

Ernesto R. Gonzalez

Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 15/6/99

**ELECTROCATALYSIS AND ENVIRONMENTAL POLLUTION.** This work considers mainly the problem of environmental pollution due to the production of energy by burning fossil fuels, particularly in urban vehicles. Electrochemical energy conversion is proposed as a partial solution to this problem, through the use of hydrogen in fuel cells. In both the production of hydrogen by electrolysis and in the electrochemical processes in fuel cells, the key factor is electrocatalysis. The concept of electrocatalysis, the production of catalysts and supported catalysts and their use in practical systems for the conversion of energy is discussed.

**Keywords:** electrocatalysis; pollution; energy conversion; fuel cells.

## INTRODUÇÃO

Existem diversos aspectos nos quais a eletrocatalise pode estar relacionada com problemas de poluição ambiental. Porém, este trabalho não pretende ser abrangente e somente será tratado um problema de grandes reflexos que exemplifica a importância da eletrocatalise.

A sociedade moderna enfrenta sérias dificuldades devido a diversos fatores. Dois problemas relacionados, que podem ser facilmente identificados, são de crucial importância para o futuro da sociedade: o esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente. Estes problemas estão relacionados porque uma das principais fontes de poluição ambiental é o uso indiscriminado de combustíveis fósseis para produzir energia. Em particular, o uso desses combustíveis em um número cada vez maior de veículos que transitam em grandes centros urbanos é uma das maiores preocupações atuais, visto o grande volume de poluentes produzidos. A Tabela 1 mostra alguns dados divulgados pela CETESB relativos à situação na Grande São Paulo.

A solução destes problemas é, em princípio, simples: desenvolver veículos movidos com energias alternativas não poluentes. Entretanto, as tentativas feitas sobre esta base tropeçam no grande obstáculo de que, com as tecnologias atuais, veículos com essas características tem um custo maior que os convencionais e, portanto, apresentam um elevado custo de entrada no mercado. Isto explica os grandes investimentos e os esforços que estão sendo realizados para superar esses obstáculos.

**Tabela 1.** Contaminantes emitidos por veículos que circulam na Grande São Paulo, com destaque para os veículos movidos a diesel.

CONTAMINANTE ton/dia	TOTAL ton/dia	DIESEL	%DIESEL
CO	4.540	1.277	28
HC	533	208	39
NOx	1.094	931	85
SOx	211	195	92
Particulados	73	58	80

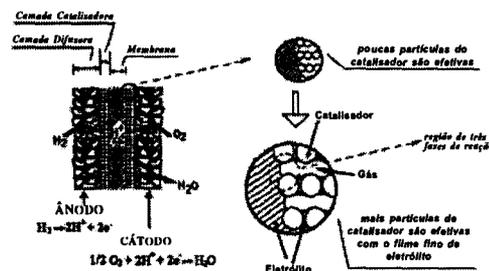
\* Conferência proferida na 22a Reunião Anual SBQ, Poços de Caldas, MG, 1999.

E-mail: ernesto@iqsc.sc.usp.br

Uma tecnologia que está despertando muito interesse a nível internacional para a propulsão de veículos, sem danificar o meio ambiente, é a das células a combustível<sup>1</sup>. A operação destas é, como veremos, intimamente ligada ao conceito de eletrocatalise.

## CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível já foram objeto de um artigo publicado nesta revista<sup>2</sup>. Como mostrado na Figura 1, para uma célula que utiliza uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde um combustível é oxidado, e um cátodo, onde oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz água como único produto da reação, ou seja que não ha produção de contaminantes. A circulação de elétrons no circuito externo da pilha assim formada produz o trabalho elétrico. Como se verá, em células operando em temperaturas moderadas (80-200°C) tanto a oxidação do combustível quanto a redução de oxigênio requerem materiais eletródicos de elevada atividade electrocatalítica<sup>3</sup>. Neste artigo, dar-se-a ênfase as células para veículos urbanos, sendo que atualmente a mais promissora opera com um eletrólito polimérico a 80°C.



**Figura 1.** Diagrama de uma célula a combustível de eletrólito polimérico sólido. O destaque mostra a região da tripla fase catalisador/eletrólito/gás reagente.

## ELETROCATÁLISE

As reações em eletrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece, ademais, a transferência de carga entre o reagente e o substrato. Para que aconteça essa transferência de carga em eletrodos metálicos é necessário que a energia do elétron no reagente seja igual a energia do nível de Fermi no

substrato. Esta situação é encontrada, por exemplo, no caso de um metal (livre de filmes superficiais) imerso numa solução que contém um sistema redox em equilíbrio. Por outro lado, se considerarmos a oxidação de um combustível ou a redução de oxigênio sobre um substrato metálico qualquer, não é de se esperar, em princípio, que essa situação energética seja atingida espontaneamente. Isto é devido a que ambas reações são geralmente altamente irreversíveis, e devem ser promovidas por outros meios. Uma forma óbvia de acelerar essas reações irreversíveis é trabalhar em temperaturas elevadas. Este princípio tem sido explorado em alguns tipos de células a combustível de alta temperatura ( $> 600^{\circ}\text{C}$ )<sup>4</sup>, mas estes dispositivos apresentam sérios problemas de materiais e ficam limitados a algumas aplicações estacionárias, enquanto se aguarda o desenvolvimento de novos materiais mais adequados para essas aplicações.

Por outro lado, quando o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente, a probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga, em temperaturas não muito acima da ambiente, aumenta consideravelmente, chegando a acontecer espontaneamente se a configuração for adequada. Os materiais que possuem esta propriedade são chamados de eletrocatalisadores e as características descritas fazem da platina um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica.

Infelizmente, quando se trata de oxidar combustíveis em eletrodos, se encontra que até recentemente o hidrogênio era o único que podia ser oxidado sobre platina com uma cinética suficientemente rápida, capaz de produzir elevadas densidades de corrente. Avanços muito recentes estão permitindo oxidar metanol sobre eletrodos a base de platina, mas as densidades de corrente ainda são menores que as obtidas com hidrogênio<sup>5</sup>.

A eletrocatalise da oxidação de hidrogênio sobre platina é muito eficiente e rápida e assim, nas células a combustível hidrogênio/oxigênio a eficiência da célula é limitada pela cinética muito mais lenta da reação de redução de oxigênio.

## O ELETROCATALISADOR

Quando se trata de utilizar um eletrocatalisador com base na platina, o custo é sem dúvida um fator de consideração, e os objetivos em um desenvolvimento são incorporar a quantidade mínima necessária e adaptar as condições para que o aproveitamento seja máximo. Entretanto, convém ressaltar que no custo total dos sistemas atuais a platina não constitui uma contribuição importante.

Visto que estamos considerando reações heterogêneas, a ideia intuitiva que surge é a de utilizar o eletrocatalisador em uma forma física que apresente a maior área superficial possível, o que é equivalente a dizer que as partículas deverão ser muito pequenas (nanopartículas). Entretanto, em sistemas eletroquímicos como as células a combustível  $\text{H}_2/\text{O}_2$  é necessário levar em conta a necessidade de formar uma **tripla fase reacional**, onde entram em contato o reagente gasoso, o catalisador e o eletrólito. A prática tem demonstrado que o simples agregado de partículas de catalisador não é a melhor solução para obter eficiências elevadas e pesquisas realizadas por muitos anos em diversos centros internacionais tem levado ao desenvolvimento dos chamados **eletrocatalisadores dispersos ou suportados**. Nestes materiais, as partículas de eletrocatalisador são ancoradas em um suporte adequado. Em sistemas eletroquímicos o suporte, que forma parte do eletrodo, deve ser condutor sendo comum o uso de pó de grafite. Métodos adequados<sup>6,7</sup> permitem fabricar esse catalisadores suportados com partículas de platina de 2 a 6 nm de diâmetro ancoradas em partículas de grafite de 20 a 50 nm. Exceto pelos materiais diferentes, os princípios seguidos são análogos aos empregados na catálise heterogênea.

## O ESTUDO DA ELETROCATÁLISE

### Eletrocatalise da Produção de Hidrogênio

Pelo discutido acima, a situação ideal hoje seria dispor de células a combustível que oxidam hidrogênio, enquanto se aguarda o desenvolvimento de eletrocatalisadores que permitam a oxidação direta de outros combustíveis, de preferência renováveis, com densidades de corrente elevadas. Isto é desejável porque deve ser notado que o hidrogênio não é um combustível primário: precisa ser produzido e, portanto, se configura apenas como um vetor energético. Ademais, a infra-estrutura para o armazenamento e distribuição de hidrogênio ainda apresenta algumas dificuldades e um custo elevado.

Visto que após a crise da década de 70 o preço dos combustíveis fósseis vem-se mantendo baixo, a forma mais barata de produzir hidrogênio na atualidade é através da reforma a vapor desses combustíveis. No país, este método é largamente utilizado pela Petrobras. O principal destino do hidrogênio é a fabricação de amônia e, a partir deste, fertilizantes. Sem considerar o fato de utilizar combustíveis fósseis, por si só preocupante, o hidrogênio obtido por reforma a vapor é bastante impuro. Ademais das impurezas contidas no combustível de partida, a reação produz uma quantidade razoável de CO (6-7%). Este CO não é tolerado nas células a combustível de baixa temperatura já que envenena o eletrocatalisador de platina. Assim, é necessário incluir uma segunda etapa para a oxidação do CO que reduz a concentração a 0,5-1%. Isto é aceitável para as células de ácido fosfórico que operam a  $200^{\circ}\text{C}$ , mas em células de eletrólito polimérico, que operam a  $80^{\circ}\text{C}$ , posteriores etapas de purificação devem reduzir o conteúdo de CO a menos de 10 ppm. Este problema está sendo atacado na atualidade com o desenvolvimento de catalisadores tolerantes a CO, que consistem em ligas de platina com metais (Ru, Mo e outros) que facilitam a oxidação do CO.

Uma solução para estes problemas seria utilizar hidrogênio produzido pela eletrólise da água, o qual é essencialmente puro. O problema é que o custo do hidrogênio eletrolítico é ainda razoavelmente maior que o custo do hidrogênio obtido por reforma a vapor. E é neste ponto que o conceito de eletrocatalise, relacionado com a produção de hidrogênio, se torna da maior importância. Tem sido demonstrado que o custo do hidrogênio eletrolítico, dentre outros fatores como o custo da eletricidade, é proporcional a voltagem de operação do eletrolisador<sup>8</sup>. Dependendo do tipo de eletrolisador, os materiais utilizados são o níquel para o ânodo e o aço carbono, ou também o níquel, para o cátodo. Sobre estes materiais, e para densidades de corrente operacionais ( $100\text{-}250\text{ mA cm}^{-2}$ ), os sobrepotenciais (potencial adicional sobre o valor de equilíbrio) das reações de desprendimento de hidrogênio (rdh) e oxigênio (rdo) atingem valores próximos a 400 mV para cada reação. Assim, considerando uma voltagem de operação do eletrolisador da ordem de 2 V por célula, esses sobrepotenciais podem contribuir com até 40% dessa voltagem.

Materiais eletrocatalíticos capazes de diminuir os sobrepotenciais da rdh e da rdo, estão sendo constantemente pesquisados. O Grupo de Eletroquímica de São Carlos vem trabalhando principalmente em materiais eletrocatalíticos a base de níquel para a rdh. Utilizando camadas eletrodepositadas sobre substratos de baixo custo (aço carbono) é possível obter eletrodos ativos com custo compatível com a tecnologia empregada. Assim, foram desenvolvidas ligas de Ni com metais de transição, tais como Ni-Fe<sup>9</sup>, e eletrodos de níquel que incorporam  $\text{S}^{10}$  ou sulfetos como  $\text{MoS}_2$ <sup>11</sup>. Uma outra abordagem tem sido produzir eletrodos de alta área superficial, através da eletrodeposição do níquel com metais como o Zn, que posteriormente são parcialmente dissolvidos em solução alcalina<sup>10</sup>. Neste caso grande parte do efeito é devido ao aumento de área eletroquimicamente ativa, mas existe também um efeito eletrocatalítico.

Em todos os casos, os materiais foram testados sob condições de operação continuada por períodos de tempo consideráveis e o mecanismo da rdh determinado com técnicas eletroquímicas avançadas como a espectroscopia de impedância<sup>10</sup>. Para ilustrar estes resultados, a Figura 2 mostra o sobrepotencial de um eletrocatalisador de Ni-Zn comparado com o do aço carbono.

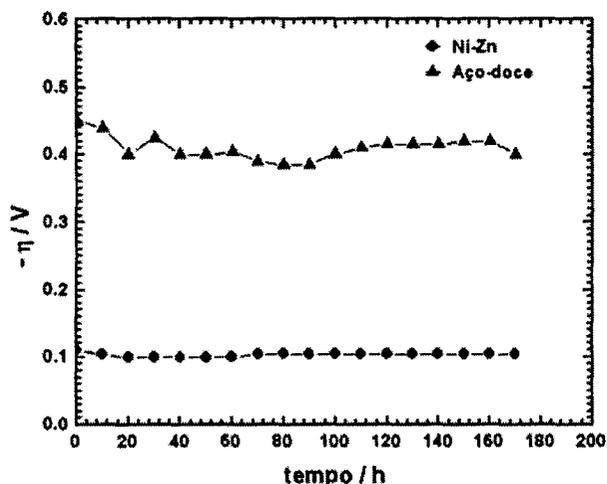


Figura 2. Sobrepotencial de operação a  $135\text{mA cm}^{-2}$  de um cátodo de Ni/Zn em comparação com um de aço doce (aço carbono) para a reação de despreendimento de hidrogênio. KOH 28%,  $70^\circ\text{C}$ .

#### A Eletrocatalise em Células a Combustível

Como já foi mencionado, as células a combustível que operam em temperaturas baixas ou moderadas precisam de catalisadores eficientes para promover as reações eletródicas. Dentre essas células, o maior destaque em anos recentes tem sido dado às células de eletrólito polimérico sólido (CEPS) que utilizam uma membrana de intercâmbio protônico como eletrólito e operam em temperaturas ao redor de  $80^\circ\text{C}$ . A importância destas células reside no fato de que apresentam uma elevada densidade de potência (perto de  $1\text{ kW kg}^{-1}$ ), pelo qual são as mais indicadas para aplicações em veículos. Tanto para a oxidação de hidrogênio quanto para a redução de oxigênio, a platina tem-se mostrado o catalisador mais eficiente nestas células. Na década de 60 estas células foram usadas no programa espacial Gemini da NASA e os catalisadores produzidos pela General Electric para as CEPS consistiam de partículas de platina pura, aglomeradas sobre o eletrólito polimérico, com cargas de 4 a  $10\text{ mgPt cm}^{-2}$ . Na década de 80, já tendo em vista aplicações terrestres, essa carga foi reduzida em catalisadores suportados para  $0,4\text{ mgPt cm}^{-2}$  e, nos últimos anos, para apenas  $0,1\text{-}0,2\text{ mgPt cm}^{-2}$ . Isto reflete o importante avanço realizado em termos da eletrocatalise.

#### Preparação do Catalisador

O eletrocatalisador de platina suportado em grafite é preparado a partir de uma solução de íons contendo platina (por exemplo  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) na qual é feita uma dispersão de grafite de alta área ( $>200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). Por ação de um reagente adequado, a platina é reduzida formando agregados de 2-6 nm sobre as partículas de grafite. Com base nestes princípios existem diversas variantes do método de preparação<sup>4,6</sup>. Recentemente, o Grupo de Eletroquímica de São Carlos desenvolveu um método muito prático e eficiente para a preparação destes eletrocatalisadores, que além dispensa tratamentos térmicos<sup>7</sup>. O método consiste em ancorar moléculas de ácido fórmico na superfície das partículas de grafite. Em contato com a solução de íons contendo platina, a redução é feita pelo ácido fórmico ancorado.

#### Caracterização física do catalisador

Os catalisadores suportados podem ser caracterizados quanto a sua composição através de raio-x. A largura da banda correspondente a platina pode ser utilizada também para determinar o tamanho das partículas de platina suportadas<sup>12</sup>. Isto também pode ser feito utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET)<sup>12</sup>. determinar o tamanho das partículas pode ser importante já que, apesar de algumas controversias, parece existir uma dependência da atividade eletrocatalítica com o tamanho das partículas.

#### Caracterização eletroquímica do catalisador

A caracterização eletroquímica do catalisador requer o condicionamento deste na forma de um eletrodo. Para operar em uma célula a combustível o catalisador disperso é usado na fabricação dos eletrodos de difusão de gás, mas esta não é a forma mais conveniente para caracterizar eletroquimicamente o material e as reações que em ele acontecem. Um método muito conveniente, desenvolvido no Grupo de Eletroquímica de São Carlos é o chamado Eletrodo Rotante de Camada Fina Porosa<sup>13</sup>. Este eletrodo é feito a partir de uma haste de PTFE do tipo usado em eletrodos rotantes convencionais. A Figura 3 ilustra a construção deste eletrodo. No suporte é colocado sob pressão um cilindro de grafite pirolítico, deixando um recesso de 0,1-0,2 mm. Esse recesso é preenchido com uma pasta feita do catalisador disperso aglutinado com uma suspensão  $\approx 2\%$  de PTFE obtida por diluição de uma suspensão comercial (por exemplo DuPont TM 30). O eletrodo assim obtido pode ser utilizado como um eletrodo rotante convencional.

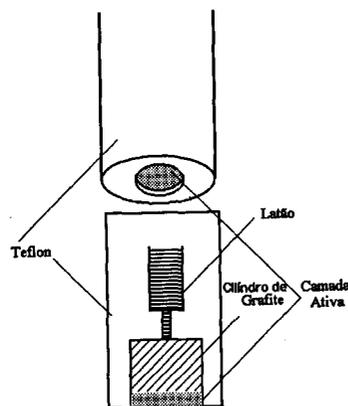


Figura 3. Diagrama do eletrodo rotativo de camada fina porosa.

A Figura 4 mostra um voltamograma cíclico obtido em meio ácido na ausência de oxigênio. O voltamograma é em muitos aspectos semelhante ao obtido em platina lisa, exceto pela menor definição dos picos da região de hidrogênio (0-0,3 V) e pela maior contribuição da dupla camada (corrente em 0,45 V), isto devido a presença do grafite. Pode-se notar na figura que a região de hidrogênio é bem caracterizada, o que permite determinar a área efetiva do catalisador de platina assumindo, como é usual, uma carga elétrica correspondente ao hidrogênio de  $210\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ <sup>14</sup>. A carga efetiva determinada desta forma resulta ser aproximadamente metade da obtida por MET ou raio-x. Isto mostra que muitos dos sítios ativos do catalisador não estão disponíveis para a reação, por obstrução ou falta de contato elétrico adequado. A Figura 5 mostra as curvas obtidas para a redução de oxigênio em meio ácido. A partir destas curvas é possível construir as curvas de Tafel mostradas na Figura 6. Aqui aparece um fato interessante dos catalisadores dispersos: os gráficos de Tafel em meio ácido mostram três

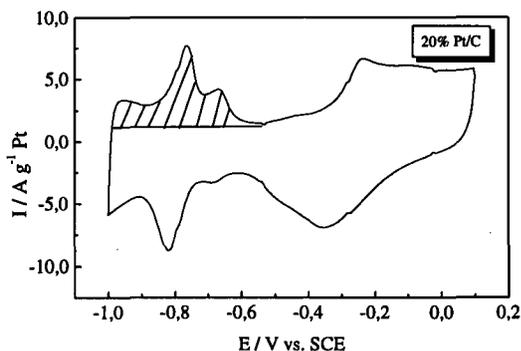


Figura 4. Voltamograma cíclico de um eletrodo de camada fina porosa com 20% Pt/C a 25 °C. Solução 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com nitrogênio.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . A área achuriada mostra a região de oxidação do hidrogênio adsorvido, cuja carga é utilizada para determinar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo.

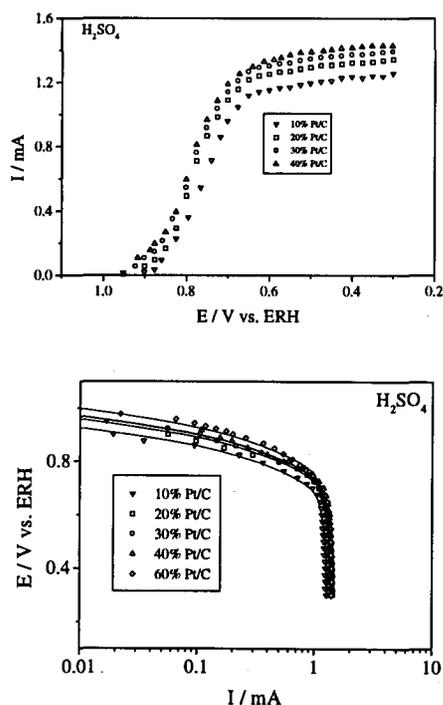


Figura 5. O gráfico acima mostra as curvas experimentais para a redução de oxigênio em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C, no eletrodo rotativo de camada fina porosa com diferentes composições do catalisador.  $f = 2500 \text{ rpm}$ . Embaixo, as curvas foram graficadas na forma logarítmica e ajustadas com o modelo do aglomerado inundado/filme fino (curvas contínuas).

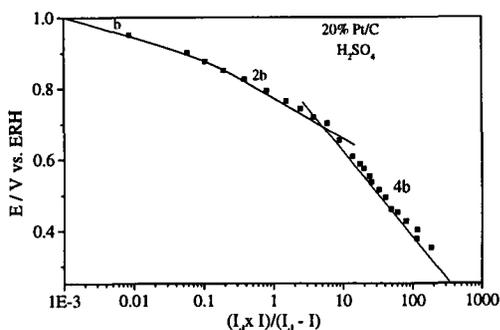


Figura 6. Gráfico de Tafel corrigido por transporte de massa obtido da Figura 5 para o catalisador 20% Pt/C. As retas foram ajustadas com o modelo do aglomerado inundado/filme fino.

tangentes (60, 120 e 240 mV década<sup>-1</sup>), assim como observado para os eletrodos de difusão de gás. Para a mesma situação, a platina lisa mostra apenas duas tangentes (60 e 120 mV década<sup>-1</sup>) que são explicadas a partir do fato de que acima de  $\approx 0,8 \text{ V}$  a redução de oxigênio acontece sobre uma superfície coberta de óxidos, onde a adsorção do oxigênio obedece uma isoterma de Temkin, enquanto que para potenciais menores a superfície está livre de óxidos e a adsorção obedece uma isoterma de Langmuir. Os próprios gráficos de Tafel mostram que quanto maior a tangente pior será o desempenho do eletrodo. Assim, resulta importante entender o porque de se observar uma segunda duplicação da tangente.

No caso do catalisador disperso a mudança no estado de oxidação da superfície poderia explicar a segunda duplicação da tangente de Tafel, mas não a primeira. Este fenômeno somente pode ser interpretado através de modelos. O escopo deste artigo não permite um aprofundamento em modelos de eletrodos dispersos, mas a importância de se utilizar modelos para interpretar os resultados experimentais deve ser enfatizada. Conjuntamente com o eletrodo de camada fina porosa, o uso do modelo do aglomerado inundado/filme fino para eletrodos de difusão de gás<sup>15</sup> tem dado resultados muito satisfatórios. Este modelo considera o catalisador disperso como formando aglomerados inundados pelo eletrólito que ademais estão envolvidos em um filme fino do mesmo eletrólito sem catalisador. Os aglomerados estão separados por canais hidrofóbicos que permitem a circulação do gás reagente. Assim, para o gás reagente atingir os sítios catalíticos deve difundir primeiro através do filme fino e depois dentro do aglomerado. O sucesso de utilizar conjuntamente o eletrodo de camada fina porosa com o modelo do aglomerado inundado/filme fino reside no fato de que o eletrodo de camada fina porosa é equivalente ao aglomerado, enquanto que o filme de difusão, de espessura dependente da velocidade de rotação do eletrodo é equivalente ao filme fino. Assim, o eletrodo de camada fina porosa é o equivalente experimental do modelo do aglomerado inundado/filme fino. A expressão corrente-potencial resultante da aplicação do modelo mostra que a corrente depende do sobrepotencial (de forma análoga a relação de Tafel) e ademais de dois parâmetros que levam em conta a difusão do oxigênio através do filme fino e dentro do aglomerado. A difusão no filme fino explica a primeira duplicação da tangente de Tafel, obtendo-se um bom ajuste da expressão teórica com os resultados experimentais usando apenas as tangentes observadas com platina lisa, ou seja 60 e 120 mV década<sup>-1</sup><sup>12</sup>. Igualmente, o modelo permite explicar os espectros de impedância obtidos em corrente alternada sobre os mesmos eletrodos<sup>12</sup>.

## APLICAÇÃO PRÁTICA DOS CATALISADORES: ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS

Os eletrodos de difusão de gás são os elementos essenciais de uma célula a combustível. A constituição de um eletrodo de difusão de gás<sup>16</sup> começa pelo suporte condutor, que pode ser um papel ou um tecido de grafite. Para se obter uma boa distribuição do gás reagente, que entra por trás do eletrodo, se aplica sobre o suporte, que tem poros grandes, uma camada composta de pó de grafite e PTFE. Esta camada tem por finalidade distribuir uniformemente o gás reagente no eletrodo e é denominada de camada difusora. Finalmente se aplica a camada catalítica que contém o catalisador disperso e também Nafion<sup>®</sup> para dar continuidade entre o eletrodo e a membrana/eletrólito. Ademais de nas células a combustível, os eletrodos de difusão de gás encontram diversas aplicações na tecnologia eletroquímica.

## AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL NO BRASIL

No Brasil o Grupo de eletroquímica de São Carlos era, até recentemente, o único que trabalhava na pesquisa e desenvol-

vimento de células a combustível. Os esforços foram concentrados inicialmente nas células de ácido fosfórico, mas nos últimos anos o trabalho tem sido dedicado as CEPS, envolvendo componentes, células unitárias e módulos operacionais de 100 W<sup>17</sup>. A potência das células operacionais tem sido racionalizada com base em um modelo macroscópico<sup>18</sup>, sendo os resultados interpretados posteriormente através de modelos microscópicos<sup>19</sup>.

Afortunadamente, a importância das células a combustível, e indiretamente o da eletrocatalise, tem sido reconhecido também a nível nacional. Atualmente, outros grupos de pesquisa e até empresas estão iniciando atividades na área de células. O maior destaque é de um consórcio integrado por EMTU, AAE, CESP, MME e USP desenvolvendo um projeto que tem por finalidade fazer uma demonstração com ônibus movidos com células a combustível H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> do tipo CEPS na cidade de São Paulo, para mostrar os benefícios práticos dos veículos não poluentes. A Tabela 1 mostra que grande parte da poluição produzida na Grande São Paulo e devida aos 25.000 ônibus movidos a diesel que circulam nessa área. Ao mesmo tempo, o ônibus é um veículo ideal para este tipo de demonstração, já que tem percursos e horários de operação prefixados. Os ônibus serão comprados de fabricantes internacionais, que os desenvolvem hoje a nível de protótipo, e será necessário implantar uma infra-estrutura operacional para os veículos e para o fornecimento do hidrogênio. O projeto é financiado pelo GEF (Global Environmental Facility) das Nações Unidas e colocará o Brasil à frente de muitos países que desenvolvem programas de combate a poluição ambiental em centros urbanos.

#### O SIGNIFICADO DA PESQUISA EM ELETROCATÁLISE

Parece interessante encerrar esta exposição com uma consideração sobre a importância da pesquisa em eletrocatalise e células a combustível a nível nacional. A existência de plantas geradoras de eletricidade ou ônibus urbanos com células a combustível em países desenvolvidos poderia dar a falsa impressão de que resta pouco a fazer. Mas a realidade é outra. Precisamos melhorar a eletrocatalise tanto da redução de oxigênio como da oxidação dos combustíveis utilizados hoje. O principal estímulo é que teoricamente há uma ampla margem para melhorar os processos eletrocatalíticos. Precisamos também encontrar eletrocatalisadores eficientes para oxidar outros combustíveis tecnologicamente importantes. Por exemplo, a eletrooxidação do etanol seria de grande interesse para o cenário energético do Brasil. Assim, resulta clara a necessidade de esforços e investimentos a nível de pesquisa fundamental e aplicada que possam fazer que a eletrocatalise, e os desenvolvimentos

resultantes da sua aplicação na tecnologia, forneçam todos os benefícios que se esperam.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESP, CNPq, FINEP e CAPES o apoio financeiro para estas atividades. Gostaríamos de destacar a participação dos membros da nossa equipe, Prof. Dr. Edson A. Ticianelli, Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho, Dr. Valdecir A. Paganin, Dra M. Janete de Giz e Dra. Joelma Perez, assim como a outros colaboradores e alunos de pós graduação.

#### REFERÊNCIAS

1. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica*; Editora da Universidade de São Paulo; São Paulo, SP, 1998.
2. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Quím. Nova* **1989**, *12*, 268
3. Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W.; *Electrochemistry*; Wiley-VCH; Weinheim, 1998.
4. Kordesch, K.; Simader, G.; *Fuel Cells and their Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
5. Hogarth, M.; Christensen, P.; Hamnett, A.; Shukla, A.; *J. Power Sources*. **1997**, *69*, 113, 125.
6. Jalan, V.; *US Patent*. **1979**, *4*, 136, 059.
7. Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A.; Pinheiro, A. L. N.; Perez, J.; *Brazilian Patent*. Deposited.
8. Bockris, J. O'M. In *Comprehensive Treatise on electrochemistry*, V. 3; Bockris, J. O'M.; Yeager, E.; Conway, B. E., Eds.; Plenum, N. Y., 1985; p 505.
9. Carvalho, J.; Tremiliosi-Filho, G.; Avaca, L. A.; Gonzalez, E. R.; *Int. J. Hydrogen Energy*. **1989**, *14*, 161.
10. Giz, M. J.; Ferreira, M.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; *J. Appl. Electrochem*. **1993**, *23*, 641.
11. Albertini, L. B.; Angelo, A. C. D.; Gonzalez, E. R.; *J. Appl. Electrochem*. **1992**, *9*, 888.
12. Perez, J.; Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A.; *Electrochim. Acta*. **1998**, *44*, 1329.
13. Calegari, M. L.; Perez, J.; Tanaka, A. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Denki Kagaku*. **1996**, *64*, 436.
14. Watanabe, M.; Makita, K.; Usami, H.; Motoo, S.; *J. Electroanal. Chem*. **1986**, *197*, 195.
15. Springer, T. E.; Raistrick, I. D.; *J. Electrochem. Soc*. **1989**, *136*, 1594.
16. Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *J. Appl. Electrochem*. **1996**, *26*, 297.
17. Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *J. Power Sources*. **1998**, *70*, 55.
18. Gonzalez, E. R.; *J. Electrochem. Soc*. **1996**, *143*, L 113.
19. de Sena, D. R.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Electrochim. Acta*. **1998**, *43*, 3755.