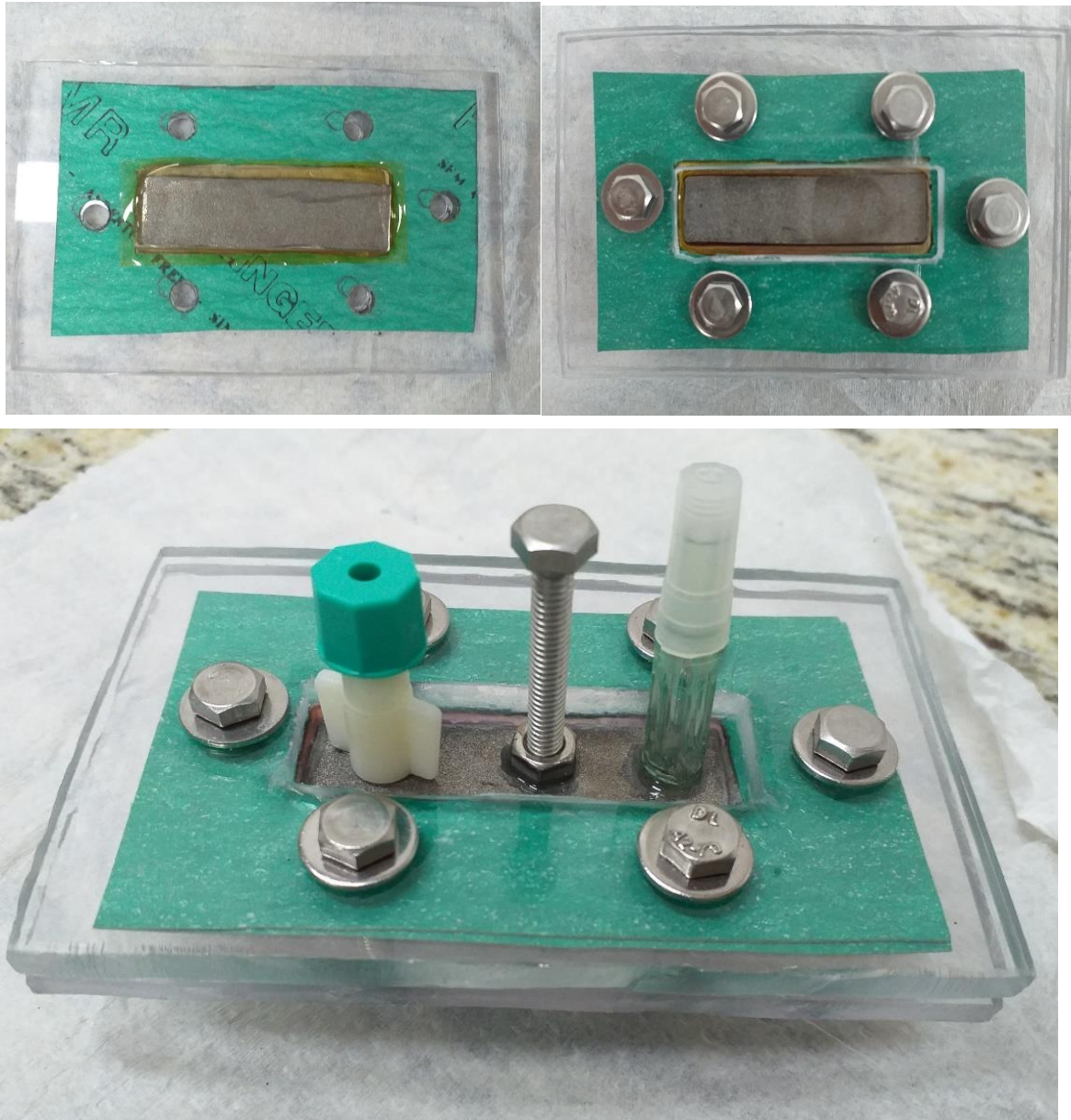
Figura 10: Representação geral da montagem do filtro eletroquímico.



Fonte – Autoria própria, 2019.

Duas placas de acrílico foram usadas como suporte para a sobreposição das camadas de Titânio, membrana de Náfion® e fibra de carbono. Todo o sistema foi preenchido por uma resina acrílica, afim de isolar o conjunto. Para o sistema manter-se interligado de forma a manter o empilhamento foram colocados parafusos para união das peças, de forma que possam ser montadas e desmontadas, como apresentado na Figura 11.

Figura 11: Montagem do filtro eletroquímico, com placa de acrílico, membrana de Náfion®, chapas de Ti eletrodepositadas e as juntas de amianto.



Fonte – Autoria própria, 2019.

4.3.1 Operação do filtro eletroquímico

Inicialmente FE passou por um procedimento de “adaptação” onde foi operada como uma célula a combustível, com entrada de hidrogênio puro e nitrogênio como oxidante, a segunda curva será realizada para monóxido de carbono puro e pôr último a mistura de H_2/CO , assim obtivemos uma curva padrão de funcionamento do filtro.

Para o presente trabalho foram realizadas análises com duas diferentes temperaturas (25 e 60°C) do filtro, analisando desta forma o efeito da temperatura sobre a adsorção do CO, foram aplicados vários potenciais para verificação do comportamento do filtro.

Os ensaios com impedância ocorreram de forma a caracterizar a resistência da transferência de cargas da membrana de Náfion®, através da variação de frequências e diferentes potenciais.

4.4 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos que foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica que tem como benefício a avaliação do produto da reação redox que ocorreu na primeira etapa da varredura anódica (positivamente), poderá ser analisado novamente na varredura reversa, chamada de catódica (negativamente) (ELGRISHI,2017). Para a aplicação destas técnicas será utilizado um Potenciostato/Galvanostato EG&G PAR M 173 e a rampa de potencial EG&G PAR M175, como apresentado na Figura 12.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que obtém elementos qualitativos, através de registros de potencial aplicado e corrente aplicados na célula. O potencial aplicado entre os eletrodos em forma de varredura, onde a velocidade seja constante de acordo com a variação do tempo, assim é obtida a curva de corrente vs potencial. Estes equipamentos estarão ligados por meio dos eletrodos, onde foi aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência (ALEIXO, 2017; PACHECO et al., 2013).

Figura 12: Equipamentos utilizados para determinação da voltametria cíclica e curva de polarização, em cima a rampa de potencial e embaixo o potenciostato.



Fonte - Autoria própria, 2017.

Para o presente estudo também foi aplicada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica que consiste em estudar o comportamento elétrico da interfase eletrodo/eletrólito, através de uma tensão alternada senoidal que determinara a resistência (parte real) e reatância (parte imaginária), de modo geral a técnica consiste em um estado estacionário (onde não há variação do tempo) (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015). Os experimentos de impedância forma realizados utilizando-se um Gain-Phase Analyser Modelo 1253 (Solartron) acoplado a um potenciostato modelo 1187 (Solartron).

4.4.1 Ensaios eletroquímicos de oxidação de H₂ e CO.

A avaliação da oxidação de hidrogênio e CO no eletrodo, foi caracterizada através da voltametria cíclica, por meio de uma solução de H₂SO₄ 0.5 M, eletrodo de referência Ag/AgCl e com um contra eletrodo de platina, com uma velocidade de varredura a 50mVs⁻¹, inicialmente a solução de trabalho foi saturada com nitrogênio

por um período de 20 minutos. O mesmo procedimento foi realizado novamente, mas com a solução saturada com monóxido de carbono e posteriormente com Hidrogênio.

Foram também realizados ensaios de oxidação de hidrogênio com catalisador de Ru/C 20% com rotação, por meio de um eletrodo de disco rotatório conforme a Figura 13 com rotações de 0, 400, 900, 1600 e 2500 rpm, em uma solução de H_2SO_4 0.5 M.

Figura 13: Eletrodo rotatório.



Fonte - Autoria própria, 2017.

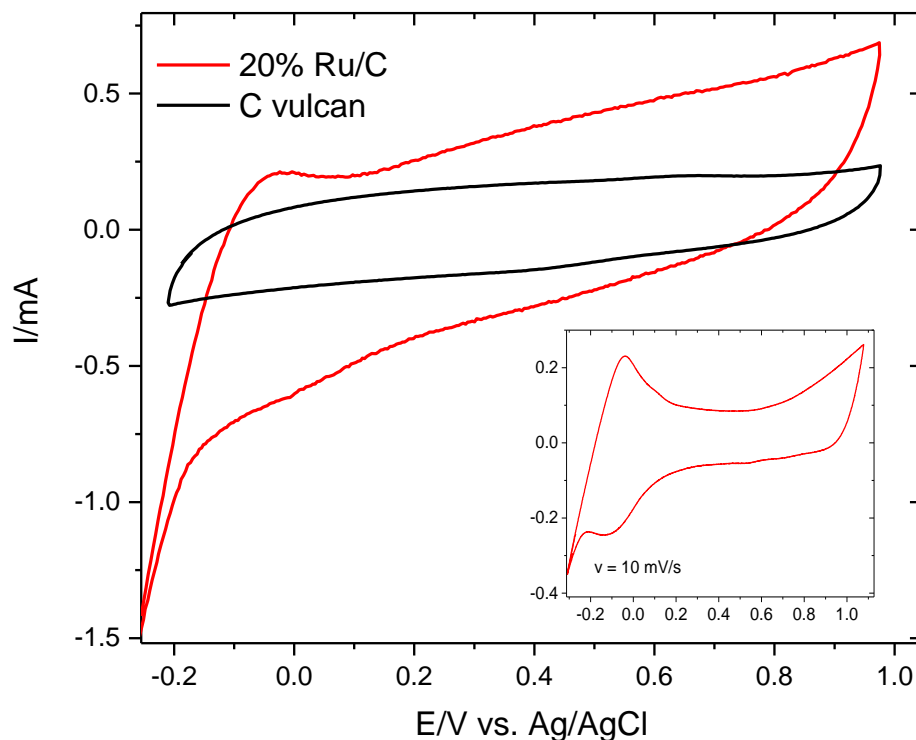
Para determinação das características do filtro eletroquímico os ensaios foram realizados por meio da técnica de voltametria, em temperatura ambiente e posteriormente em $60^{\circ}C$ utilizando um banho térmico, em uma velocidade de varredura de $50mVs^{-1}$. O FE foi saturado com N_2 inicialmente e CO posteriormente no lado do eletrodo de trabalho e no lado que funciona como eletrodo de referência foi saturada com hidrogênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eletrocatalisador de Ru/C

O voltamograma do eletrocatalisador de Ru/C obtido a 50 mV/s em meio H_2SO_4 0.5 M é mostrado no Gráfico 1. O voltamograma do substrato (carbono Vulcan) também é mostrado. O gráfico mostra claramente a presença de rutênio pela maior corrente de oxidação das nanopartículas (NP) de Ru numa larga faixa de potencial mais positivos durante a varredura anódica (potencial crescente). Também é evidente o processo de redução do óxido pelo pico largo na varredura catódica (potencial decrescente) pouco abaixo de 0 V e imediatamente antes da evolução de H_2 no limite inferior de potencial. Parte do H_2 produzido fica retido na estrutura porosa do catalisador é oxidado na varredura anódica, resultando no pequeno pico pouco

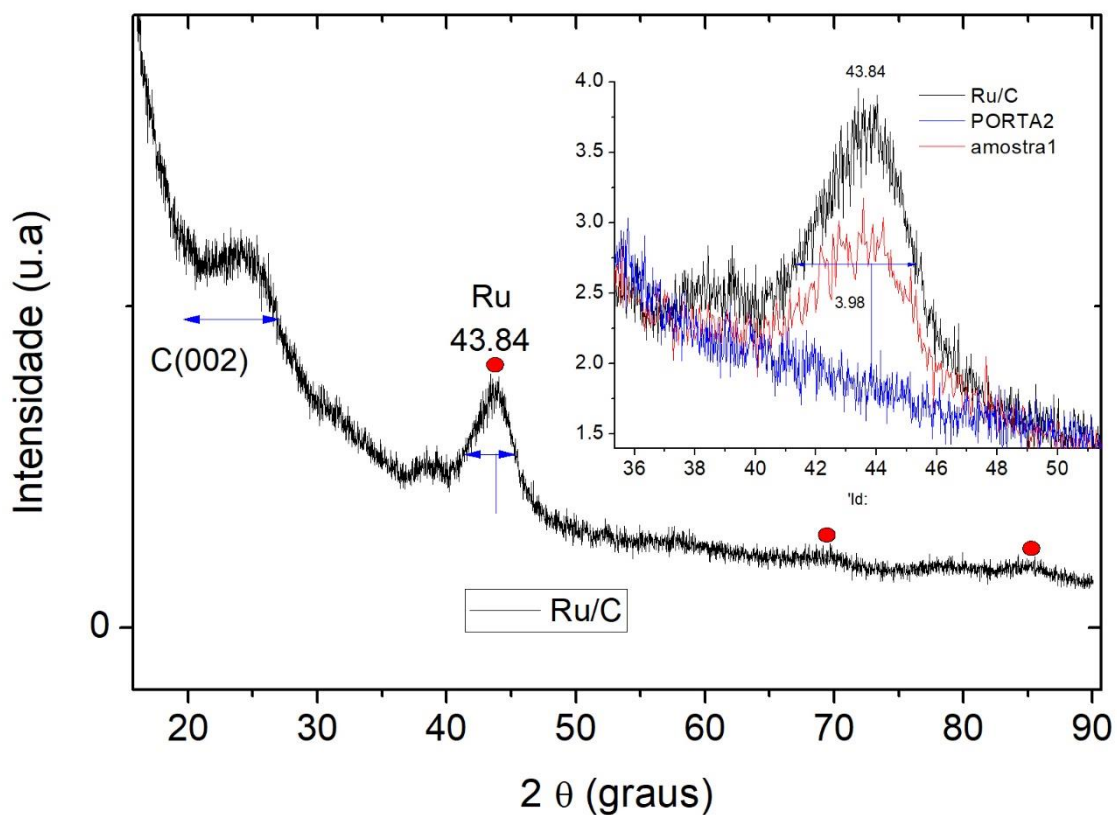
Gráfico 1: Voltamograma cíclico de eletrodo de Ru/C 20% e C Vulcan em H_2SO_4 0.5 M. Inserção: Voltamograma do Ru/C a 10 mV/s.



Fonte – Autoria própria, 2019.

abaixo de 0 V. Estes processos ficam mais evidentes na voltametria a 10 mV/s (inserção do Gráfico 1), pois em velocidades de varreduras mais baixas há menor interferência da corrente capacitiva do substrato de carbono. Nenhuma destas características está presente no voltamograma do substrato, confirmando a presença das NP de Ru. O difratograma do eletrocatalisador Ru/C é mostrado no Gráfico 2, onde pode ser visto um ligeiro pico em $2\theta = 38^\circ$ e um pico mais intenso em 44° .

Gráfico 2: Diagrama de difração de raio X do Ru/C 20%.



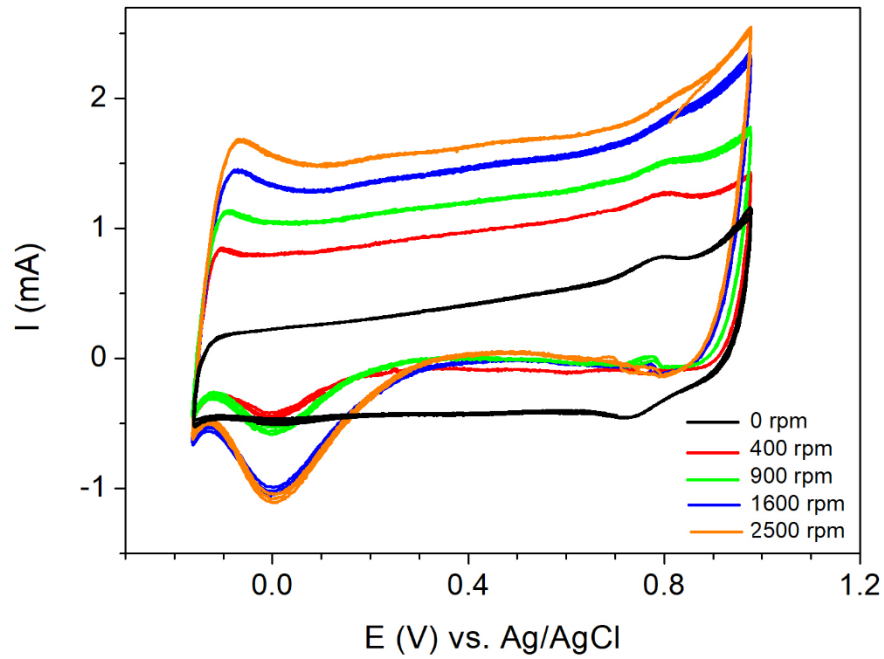
Fonte – Autoria própria, 2019.

A atribuição das reflexões aos picos é difícil no caso do Ru pois, apesar do Ru maciço ter estrutura hexagonal compacta (hcp), as NP podem se depositar tanto no sistema hcp, como no sistema cúbico de face centrada (fcc), cujos planos cristalinos são distintos, porém muito similares em espaçamento (Chulho et al, 2016). O pico em 38° pode ser atribuído tanto à reflexão (111) no sistema fcc como (0002) no sistema hcp. Da mesma forma, o pico em 44° pode ser atribuído tanto à reflexão (200) no

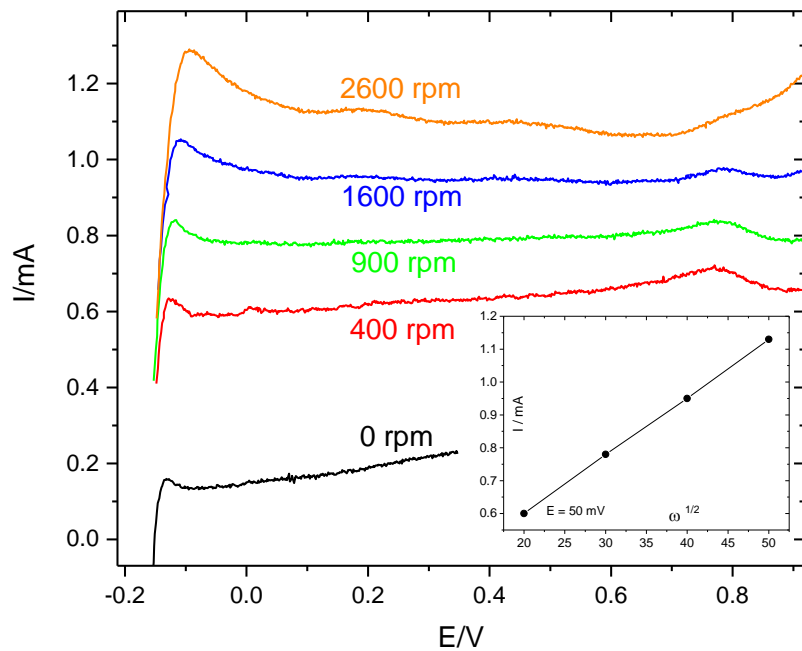
sistema fcc como (01-11) no sistema hcp. Independente da atribuição, a análise de tamanho médio de partícula pode ser feita pelo pico mais intenso em 44, através da equação de Debye-Scherrer, utilizando os valores mostrados na inserção do gráfico 2. O valor obtido foi 2,9 nm, o que indica o método utilizado resulta em NP são bastante pequenas. Segundo Reier (2012) a faixa usualmente encontrada de nanopartículas pela difração de raio X esta entorno de 5 a 3 nm, deste modo o diâmetro encontrado em neste trabalho está de acordo com o que é encontrado na literatura.

A análise para viabilidade deste eletrocatalisador para utilização no filtro eletroquímico foi feita, em primeira etapa, pela sua atividade para oxidação de H₂, que deve ser suprimida em altos potenciais conforme discutido anteriormente. Para tanto foram realizados experimentos de voltametria em meio H₂SO₄ 0.5 M saturado com H₂. O meio H₂SO₄ 0.5 M é apropriado neste contexto pois é aquele que mais se assemelha àquele da membrana de Nafion[®]. Como a solubilidade do H₂ em solução aquosa é baixa, estes experimentos foram conduzidos com eletrodo rotatório. Nesta configuração, há convecção forçada para a superfície do eletrodo para garantir o transporte de H₂ para a superfície do eletrodo (Bard e Faulkner, 2001). Nesta configuração, a camada de difusão é modulada de forma que a corrente limite difusional varia com a raiz quadrada da velocidade de rotação (ω) de acordo com a equação de Levich (HENRIQUES; PEREIRA; FREITAS, 2018). Os resultados para a voltametria a 50 mV/s em diversas velocidades de rotação do eletrodo são mostrados no Gráfico 3.a. No gráfico 3.b é mostrada apenas anódica do voltamograma a 20 mV/s, para minimização da interferência da corrente capacitiva, de onde foram obtidos os dados para a curva de I vs. $\omega^{1/2}$, que pela linearidade claramente indica que o processo é limitado por difusão de H₂ e não pela cinética do processo. Os resultados do gráfico 3 mostram que o eletrocatalisador de Ru/C não adequado para utilização no filtro eletroquímico pois as NP de Ru são muito ativas para eletrooxidação de H₂ em toda a faixa de potencial até 1.0 V (1.2 V vs. ERH – eletrodo reversível de hidrogênio, para comparação com os dados para Ru monocristalino da Figura 7). As curvas mostram que o eletrocatalisador de Ru/C não sofre o mesmo processo de desativação pela formação de óxidos superficiais que as faces monocristalinas do Ru maciço. A confirmação do controle difusional indica que as correntes de oxidação seriam muito maiores no FE, quando há maior suprimento de H₂ no eletrodo de difusão de gás.

Gráfico 3: Voltamograma cíclico de eletrodo de Ru/C 20% a 25°C com eletrodo rotatório em solução de H_2SO_4 0.5 M, saturada com hidrogênio (a) 50 mV/s e (b) 20mV/s (inserção gráfico de i vs. $\omega^{1/2}$).



(a)



(b)

Fonte – Autoria própria, 2019.

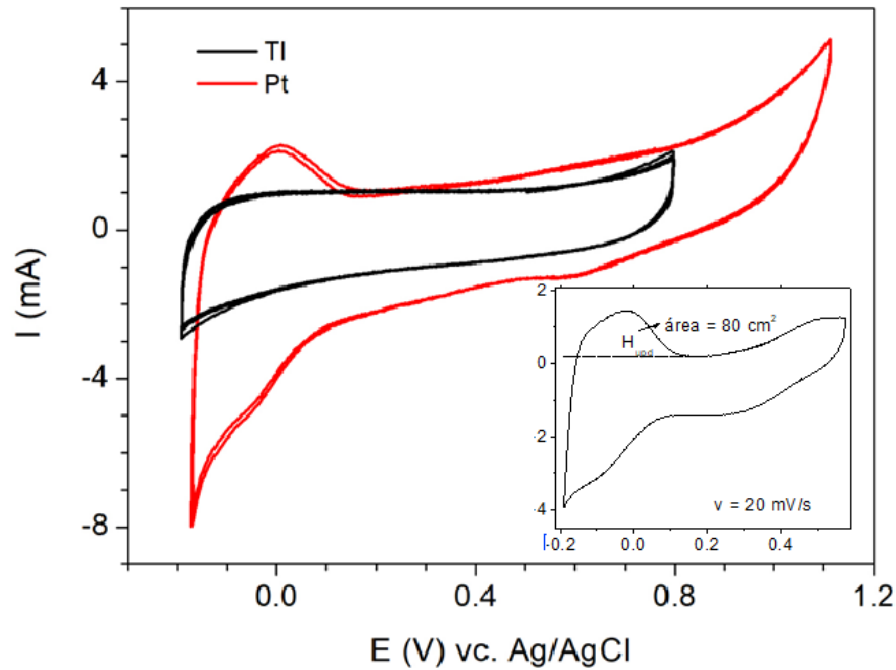
Ohyama et. al (2013) relataram boa atividade catalítica de Ru/C NP para eletrooxidação de H₂ em meio alcalino, porém apenas na região de baixos potenciais, com forte supressão da atividade catalítica pela formação do óxido em altos potenciais de forma muito similar Figura 7. Este comportamento não foi observado nos experimentos realizados neste trabalho em meio ácido. Aqui, foi atribuído a alta atividade catalítica observada aos átomos de baixo número de coordenação nos defeitos das NP, que permanecem ativos para eletrooxidação de H₂ mesmo em altos potenciais. As nanopartículas de Ru, embora possuam faces (0001) e (10 $\bar{1}$ 0) expostas, possuem uma grande densidade de átomos nas arestas e vértices das NP, que podem ter atividade catalítica muito elevadas comparadas aos átomos das faces.

5.2 Eletrocatalisadores Eletrodepositados de Ru/Ti e Pt/Ti

Dada a atividade do catalisador Ru/C frente à eletrooxidação de H₂ em toda região de potencial, que seria um fato positivo em outras aplicações, sua utilização foi abandonada. A utilização do Ru ainda foi tentada, mas na forma de eletrodepósitos sobre titânio poroso. As NP eletrodepositadas sobre substrato metálico normalmente possuem estrutura distinta, na forma de filmes finos de poucos átomos de espessura e maior área que as NP dispersas. Para confecção do filtro nesta configuração com placas de titânio, o cátodo também foi confeccionado com Pt eletrodepositada sobre Ti.

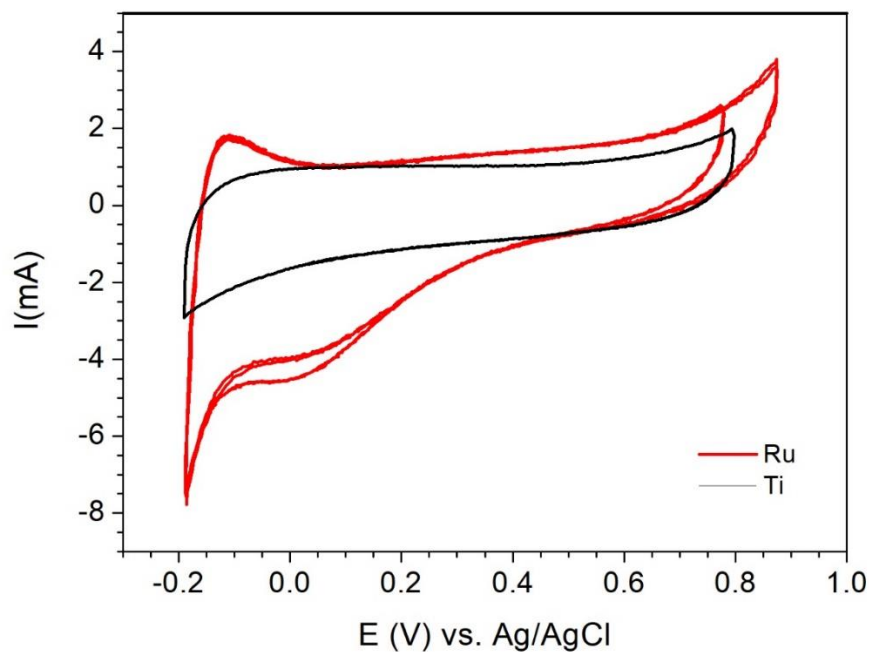
O voltamograma do eletrocatalisador de Pt/Ti a 50 mV/s em meio H₂SO₄ 0.5 M é mostrado no Gráfico 4. O voltamograma do substrato (Ti) também é mostrado, pois é possível observar claramente a região que corresponde ao processo de oxidação da platina e a formação de óxidos em potenciais próximos 0,75 a 1,2 V. O Hidrogênio adsorvido sobre platina em regime de subtensão (H_{UPD}) apresenta os picos de oxidação (varredura anódica) e redução (varredura catódica) na região entre -0,2 a 0,1 V. A carga de oxidação do H_{UPD} corresponde a 210 μ C/cm² de área ativa de Pt. Através disso, foi possível determinar a área eletroativa de Pt como 80 cm² a partir do voltamograma a 20 mV/s (inserção). O Gráfico 5 mostra os resultados similares para o Ru eletrodepositado. A presença do Ru também é evidenciada pelas mesmas características discutidas para o Ru/C.

Gráfico 4: Voltamograma do electrocatalisador Pt/Ti e do substrato de Ti em meio H_2SO_4 0.5 M a 50 mV/s. Inserção: voltamograma a 20 mV/s e estimativa da área.



Fonte – Autoria própria, 2019.

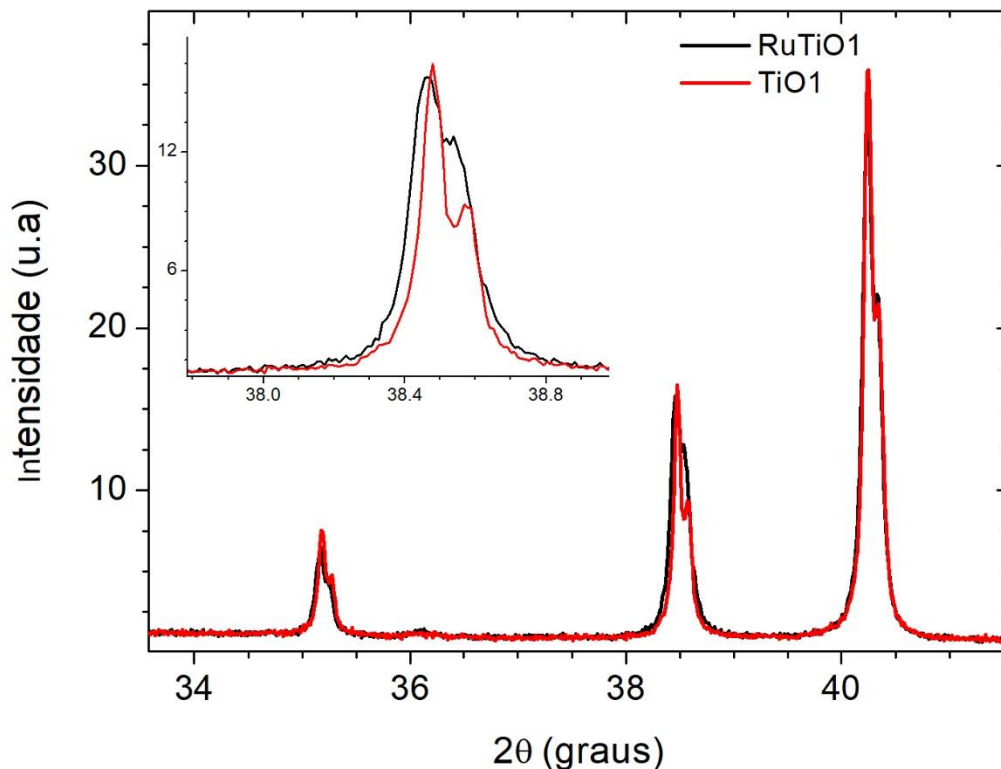
Gráfico 5: Voltamograma do electrocatalisador Ru/Ti e do substrato de Ti em meio H_2SO_4 0.5 M a 50 mV/s.



Fonte – Autoria própria, 2019.

Os difratogramas do eletrocatalisador Ru/Ti e do substrato de Ti são mostrados no Gráfico 6. Nenhum pico discernível característico do Ru pode ser observado. Isto porque o substrato de Ti poroso é formado por partículas muito grandes comparativamente ao caso do Ru/C, levando a sinais muito intensos no difratograma, e em regiões onde os picos do Ru são esperados. Ainda assim, pode-se observar um alargamento do pico do Ti em $38,5^\circ$ que poderia ser atribuída à reflexão (111) no sistema fcc ou (0002) no sistema hcp, indicando a presença do Ru. Infelizmente, este sinal sobreposto torna impossível determinar o diâmetro médio dos domínios do filme de Ru. A discreta evidência de Ru no difratograma pode também ser associada à estrutura achatada dos domínios de Ru na superfície do Ti, o que seria um indicador positivo dentro do contexto de atividade catalítica discutida no caso do Ru/C.

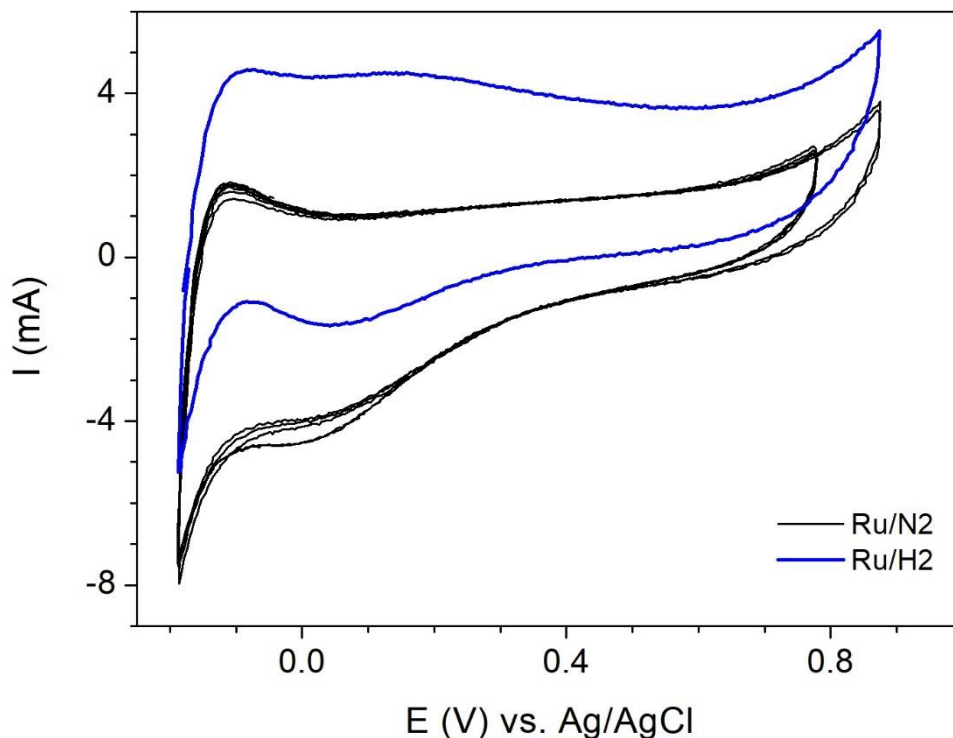
Gráfico 6 : Diagrama de difração de raio X, em Ru nanoestruturado sobre uma placa de Titânio.



Fonte – Autoria própria, 2019.

Foram também realizados ensaios através de voltametrias cíclicas para verificar o comportamento do Ru/Ti na presença de hidrogênio. O formato do eletrocatalisador não permite a realização do experimento em rotação. Os resultados obtidos podem ser observados no Gráfico 7, onde pode se constatar um aumento na corrente, e deste modo verificou-se que, também neste caso, as NP de Ru ainda retêm grande atividade catalítica para eletrooxidação de H_2 mesmo em alto potencial. Observe que mesmo na varredura catódica ainda ocorre eletrooxidação do H_2 , já que as correntes são menos negativas comparadas à ausência de H_2 . Entretanto, diferentemente do observado para o Ru/C, uma leve inibição é devido à formação do óxido pode ser observada. Isso pode tornar este eletrocatalisador viável caso a sua atividade frente à adsorção e oxidação de CO seja alta o suficiente para inibir ainda mais a eletrooxidação de H_2 .

Gráfico 7: Voltamograma em meio H_2SO_4 0.5 M, com Ru depositado (azul) saturada com N_2 , e eletrodeposição de Ru saturada com H_2 .

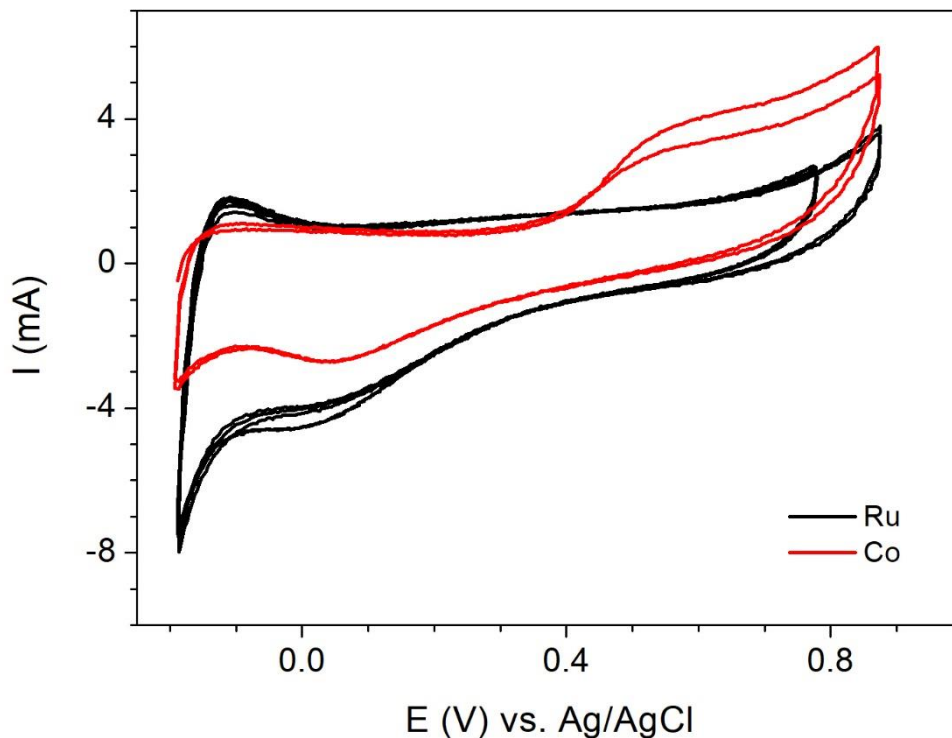


Fonte – Autoria própria, 2019.

Os voltamogramas do eletrocatalisador de Ru/Ti a 50 mV/s em meio H_2SO_4 0.5 M e no mesmo é meio saturado com CO são mostrados no Gráfico 8, onde se pode observar a oxidação do CO acima de 0,5 V, o que está de acordo com o observado para o Ru monocristalino da Figura 7 (MARINKOVIC; VUKMIROVIC; ADZIC, 2006). É possível também observar que a presença de CO inibe os processos de evolução de H_2 e sua re-oxidação na região de baixos potenciais, indicando que a adsorção de CO impeça a adsorção do hidrogênio nos sítios ativos.

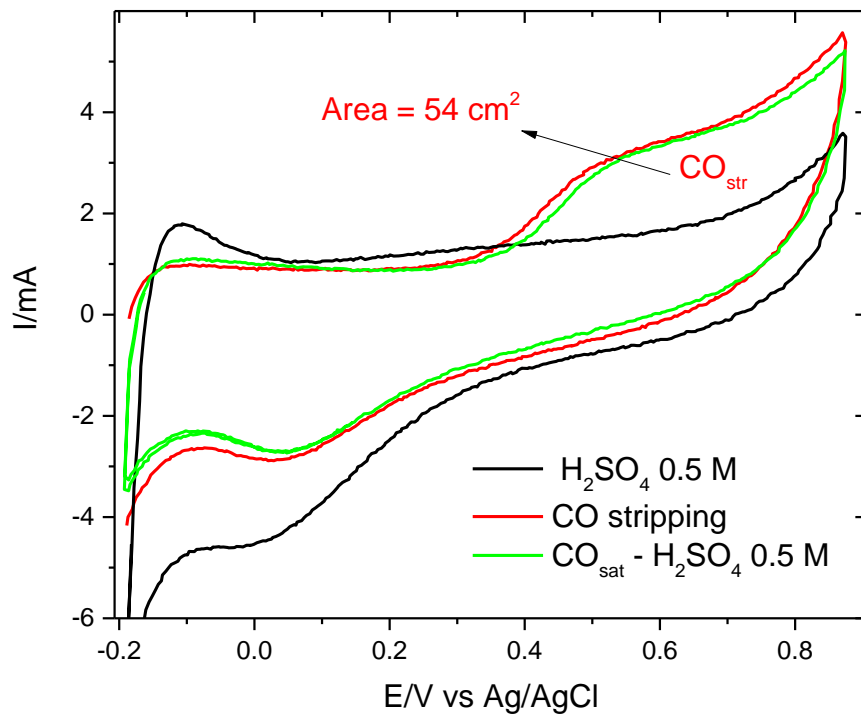
Para a determinação da área ativa de Ru, foi utilizado o método de *stripping de CO*, que consiste na adsorção de uma monocamada de CO em baixos potenciais e, após a remoção de CO da solução pelo borbulhamento de nitrogênio, procede-se a oxidação da monocamada de CO, que deve corresponder a uma carga de $384 \mu C/cm^2$. O CO foi adsorvido por 3 minutos a 0 V antes de sua remoção da solução.

Gráfico 8: Voltametria com Ru depositado (preto) saturado com N_2 e Ru saturado com CO, em meio H_2SO_4 0.5 M.



Os resultados são mostrados no Gráfico 9. O voltamograma do Ru/Ti em meio saturado com CO também é mostrado. A carga total em que o monóxido de carbono é oxidado foi calculada como $16,75 \mu\text{Ccm}^{-2}$, o que corresponde a uma área ativa de Rutênio de 54 cm^2 .

Gráfico 9: Resultados do Stripping de CO em H_2SO_4 0.5 M para determinação da área ativa de Ru depositado sobre Ti.

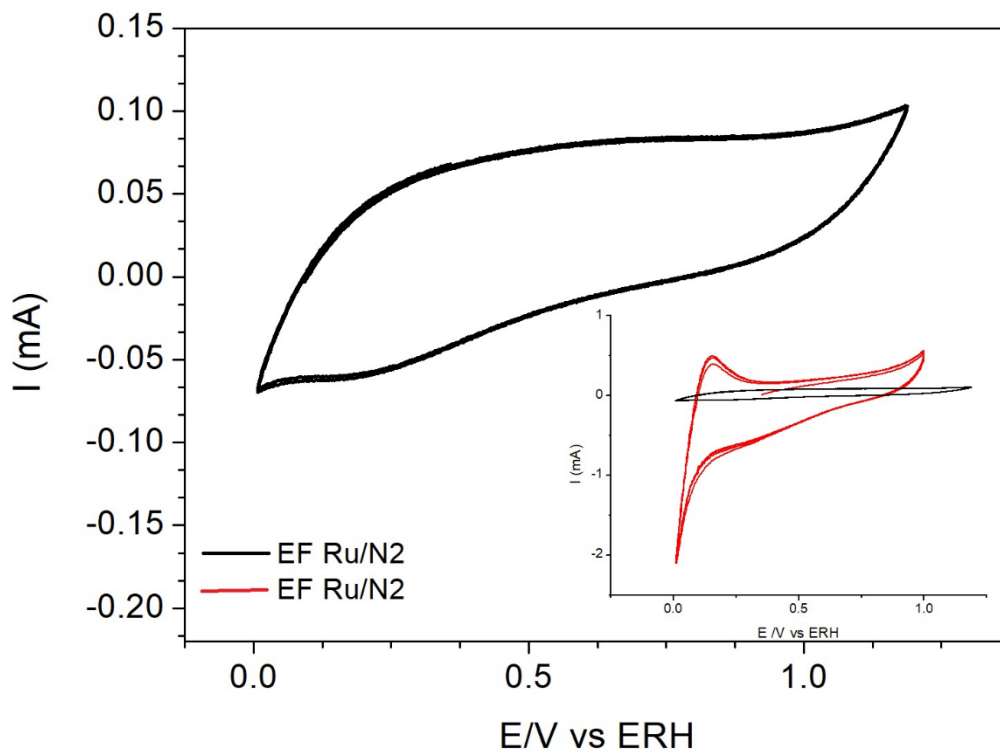


Fonte – Autoria própria, 2019.

5.3 Caracterização do Filtro Eletroquímico

A voltametria do Ru/Ti montado no filtro eletroquímico (Náfion® como eletrólito) a 25°C é mostrado no Gráfico 10. Na inserção são mostrados o mesmo voltamograma e o obtido em solução na mesma temperatura (Gráfico 5) para fins de comparação, que mostra que há uma grande diminuição da área electrocatalisador quando montado no filtro, indicando que o Náfion® não entrou em contato com todas as NP de Ru. Em solução, todas as NPs estão em contato com o eletrólito e são eletroquimicamente ativas. A adição de Náfion® em quantidade insuficiente faz com que parte das NPs não fiquem em contato com o eletrólito e, portanto, não apresentam atividade eletroquímica. Isso indica que um estudo sistemático da quantidade adequada de Náfion® para este electrocatalisador é necessário para futuros desenvolvimentos desse filtro.

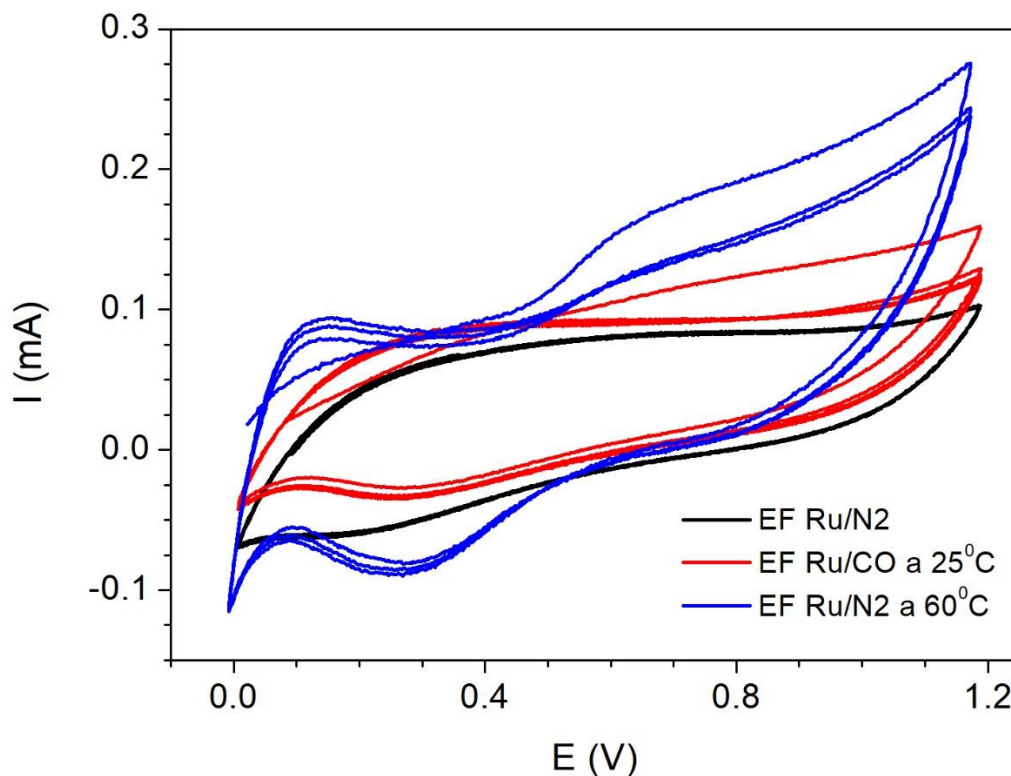
Gráfico 10: Voltametria do filtro eletroquímico, com passagem de gases no eletrodo de trabalho nitrogênio e hidrogênio no eletrodo de referência. Inserção: comparação entre os comportamentos do Ru/Ti no Filtro e em solução (em vermelho).



Fonte – Autoria própria, 2019.

O desempenho do catalisador de Ru/Ti para eletrooxidação de CO é mostrado no Gráfico 11. Na temperatura de 25°C o desempenho é muito ruim comparado proporcionalmente com o desempenho em solução (gráfico 8), ainda mais se considerarmos que no caso do FE, há uma quantidade muito maior de CO, considerando a baixa solubilidade de CO em solução. Isso foi atribuído ao fato de que, a oxidação do CO exige uma quantidade similar de vapor d'água no gás (1:1 pela estequiometria). Como o umidificador do gás também opera na temperatura do FE, este não foi capaz de suprir H₂O par a reação. Por esse motivo o experimento foi também conduzido a 60°C, com resultado comparável ao observado em meio aquoso.

Gráfico 11: Voltametria do filtro eletroquímico, com e sem presença de monóxido de carbono em temperatura de 25°C e 60°C.

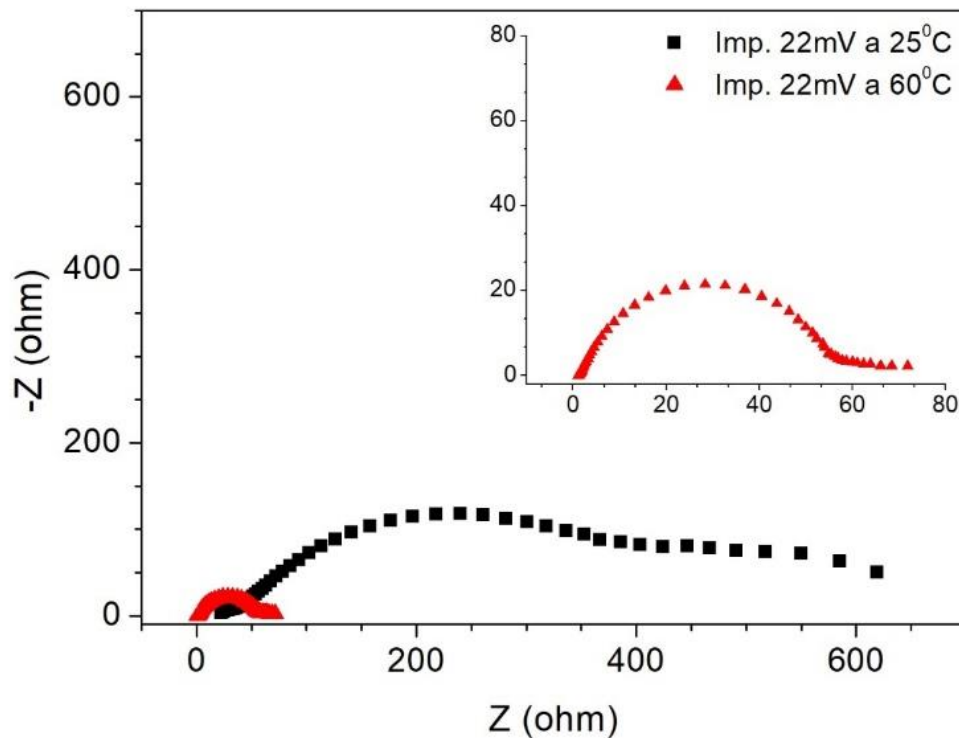


Fonte – Autoria própria, 2019.

O efeito da maior umidificação ainda traz o benefício de maior condutividade da membrana de Nafion. Isso pode ser claramente observado pelos experimentos de impedância para o FE funcionando com alimentação de H₂ em ambos cátodo (Pt) e ânodo (Ru), numa configuração chamada de célula simétrica. Nesta condição, como as reações redox do H₂ são muito rápidas, a resistência de transferência de carga do

FE é quase nula, e toda impedância do FE é devido à resistência de transporte de prótons pela membrana, que é favorecido com a maior umidificação a 60°C. Isso pode ser claramente observado pelos diagramas de impedância do FE nas duas temperaturas, mostrados no Gráfico 12. O aumento de umidificação faz com que a resistência devido ao transporte de prótons na membrana cai de valores próximos de 650 Ω para valores entre 60 e 80 Ω .

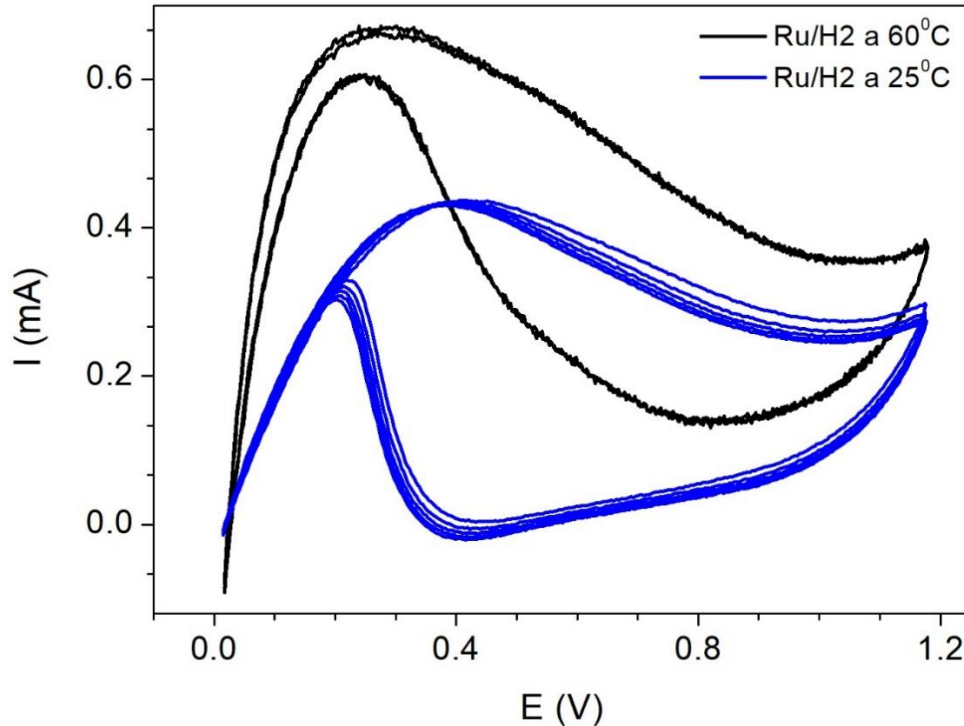
Gráfico 12: Diagrama de Nyquist para o FE em potencial d.c. de 22mV para temperaturas de 25°C e 60°C.



Fonte – Autoria própria, 2019

A voltametria do ânodo de Ru/Ti do FE também foi obtida com alimentação de H₂ cíclicas para verificar o comportamento do Ru/Ti na presença de hidrogênio em ambas temperaturas. Os resultados obtidos podem ser observados no Gráfico 13.

Gráfico 13 : Voltametria do filtro eletroquímico, com H₂ em temperaturas de 25°C e 60°C.



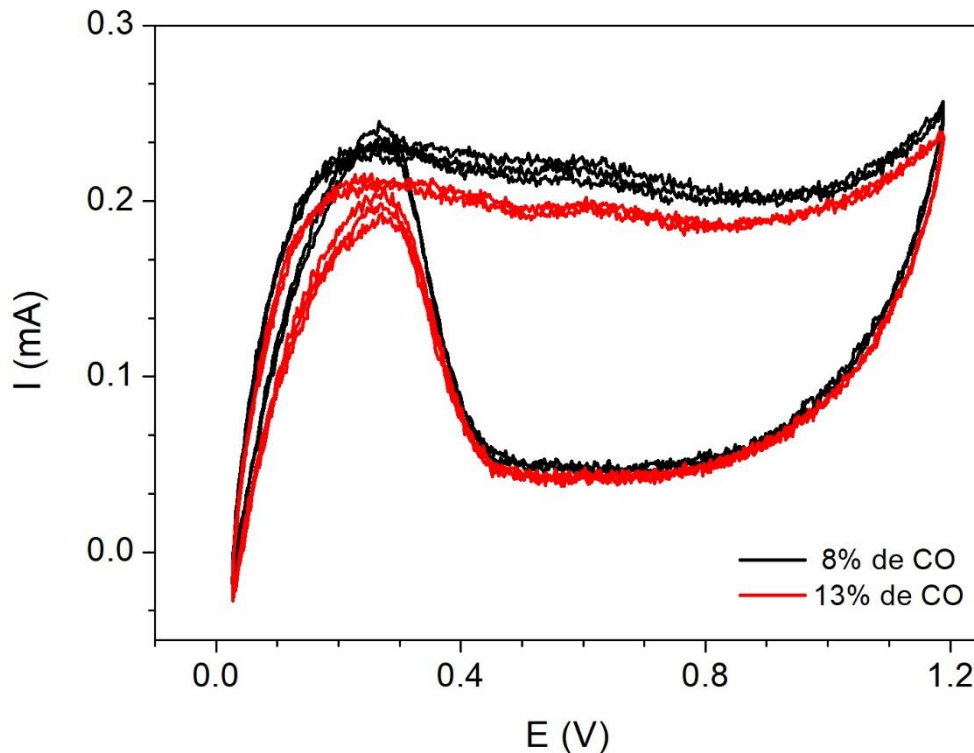
Fonte – Autoria própria, 2019.

Neste gráfico pode se constatar de maneira bem mais clara a alta atividade do Ru para a eletrooxidação de H₂ e o papel de inibição parcial pela formação do óxido, em ambas temperaturas. Na varredura anódica, eletrooxidação de H₂ atinge um máximo, provavelmente devido ao processo de difusional limitante da membrana, em potencial de 200 V. A partir daí a formação progressiva do óxido passa a inibir o processo levando à diminuição da corrente até o limite superior. Na varredura catódica, a corrente ainda é positiva, indicando a ocorrência da eletrooxidação de H₂, porém sobre uma superfície menos ativa. Quando o potencial fica menor que 0,6 V (60°C) ou 0,4 V (25°C), a redução eletroquímica do óxido restaura a superfície do Ru para sua forma ativa, levando a um grande aumento da corrente de eletrooxidação de H₂, a ponto de restaurar completamente a corrente no caso do FE a 60°C. Mesmo em altos potenciais a corrente de eletrooxidação de H₂ puro é superior à de eletrooxidação de CO.

Experimentos com mistura H₂/CO foram realizados afim investigar se a presença conjunta de CO traria inibição suficiente da eletrooxidação de H₂ a ponto de

conferir alguma seletividade ao FE construído. Foram testadas misturas com 8% e 13% de CO, que seria da mesma ordem dos maiores teores de CO no gás de reforma que entra nos reatores de WGS. Estes experimentos foram conduzidos a temperatura de 60°C e são mostrados no Gráfico 14. Pode se observar que houve uma diminuição significativa na corrente (quase pela metade) devido à adsorção de CO. O aumento do teor de CO de 8 a 13 % resulta numa inibição ligeiramente maior, porém de pouca significância no texto de viabilidade para utilização do FE para remoção de CO.

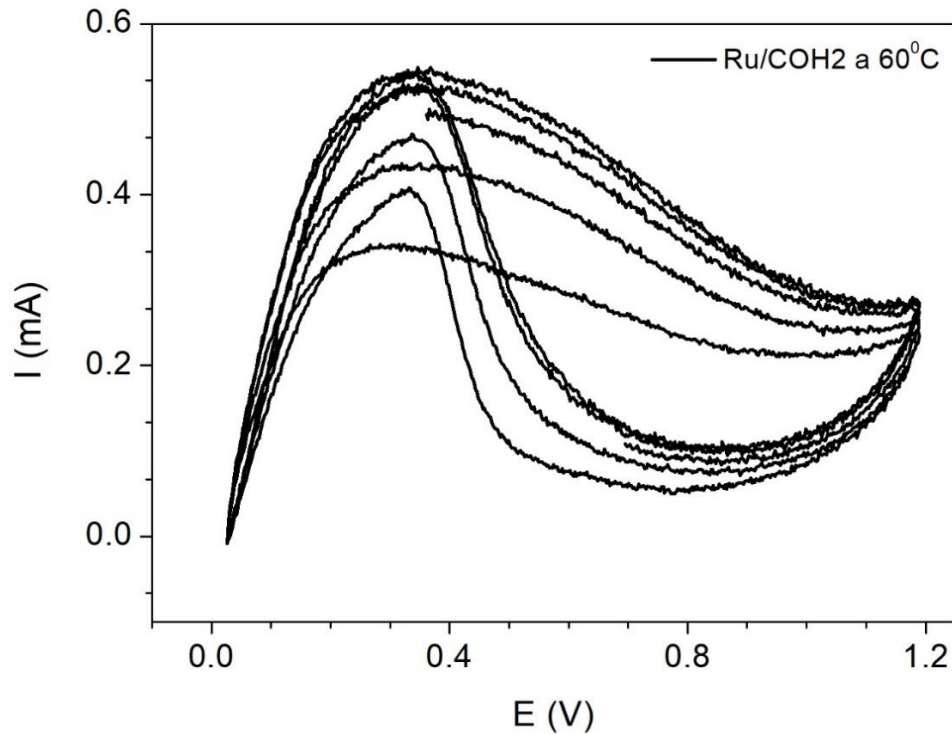
Gráfico 14 : Voltametria do filtro eletroquímico, com a mistura do CO e H₂ em temperatura de 60°C.



Fonte – Autoria própria, 2019.

Após os experimentos com a mistura de 13% de CO e H₂, o fornecimento de CO foi cortado e os voltamogramas foram realizados continuamente para avaliar a rapidez com que o catalisador de Ru/Ti se restabelece para eletrooxidação de H₂ durante a diminuição do teor de CO. Os resultados são mostrados no Gráfico 15, que mostram que o catalisador se restaura de modo muito rápido para os valores obtidos com H₂ puro, chegando aos mesmos valores encontrados.

Gráfico 15 : Voltametria do filtro eletroquímico, com a mistura do CO e H₂ em temperatura de 60°C, com a suspensão na alimentação de CO.



Fonte – Autoria própria, 2019

Os experimentos apresentados neste trabalho demonstraram a inviabilidade do filtro eletroquímico, contrário ao propósito esperado. Este fato foi atribuído à atividade formidável das nanopartículas de Rutênio para a eletrooxidação de H₂, e a sua alta tolerância à CO.

Interessante, como comentário final, caso o propósito deste trabalho fosse eletrocatalisadores tolerantes a CO, as NP de Ru seriam de um potencial enorme, e talvez inédito, já que apresenta tolerância de até 13 % de CO com apenas uma inibição de 50 % em desempenho, resultado nunca visto antes pelo melhor de nosso conhecimento da literatura.

6 CONCLUSÕES

O uso de combustíveis renováveis como o hidrogênio obtido de processos de reforma catalítica, vem sendo cada vez mais utilizados, portanto afim de tornar cada vez mais eficiente o uso deste combustível, foi construído um filtro eletroquímico com intuito reduzir os níveis de CO presentes em hidrogênio de reforma.

O filtro eletroquímico constituído de NP de Ru apresentou dados pouco satisfatório para remoção de CO, pois o Rutênio apresentou alta atividade na eletrooxidação de hidrogênio, deste modo o uso do filtro para o objetivo proposto tomou outros caminhos, nos demonstrando que o filtro utilizando sistemas com NP Ru possuem baixa seletividade para sistemas de remoção CO.

A caracterização do Ru apresentou resultados satisfatório, por meio de voltametrias foi possível verificar a presença do mesmo através da alta corrente de oxidação das NP de Ru em um elevado potencial, este fato e confirmado também pela difração de raio X onde foi determinado o tamanho médio das nano partículas de Ru. Para os eletrocatalisadores Ru/Ti saturado com CO, ocorreu a seletividade dos sítios ativos na adsorção de CO, de modo a impedir que o hidrogênio se ligue aos sítios ativos do Ru, mesmo em potenciais mais baixos.

A determinação da curva característica do filtro apontou que houve uma diminuição significativa na área do eletrocatalisador, devido a pequena quantidade de Náfion® (eletrólito) presente no filtro, de modo a indicar a importância do contato do Náfion® com as NP de Ru, para um bom desempenho do filtro.

Ao verificar o desempenho do FE na remoção seletiva de CO em uma mistura de CO/H₂, observou-se a diminuição da corrente devido adsorção de CO, portanto indicando a seletividade do FE pelo CO, mas os níveis de seletividade são bem baixos, inviabilizando a utilização do filtro para este propósito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L.M. VOLTAMETRIA: CONCEITOS E TÉCNICAS. Disponível em: <http://usuarios.upf.br/~gobbi/CADA_UMA_DAS_DISCIPLINAS/QUIMICA_ANALITICA_INSTRUMENTAL/voltametria-vf.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2017.

ARAÚJO, P.D. **O uso energético do hidrogênio produzido por fontes renováveis para a aplicação veicular no contexto do mecanismo de Desenvolvimento limpo: Estudo de caso na cidade de São Paulo.** Pós-graduação da faculdade de engenharia mecânica. Universidade estadual de Campinas, 2008. Disponível em <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/263901/1/Araujo_PaulaDuarte_D.pdf>. Acesso em: 18 fev.2019.

BALASUBRAMANIAN, S; WEIDNER, J.W. Análise de um filtro eletroquímico para remoção de monóxido de carbono do Reformate Hydrogen. **Journal Of The Electrochemical Society.** South Carolina, p. 231-236. 10 jun. 2015. Disponível em: <<http://esl.ecsdl.org/content/5/12/A267.short>>. Acesso em: 3 mar. 2018.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications.** 2nd ed. New York, NY: Willey. 2001. p. 226-227.

CAETANO, L. O. Glycerol by-products and hydrogen production through electrochemical reforming. p. 65. 2016. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Chulho Song, Osami Sakata, Loku Singgappulige Rosantha Kumara, Shinji Kohara, Anli Yang, Kohei Kusada, Hirokazu Kobayashi & Hiroshi Kitagawa, **Size dependence of structural parameters in fcc and hcp Ru nanoparticles, revealed by Rietveld refinement analysis of high-energy X-ray diffraction data,** Nature Scientific Reports, 6:31400 (2016)

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do meio ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União:** seção 1, Brasília, DF, ano 2018, n.223, p. 155, 21 novembro 2018.

DANTAS, S.C. **Produção de hidrogênio a partir da reforma do metanol e etanol com catalisadores de níquel com suportes a base de Ce|O₂ e CeZeO₂.** 2011. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. Cap. 1. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15055/1/Tese_Sandra1.pdf>. Acesso em: 10 maio 2018.

ELGRISHI, Noémie et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal Of Chemical Education,** [s.l.], v. 95, n. 2, p.197-206, 3 nov. 2017. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

FERREIRA, H. S; RANGEL, M do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quím. Nova,** São Paulo , v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-

40422009000700033&lng=en&nrm=iso>. access on 11 May 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>

GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4309-4315, 2008.

GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current opinion in solid state and materials science**, v. 6, n. 5, p. 389-399, 2002.

GOMES, W dos S; SILVA, U. L. V; SOUZA, J. P. I de. Influência do método de preparação eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente a reação de oxidação de etanol em meio ácido. **Química Nova**, Bélem, v. 36, n. 4, p.507-512, out. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v36n4/v36n4a04.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2018

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

HELENA CHUM (Brasil). **Programa Brasileiro de Células a Combustível**. 2002. Disponível em: <<https://finep.gov.br/images/a-finep/fontes-de-orcamento/fundos-setoriais/ct-energ/programa-brasileiro-de-celulas-a-combustivel.pdf>>. Acesso em: 26 abr. 2018

HENRIQUES, R. R; PEREIRA, R. V; FREITAS, K. da S. **Tendências e processos da eletroquímica e eletroanalítica no Brasil**: Caracterização eletrocatalítica do CuO/Cu na reação de redução de CO₂ utilizando eletrodo de disco rotatório, Rio de Janeiro: Atena Editora, 2018. 130 p. Disponível em: <<https://www.atenaeditora.com.br/wp-content/uploads/2018/09/E-book-Tend%C3%Aancias-e-progressos-da-eletoqu%C3%ADmica-e-eletoanal%C3%ADtica-no-Brasil.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2019.

LOPES, T; GONZALEZ, E. R.. **Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons**. Química Nova, [s.l.], v. 31, n. 3, p.551-555, 2008. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000300017>.

MARINKOVIC, N. S; VUKMIROVIC, M.b; ADZIC, R.r. **Some Recent Studies in Ruthenium Electrochemistry and Electrocatalysis**. Upton, Ny: Brookhaven National Laboratory, 2006. 52 p

MYERS, B. D.; ARIFF, G. D.; JAMES, B. D.; LETTOW, J. S.; THOMAS, C. E.; KUHN, R. C. Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliances. The Hydrogen program Office; Office of Power Technologies; U.S Department of Energy. 123 p., 2002

Neto, M. et al; **Hydrogen Production by Allothermal Reforming of Ethanol for Fuel cell Applications. Prototype deselopment**, International Conference on New

and Renewable Energy Technologies for sustainable Development, 28, June and 1 July, Évora, Portugal, 2004, in press.

NIEVES, V. Cronoamperometria. Año de la promoción de la industria responsable y del compromiso climático. Piura, Perú, 2014. Disponível em <<https://pt.scribd.com/document/264324581/CRONOAMPEROMETRIA>> Acesso em: 11 de mai. 2018.

ODEKANLE, Ebenezer L. et al. In-vehicle and pedestrian exposure to carbon monoxide and volatile organic compounds in a mega city. **Urban Climate**, [s.l.], v. 21, p.173-182, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2017.06.004>

OHYAMA, J. et al. Size Specifically High Activity of Ru nanoparticles for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolyte. *Journal of the American Society*. P. 1-13, Apr. 2013. Doi:10.1021/ja4021638.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 4, p.516-537, 12 ago. 2013. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v5n4a02.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

PEIXOTO, E. M.A. **Hidrogênio e Hélio**. Química nova na escola, elemento químico, nº1, maio de 1995. Disponível em <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc01/elemento.pdf>>. Acesso em: 10 fev.2019.

PERLES CE, **Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas Nafion® para aplicações de células de combustível do tipo PEMFC. Polímeros: Ciência e Tecnologia** 200818281-288. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47015847005>. Acesso em: 12 de outubro de 2017.

PERES, Fabio de Faria. **Meio Ambiente e Saúde: os efeitos fisiológicos da poluição do ar no desempenho físico - o caso do monóxido de carbono (CO)**. Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p.55-63, jan. 2005.

Reier, T., Oezaslan, M., & Strasser, P. (2012). *Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials*. *ACS Catalysis*, 2(8), 1765–1772. doi:10.1021/cs3003098

RIBEIRO, D.v.; SOUZA, C.a.c.; ABRANTES, J.c.c.. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.529-546, ago. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952015000400007>.

SANTOS, Jhuly Gleice Nascimento dos. **Elaboração e caracterização de camada de difusão de gás para células a combustível do tipo PEMFC**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/38964>>. Acesso em: 14 out. 2017.

SANTOS, Mauro C. et al. **Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes ânions co-adsorvidos.** *Química Nova*, [s.l.], v. 24, n. 4, p.465-472, ago. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000400007>

SÃO PAULO. Antônio de Castro Bruni Et Al. Secretaria do Meio Ambiente (Org.). **Plano de controle de poluição veicular. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, 2014. 59 p. Disponível em: [http://veicular.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/35/2013/12/Plano de Controle de Poluicao Veicular do Estado de Sao Paulo 2014-2016.pdf](http://veicular.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/35/2013/12/Plano%20de%20Controle%20de%20Poluicao%20Veicular%20do%20Estado%20de%20Sao%20Paulo%202014-2016.pdf)>. Acesso em: 24 ago. 2017.

SILVA, P.P; GUERRA,W. Rutênio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 34, n. 2, p.99-100, maio 2012. Trimestral. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/08-EQ-07-11.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2017.

SILVA, C.h.f de et al. Produção do hidrogênio através de reforma do etanol. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, 5., 2009, Bélem. **Anais...** . Bélem: Citenel, 2009. p. 1 - 9.

SORDI, Alexandre, Fuel Cell to Biomass Gas: Modelling of Systems and Comparison with Gas Turbines, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 162 p. Tese (Doutorado).

SORDI, Alexandre. **Células a Combustível a gás de biomassa: Modelagem de sistemas e comparação com turbinas a gás.** 2007. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Planejamento de Sistemas Energéticos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263904>>. Acesso em: 04 jun. 2018.

SPINACÉ, E. V. et al. **Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons.** *Química Nova*, [s.l.], v. 27, n. 4, p.648-654, ago. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000400020>.

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

TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. **Eletroquímica, princípios e aplicações.** Universidade de São Paulo, ed 2. São Paulo, 2013.

WENDT, H; GÖTZ, M; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.538-546, ago. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000400018>.

WENDT, H; LINARDI, M; ARICÓ, E.M.. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.470-476, maio 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-4042200200030002>