



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**

Instituto de Química  
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**“ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE  
ETANOL EM ELETRODÉPOSITOS DE PtRu. ESTUDO DO  
EFEITO DA RUGOSIDADE NA ATIVIDADE CATALÍTICA.”**

**Enilda de Oliveira Carvalho**

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Martha Janete de Giz

Coorientador: Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara

Campo Grande - 2014



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**

**Instituto de Química**  
**Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado**



**“ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE  
ETANOL EM ELETRODÉPOSITOS DE PtRu. ESTUDO DO  
EFEITO DA RUGOSIDADE NA ATIVIDADE CATALÍTICA.”**

**Enilda de Oliveira Carvalho**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Martha Janete de Giz

Coorientador: Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara

Campo Grande - 2014

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Matilde e Alci que sempre incentivaram e me apoiaram em meus estudos.

## AGRADECIMENTOS

Para a realização desta dissertação de mestrado pude contar com a colaboração de algumas pessoas, que de alguma maneira contribuíram para a realização de mais esta etapa em minha vida. Desta maneira gostaria de agradecer:

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Martha Janete de Giz, por toda a sua paciência, dedicação e conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento desta pesquisa;

Ao Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara pela oportunidade e incentivo em desenvolver este projeto;

Aos professores do Instituto de Química da UFMS pelos conhecimentos transmitidos em minha formação acadêmica;

À minha família, minha mãe Matilde, meu pai Alci e meu irmão Érico por sempre estarem ao meu lado, me incentivando e apoiando em minhas decisões;

Aos meus colegas de laboratório pela convivência, companheirismo e ajuda profissional durante todo esse tempo;

Ao CNPq, PROPP/UFMS, CAPES e FUNDECT, pelo apoio financeiro e material;

Enfim, a todas as pessoas que sempre torceram por mim e me ajudaram a seguir em frente em meus objetivos.

## RESUMO

Neste trabalho eletrodépósitos de PtRu foram testados como eletrocatalisadores para a reação de eletrooxidação de etanol em meio ácido em função de sua rugosidade superficial. Para tanto, eletrocatalisadores de PtRu de composição atômica fixa foram obtidos a partir da redução de seus íons sobre substratos de ouro em diferentes tempos de eletrodeposição. Em seguida, estes eletrocatalisadores foram caracterizados eletroquimicamente pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Através de experimentos de remoção oxidativa de uma monocamada de CO as áreas eletroativas foram determinadas para todos os catalisadores. Os resultados mostram que a atividade eletrocatalítica intrínseca destes materiais (após normalização pela área) é função do tempo de eletrodeposição e, portanto, da rugosidade superficial. Especificamente, a atividade catalítica atinge um máximo para tempos de eletrodeposição da ordem de 15 minutos e depois diminui. A diminuição para os eletrodos muito rugosos foi interpretada em termos de uma maior resistividade superficial quando são depositadas múltiplas camadas de PtRu. Objetivando entender as diferenças nas respostas eletroquímicas em termos das vias de oxidação de etanol, acompanhou-se o desenvolvimento das bandas de dióxido de carbono e ácido acético (os principais produtos de oxidação) pelo uso da técnica de FTIR *in situ*. Os resultados espectroscópicos mostram que à medida que as superfícies se tornam mais rugosas a via de formação de CO<sub>2</sub> é favorecida em detrimento da produção de ácido acético. Estes resultados são coerentes com o comportamento eletroquímico da série de eletrodépósitos e foram interpretados a partir da maior habilidade que as superfícies rugosas têm de promover múltiplas interações entre os intermediários de reação e os sítios ativos, o que eventualmente resulta na quebra da molécula e na sua oxidação a CO<sub>2</sub>. Os resultados trazem profundas implicações para o desenvolvimento de eletrocatalisadores capazes de eletrooxidar etanol, uma vez que a rugosidade superficial é um parâmetro controlável, que pode, em última instância, determinar o rendimento eletroquímico destes materiais.

## ABSTRACT

In this work PtRu electrodeposits were tested as electrocatalysts towards the ethanol electrooxidation reaction in acidic media in function of their superficial roughness. In order to do this, PtRu electrocatalysts of fixed composition were obtained throughout the reduction of their ions on gold substrates at several electrodeposition times. Afterwards, these catalysts were characterized electrochemically by techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry. By using experiments of stripping of a monolayer of CO the electroactive areas were determined for all the catalysts. Results show the intrinsic electrocatalytic activity of these materials (after normalized per area) is dependent on the electrodeposition time and hence, on the superficial roughness. Namely, the catalytic activity reaches a maximum for electrodeposition times around 15 min and diminishes afterwards. The decrease for the rougher electrodes was interpreted in terms of a higher superficial resistivity caused by the deposition of multiple layers of PtRu. Aiming to understand the differences in the electrochemical responses in terms of the ethanol oxidation pathways, we follow the development of the bands referent to carbon dioxide and acetic acid (the major oxidation products) by using the *in situ* FTIR technique. Spectroscopic results show that as the surfaces become rougher the pathway that leads to the formation of CO<sub>2</sub> is favored at the expenses of the production of acetic acid. Such results are coherent with the electrochemical behavior of the series of electrodeposits and were interpreted in terms of a higher ability of rough surfaces to promote multiple interactions between the reaction intermediates and the active sites that eventually promote the scission of the molecule and its oxidation to CO<sub>2</sub>. Results bring profound implications for the development of electrocatalysts able to electrooxidize ethanol, once the superficial roughness is a tunable parameter which can, ultimately, determine the electrochemical yield of these materials.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Esquema da célula de hidrogênio.....	3
<b>Figura 2.</b>	Célula eletroquímica convencional com entrada para três eletrodos.....	9
<b>Figura 3.</b>	(a) Célula de eletrodeposição para os metais PtRu, e eletrodo de ouro (b) antes da eletrodeposição e (c) após a deposição de PtRu..	11
<b>Figura 4.</b>	Esquema de uma voltametria cíclica adaptado da Ref. [18].....	12
<b>Figura 5.</b>	Experimento cronoamperométrico. a) salto de potencial. b) fluxo de corrente em função do tempo, adaptada da Ref. [18].....	13
<b>Figura 6.</b>	Célula espectroeletroquímica de três eletrodos usada nos experimentos de espectroscopia de FTIR <i>in situ</i> .....	16
<b>Figura 7.</b>	Perfil voltamétrico do eletrodo de ouro policristalino, usado como substrato para as eletrodeposições, obtido em solução aquosa de HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	18
<b>Figura 8.</b>	Voltamogramas cíclicos obtidos a 0,05 V s <sup>-1</sup> em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> para eletrodepósitos de PtRu (60:40) em diferentes tempos de eletrodeposição.....	19
<b>Figura 9.</b>	Voltamograma da remoção de CO em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> na faixa de potenciais de 0,05 – 0,9 V a 0,02 V s <sup>-1</sup> .....	21
<b>Figura 10.</b>	Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodepósitos PtRu, em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,1 mol L <sup>-1</sup> de CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH a 0,05 V s <sup>-1</sup> , T = 25 °C.(tempos de eletrodeposição indicados nas figuras).....	23
<b>Figura 11.</b>	Cronoamperogramas dos eletrodepósitos de PtRu obtidos a 0,5 V durante 30 minutos na presença de etanol 0,1mol L <sup>-1</sup> + HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	25
<b>Figura 12.</b>	Curvas de polarização obtidas para diferentes eletrodepósitos (indicados) na presença de etanol 0,1 mol L <sup>-1</sup> + HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> durante a aquisição dos espectros de FTIR <i>in situ</i> .....	26
<b>Figura 13.</b>	Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos para os eletrodepósitos PtRu (A) 1 min; (B) 8 min; (C) 15 min e (D) 20 min, na presença de etanol 0,1 mol L <sup>-1</sup> + HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Espectros calculados a partir de 64 interferogramas. Resolução de 8 cm <sup>-1</sup> . Janela ótica plana de CaF <sub>2</sub> .....	27

- Figura 14.** Absorbância máxima de CO<sub>2</sub> obtida por acompanhamento do stripping de CO extraída de espectros de FTIR *in situ* obtidos com os eletrodos polarizados a 0,6 V na presença de HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e uma monocamada de CO.....30
- Figura 15.** Razão entre as absorbâncias de CO<sub>2</sub> detectadas a partir da eletrooxidação de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol (Fig. 13) e da absorbância máxima, obtida a partir do stripping de CO.....32
- Figura 16.** Razão entre as absorbâncias de ácido acético e CO<sub>2</sub> detectadas a partir da eletrooxidação de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol (Fig. 13) em função do potencial dos eletrodos.....33

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b>	Áreas eletroativas determinadas por <i>stripping</i> de CO e os correspondentes Fatores de Rugosidade para os diferentes eletrodepósitos de PtRu.....	22
------------------	---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

PEMFC- Proton Exchange Membrane Fuel Cells

FTIR- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ*

ET- Eletrodo trabalho

CE- Contra eletrodo

ER – Eletrodo de referencia

Ei- Potencial inicial

Ef – Potencial final

v– Velocidade de varredura

VC– Voltametria cíclica

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELA.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>7</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>8</b>
3.1. Limpeza dos materiais.....	8
3.2. Reagentes e soluções.....	9
3.3. Confeção dos eletrodos.....	10
3.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	11
3.5. Procedimento de normalização da área real ativa.....	14
3.6. Caracterização espectroscópica.....	14
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>18</b>
4.1. Formação dos eletrodos.....	18
4.2. Caracterização dos eletrodos.....	19
4.3. Determinação das áreas eletroativas dos eletrodos PtRu.....	20
4.4. Eletrooxidação do etanol.....	22
4.5. Análise cronoamperométrica.....	24
4.6. Análise espectroeletróquímica por FTIR <i>in situ</i> .....	26
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>35</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>36</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A atividade humana desde o início da revolução industrial, parece estar a aumentar o calor e a eliminação de dióxido de carbono na atmosfera. Diversos modelos adotados por órgãos ligados à distribuição e pesquisa na área de energia preveem que a demanda anual por eletricidade aumentará entre 1,6 e 2,6 % ao ano até 2020 [1-4].

Considerando a ausência de poluição, a composição do ar atmosférico teria como principais constituintes  $N_2$  (78 %),  $O_2$  (21 %), gases nobres (Argônio, Criptônio, etc) cerca de (0,93 %),  $CO_2$  (0,03%) e vapor de água.

No entanto, nos grandes centros urbanos tem-se a presença de outros componentes atmosféricos tais como, monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre ( $SO_3$ ,  $SO_2$ ), óxidos de nitrogênio ( $NO_2$ ,  $NO_3$ ), materiais particulados (fuligem e fumaça) e restos de combustíveis não queimados, todos provavelmente obtidos da reação de combustão de combustíveis fósseis. Além de ser uma fonte não renovável e altamente poluidora, a utilização de combustíveis fósseis como fonte de potência tem outro aspecto negativo: o baixo rendimento energético, devido a limitações termodinâmicas.

Desta maneira, a busca por energias alternativas para diminuir essa emissão de gases poluentes na atmosfera tem sido constante nos últimos tempos, dentre as preferidas estão a energia eólica, solar, geotérmica, hidrelétrica, nuclear, carvão e gás natural. No entanto, as células a combustível de membrana polimérica sólida PEMFC (do inglês “*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*”) têm recebido um papel de destaque nos últimos anos.

As células a combustíveis são uma tecnologia com grande potencial e variedades de aplicações, inclusive em substituição a energia elétrica em veículos e motores estacionários [5].

O grande interesse está na indústria automobilística, que já disponibilizam de ônibus e carros movidos a células a combustível. Estes dispositivos são sistemas capazes de converter energia química armazenada nos reagentes em energia elétrica e calor, através de um par de reações eletroquímicas acopladas entre si, tendo como subproduto principal água e/ou dióxido de carbono, o que é de grande vantagem em relação ao meio ambiente.

Além disso, as PEMFC são sistemas silenciosos e de fácil acondicionamento, possuem alta eficiência, alta densidade energética e as temperaturas de funcionamento são relativamente baixas (por volta de 90°C).

Existem dois tipos de células eletroquímicas, as células eletrolíticas e as células galvânicas. As eletrolíticas são processos não espontâneos ao qual a energia obtida por uma fonte externa é convertida em uma reação química, já as células galvânicas são processos espontâneos no qual as reações químicas são convertidas em energia elétrica, transformando a energia em trabalho útil [6].

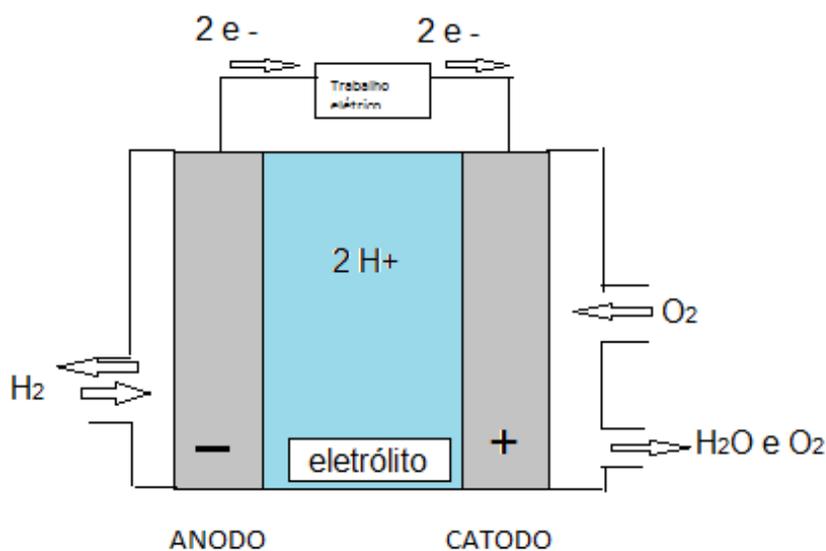
Desta forma, as células a combustíveis se tratam de células galvânicas, que normalmente possuem em seu compartimento, dois eletrodos porosos, cuja composição depende do tipo de célula, separados por um eletrólito, conectados a uma fonte externa.

Nos últimos tempos, as células de hidrogênio foram as que mais se destacaram por apresentarem uma maior corrente, mesmo assim ultimamente, outras células utilizando combustíveis como o metanol e etanol, também apresentarem grande interesse por pesquisadores da área.

O princípio de funcionamento destas células está baseado na oxidação do combustível em questão (hidrogênio, metanol ou etanol) no anodo e a redução do oxigênio no catodo. Na célula de hidrogênio acontece quando o hidrogênio gasoso (combustível) dissolve-se com o eletrólito, liberando elétrons e formando prótons  $H^+$  na

superfície do eletrodo. Os prótons são formados no anodo e transportados para o catodo onde reagem formando o produto da reação: água. A reação geral que acontece nesta célula é:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ .

A representação do funcionamento de uma célula de hidrogênio/oxigênio é demonstrada na figura 1 [6].



**Figura 1. Esquema da célula de hidrogênio adaptado da referência [6].**

Dentre os álcoois estudados, o metanol tem se mostrado o mais promissor, por apresentar apenas um átomo de carbono e um grupo hidroxila, o que facilita a sua oxidação [7].

Apesar disso, o metanol possui certa desvantagem por não se adsorver em qualquer tipo de superfície, são poucos os materiais em que ele se adsorve, em meio ácido, por exemplo, normalmente utilizadas platina e as ligas de platina por serem sensíveis na oxidação de metanol. O mecanismo das etapas de oxidação de metanol ainda está sendo esclarecido, pois as reações apresentam vários intermediários [8].

A oxidação de metanol se dispõem de duas fases: a adsorção de metanol sobre os sítios favorecidos na superfície do eletrodo e a perda sequencial de prótons que se convertem em CO adsorvido linearmente na superfície [8].

O uso das células de combustível a etanol é de grande interesse para o país, por se tratar do maior produtor de produtos derivados da cana de açúcar, entre eles o próprio etanol. O etanol celulósico, feito de restos de plantas e bagaço da cana de açúcar tem chance de se tornar mais utilizado que o convencional nos próximos anos, tudo indica que em 2014 a primeira usina de etanol celulósico será inaugurada próxima a Maceió [9].

No sentido de se aproveitar os recursos naturais e tecnológicos existentes no nosso país, tem-se um crescente interesse em desenvolver sistemas com a utilização do etanol que possam ser usados em dispositivos portáteis, veículos elétricos e híbridos.

Desta maneira, o uso de células a combustível de etanol merece muita atenção, pois além do etanol se tratar de uma molécula orgânica pequena, também possui uma alta densidade de energia, onde na oxidação completa gera uma energia considerável, com a liberação de 12 elétrons quando acontece a oxidação completa a  $\text{CO}_2$ .

O mecanismo para a oxidação de etanol pode acontecer por dois caminhos principais, onde acontecem reações paralelas com a formação de intermediários parcialmente oxidados comprometendo seriamente o rendimento dos sistemas [10-12].

Subsequente numa via reacional se forma acetaldeído, que pode então ser convertido a ácido acético (um dos produtos da oxidação). Numa segunda via forma-se CO, que dá origem à formação de  $\text{CO}_2$ . Neste contexto a reação de formação de ácido acético pode ser considerada um problema, pois são transferidos 4  $e^-$ , o que reduz a densidade total de energia a um terço da capacidade teórica, quando se considera a formação de  $\text{CO}_2$  (que envolve 12  $e^-$ ) [13].

Como o etanol se trata de um combustível renovável e polui menos que o metanol, ele é um grande candidato para a utilização em células a combustíveis, o maior desafio a ser superado na eletrocatalise é a perda de energia que acontece com a formação destes intermediários.

A formação de acetaldeído e ácido acético é dependente da concentração de etanol utilizada, para concentrações de etanol inferiores a 0,1 M, o ácido acético é o maior produto de oxidação (seis vezes maior que o CO<sub>2</sub>). Além disso, o ácido acético apresenta um rendimento máximo para concentrações de etanol entre 0,1 e 0,4 M e então se deteriora [14].

O primeiro sinal detectável para o acetaldeído foi observada a 0,1 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Existe uma dificuldade intrínseca na detecção de acetaldeído, devido à sua baixa capacidade de adsorção, mas considerando o rápido crescimento da quantidade de ácido acético em baixas concentrações de etanol, a ausência de acetaldeído sob estas condições pode ser explicada pela sua posterior conversão a ácido acético [14].

Apesar dos grandes avanços, alguns fatores ainda limitam a viabilidade das células PEMFC tanto do ponto de vista tecnológico como comercial. Um destes fatores é o alto custo dos catalisadores responsáveis pelas reações que geram energia elétrica, já que se utilizam platina, metal escasso e de alto valor comercial.

Além disso, outro ponto crítico é a presença de intermediários da reação que permanecem fortemente adsorvidos na superfície da platina. Esse envenenamento diminui o número de sítios ativos para a reação, inibindo a ação eletrocatalítica da platina. Sendo assim, a oxidação de etanol sobre superfícies de platina tem sido objeto de estudo em muitos trabalhos.

O uso de catalisadores bifuncionais está cada vez mais frequente devido a estes problemas causados por eletrodos de platina. Desta maneira a utilização de metais

associados à platina, como Rutênio, Estanho, Ródio entre outros é uma alternativa para a diminuição da formação destes produtos paralelos que causam o envenenamento da célula, visto que os subprodutos são tóxicos e reduzem a densidade energética do etanol.

O Rutênio possui a característica de formar espécies oxigenadas a baixos potenciais. Portanto facilita a conversão de acetaldeído para ácido acético, essa característica depende da sua composição, pois dependendo o Rutênio possui a capacidade de bloquear os sítios dificultando a oxidação [15].

Portanto, neste trabalho foi determinada uma composição fixa de PtRu (60:40), visto que foi a melhor composição estabelecida, onde o Ru possui sua melhor atividade quando em presença de Pt, a composição máxima para Ru é de aproximadamente 50 % exibe o máximo de atividade para CO adsorvido [16].

Com o aumento da rugosidade superficial do catalisador há uma maior formação de CO<sub>2</sub>, indicando que a quebra da ligação C-C é facilitada sobre este tipo de superfície [17]. A produção de CO<sub>2</sub> é favorecida quando a rugosidade é maior, enquanto a banda de ácido acético encontrada na técnica de FTIR, é apenas um pouco maior [17].

Com base nestes resultados, pretende-se neste trabalho realizar um estudo sistemático da influência da rugosidade do catalisador na atividade eletrocatalítica para a reação de eletrooxidação de etanol.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo sistemático da influência do efeito de rugosidade superficial em catalisadores de PtRu na proporção atômica 60:40 na eletrocatalise da reação de oxidação de etanol, em diferentes tempos de eletrodeposição, utilizando como eletrólito  $\text{HClO}_4$  (0,1 M), através de técnicas eletroquímicas e da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ* (FTIR).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Limpeza dos materiais

, Os materiais de vidro foram limpos com solução de permanganato de potássio alcalina ( $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ ), que foi preparada com a adição de aproximadamente 80 g de  $\text{KMnO}_4$  e 40 g de  $\text{KOH}$ . Em seguida, o volume da solução foi completado para 1 L utilizando-se água destilada e deionizada (Milli-Q). A solução de peróxido de hidrogênio ácida, foi preparada em um béquer de 1 L, sendo 30% em volume da solução original de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seguida da adição de 2% em volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e água Milli-Q.

O procedimento de limpeza dos materiais consistiu na imersão das vidrarias em solução alcalina de  $\text{KMnO}_4$  por aproximadamente 24 horas. Os eletrodos e as ponteiros também foram imersas nessa solução, durante 40 minutos. Em seguida, os materiais foram imersos na solução ácida de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), durante 30 minutos, depois tudo foi enxaguado em água deionizada. A finalização do procedimento de limpeza consistiu na fervura dos materiais em água Milli-Q por 3 vezes.

O eletrodo de trabalho (ET) deve estar livre de contaminantes para isso o mesmo foi muito bem polido com alumina e depois lavado com água do Milli-Q, logo foi imerso por 40 minutos em solução alcalina de  $\text{KMnO}_4$  e por mais 30 minutos em peróxido de hidrogênio, finalmente lavado com água em abundância e fervido por 3 vezes.

### 3.2. Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas com água Milli-Q (18,2 MΩcm), etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (99,5 % Merck, P.A), e ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>, (70 %) Merck).

Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 2), sendo o contra-eletródo (CE) uma tela de platina e como eletródo de referência (ER) foi utilizado um eletródo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na mesma solução de trabalho antes de cada experimento. Como eletródo de trabalho (ET) foram utilizados eletrodepósitos de PtRu preparados com diferentes tempos de eletrodeposição. Os experimentos eletroquímicos e as eletrodeposições foram realizados em um potenciostato-galvanostato da marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 128N).



**Figura 2. Célula eletroquímica.**

As soluções para eletrodeposição foram preparadas em HClO<sub>4</sub> 0,1 M contendo 1,555 µL de ácido hexacloroplátinico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Aldrich, P.A.) e 0,0207 g cloreto de rutênio (RuCl<sub>3</sub>, Aldrich, P.A.) para a obtenção de eletrodepósitos com composição atômica 60:40 de Pt:Ru.

### **3.3. Confeção dos eletrodepósitos**

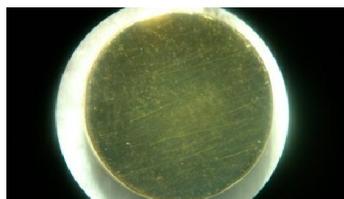
Os eletrodos de PtRu (60:40) foram preparados como eletrodepósitos em substratos de Au (disco de ouro policristalino, com 0,785 cm<sup>2</sup> de área geométrica). Foi utilizado o ouro como substrato por se tratar de um metal inerte, pois não apresenta atividade para eletrooxidação de etanol no intervalo de potencial de 0,05 a 0,9 V em HClO<sub>4</sub>, evitando assim a interferência do mesmo nas respostas voltamétricas dos eletrodepósitos.

A composição atômica 60:40, foi escolhida para este estudo com base em um estudo anterior realizado por Camara et al. onde verificou-se que a máxima atividade para a eletrooxidação de etanol em 0,1 M de etanol, se dá nesta composição [14].

Os metais foram eletrodepositados com a utilização de uma célula específica para eletrodepósitos (Figura 3 a), contendo a solução preparada com os sais de platina e rutênio (60:40), através da aplicação de potencial de 0,05 V vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio), durante os tempos de 0,5; 1; 5; 8; 10; 12; 15 e 20 minutos, sendo este o critério utilizado para o controle de rugosidade. Estes experimentos foram realizados em triplicata para cada tempo de eletrodeposição.



(a)



(b)



(c)

**Figura 3. (a) Célula de eletrodeposição para os metais PtRu, e eletrodo de ouro (b) antes da eletrodeposição e (c) após a deposição de PtRu.**

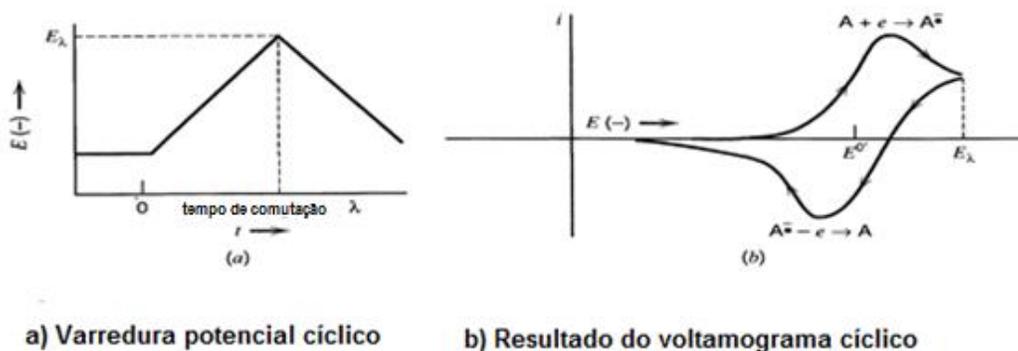
### 3.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodepósitos

Depois de preparados, os catalisadores foram avaliados quanto a sua atividade eletrocatalítica através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Essas técnicas permitem a caracterização eletroquímica dos eletrodepósitos, bem como determinação da área eletroativa dos catalisadores e, subsequentemente, da atividade catalítica intrínseca dos diferentes materiais.

A voltametria cíclica é uma técnica potenciodinâmica, que é normalmente utilizada para fins qualitativos em processos eletroquímicos, onde a partir de um

potencial inicial em que não acontece nenhuma reação de redução e oxidação, é realizada uma medida da variação da corrente em função do potencial de acordo com o eletrodo de trabalho (ET) em relação a um eletrodo de potencial conhecido, eletrodo de referência (ER), com a utilização de uma fonte externa (potenciostato), dando origem a um voltamograma.

Desta maneira, acontece uma varredura a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ), com uma velocidade de varredura ( $v$ ) constante, até as regiões catódicas, onde acontece a redução das espécies atingindo um potencial final ( $E_f$ ), onde não acontece mais nenhuma reação de redução, o potencial é varrido em sentido as regiões anódicas atingindo novamente o potencial inicial, fechando – se o ciclo, de acordo com o esquema mostrado na Figura 4.



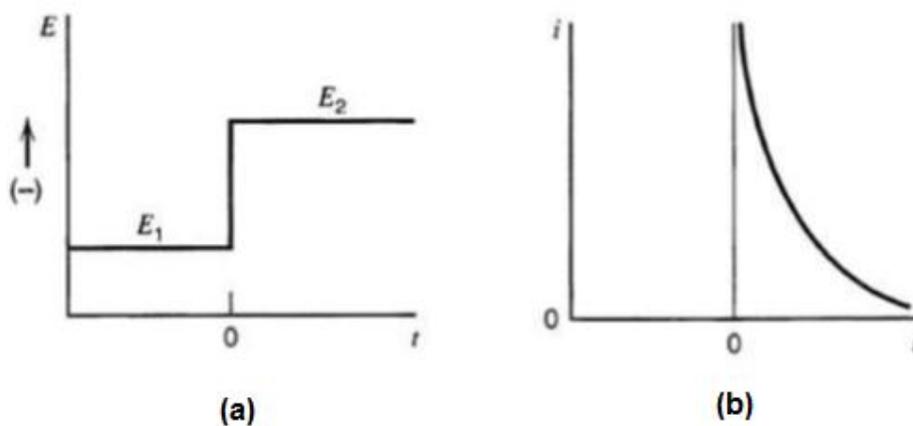
**Figura 4. Esquema de uma voltametria cíclica. Adaptado da Ref. [18].**

Neste trabalho, a voltametria cíclica foi utilizada na investigação do comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos em meio ácido, na determinação da carga de oxidação de CO pré-adsorvido (*Stripping* de CO) e no estudo da eletrooxidação de etanol.

A eletrooxidação de etanol nos diferentes eletrodos foi verificada na presença de 0,1 M de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . O procedimento consistiu na adição de etanol 0,1 M à célula eletroquímica, seguida de voltametria cíclica de 0,05 V a 0,90 V a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

A cronoamperometria é uma técnica potenciostática, também utilizada em processos eletroquímicos ou para determinação da cinética em mecanismos de reações eletródicas. Ela é utilizada para medir as correntes geradas pela redução ou oxidação das espécies, devido a um salto de potencial externo aplicado em função do tempo.

Com a aplicação deste potencial, o eletrodo passa a ser sensível a um gradiente de concentração entre a superfície e a solução estudada. Com o passar do tempo a região onde ocorrem estas reações aumentam, demorando mais tempo para a espécie chegar a superfície do eletrodo, resultando na diminuição de corrente em função do tempo observada no cronoamperograma, representado na figura 5B.



**Figura 5. Experimento cronoamperométrico. a) salto de potencial. b) fluxo de corrente em função do tempo, adaptada da Ref. [18].**

Os experimentos cronoamperométricos foram avaliados pelas curvas corrente-tempo, para verificar a atividade de cada eletrodo estudado. Para isso, o eletrodo foi mantido a 0,05 V em  $\text{HClO}_4$  0,1 M e 0,1 M de etanol foi adicionado à célula eletroquímica. Depois foi aplicado um salto de potencial de 0,05 V a 0,50 V e as

respostas de corrente-tempo foram acompanhadas ao longo de 30 minutos. Esse procedimento foi realizado em triplicata e permitiu comparar as atividades catalíticas dos diferentes eletrodepósitos de Pt:Ru.

### 3.5. Procedimento de determinação da área eletroativa

A determinação da área superficial eletroquimicamente ativa dos eletrodepósitos de PtRh foi realizada através de *stripping* de CO (remoção oxidativa de CO) que consistiu na saturação da solução (contendo apenas o eletrólito suporte – HClO<sub>4</sub> 0,1 M) com monóxido de carbono, por borbulhamento do gás durante 5 minutos em 0,05 V vs ERH. Em seguida o excesso de CO foi eliminado da solução pelo borbulhamento de N<sub>2</sub> durante 15 minutos, seguido da obtenção dos voltamogramas cíclicos a 0,02 V s<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 0,05 a 0,9 V.

O cálculo da área eletroativa dos eletrodos foi realizado pela integração da área do pico de oxidação de CO, em que foi admitido como linha base o segundo ciclo da medida eletroquímica. Os valores obtidos pela integração são expressos em A.V (ou C.V s<sup>-1</sup>). Após calculados, esses valores foram divididos pela velocidade de varredura de potencial utilizada no experimento de remoção oxidativa de CO (0,02 V s<sup>-1</sup>), obtendo-se, dessa forma, a carga envolvida no processo de oxidação do CO a CO<sub>2</sub> (expresso em C). A área eletroativa dos eletrodepósitos foi obtida, considerando a carga envolvida para a oxidação de uma monocamada de CO linearmente adsorvido sobre a superfície de Pt, que é de 420 μC cm<sup>-2</sup> [19].

### 3.6. Caracterização espectroscópica

A técnica de espectroscopia vibracional com transformada de Fourier (FTIR, do Inglês *Fourier Transform Infrared*) foi utilizada para detecção dos produtos de reação e na determinação de espécies intermediárias adsorvidas à superfície do eletrodo [20].

Nesta técnica uma célula eletroquímica adaptada para este fim é acoplada a um banco óptico que permite que o feixe de IR atravessa a camada de solução entre o eletrodo e o fundo da célula, que neste caso é uma janela óptica transparente à radiação infravermelha. O eletrodo de trabalho é geralmente um disco polido do metal usado como catalisador, e é colocado contra a janela. A célula espectroeletroquímica utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 6. Entre o eletrodo e a janela óptica forma-se uma camada fina de eletrólito (1-10  $\mu\text{m}$ ). O uso desta camada fina minimiza a absorção do feixe de IR pelo solvente. Ao longo da camada fina o feixe de radiação infravermelho, é parcialmente absorvido pelas espécies ou grupamentos químicos que estejam na superfície do eletrodo ou em solução, gerando bandas de absorção características. Os espectros coletados são calculados como a razão entre os interferogramas obtidos em dois potenciais de eletrodo. O espectro a um destes potenciais (preferencialmente onde não ocorrem reações) é usado como referência. Desta forma, mudanças que ocorrem em função do potencial (tais como mudanças conformacionais, reações de oxidação ou redução, etc.) podem ser monitoradas.

O uso da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* permite que se estabeleça um vínculo direto entre os parâmetros eletroquímicos (como a corrente que circula no sistema ou o potencial do eletrodo) e a natureza das espécies que estão sendo formadas. O uso de tais técnicas provê,

assim, um profundo entendimento dos fenômenos ocorridos em superfícies eletródicas.



**Figura 6. Célula espectroeletroquímica de três eletrodos usada nos experimentos de espectroscopia de FTIR *in situ*.**

Para os experimentos de espectroscopia vibracional utilizou-se um espectrômetro de FTIR da Marca Perkin-Elmer (modelo Frontier) com banco ótico especialmente desenhado para este tipo de experimento, modelo Veemax II (Pike inc.). O controle de potencial foi feito usando-se um potenciostato-galvanostato da marca Autolab (Modelo 128N) acoplado a um gerador de varredura analógico ESCAN250.

Os espectros de FTIR *in situ* foram obtidos utilizando 0,1 M  $\text{HClO}_4$  + 0,1 M  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Os espectros de reflectância foram calculados a partir da razão ( $R:R_0$ ) onde R representa um espectro a um dado potencial e  $R_0$  é um espectro coletado a 0,05 V.

Bandas positivas e negativas representam o consumo e a produção de substâncias, respectivamente. Os espectros foram obtidos a partir da coadição de 64 interferogramas. A resolução dos espectros foi de  $8\text{ cm}^{-1}$ . Para a investigação da eletrooxidação de etanol, os espectros de FTIR foram coletados a cada  $0,05\text{ V}$  durante a varredura voltamétrica linear ( $v = 1\text{ mV s}^{-1}$ ), em um intervalo de potencial de  $0,05$  a  $0,9\text{ V}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Formação dos eletrodos

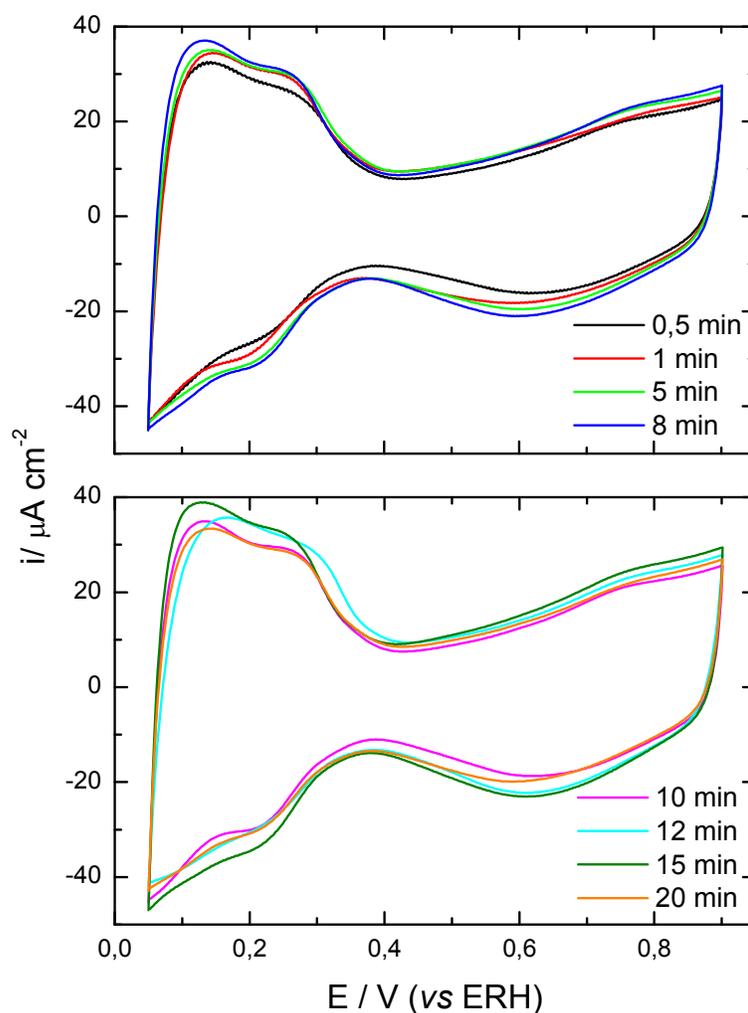
Antes de ser realizado o procedimento de eletrodeposição de PtRu sobre a superfície de Au, o comportamento eletroquímico do eletrodo de Au foi investigado em solução de HClO<sub>4</sub> 0,1 M com o objetivo de verificar se a superfície do substrato estava livre de contaminantes adsorvidos.

O perfil voltamétrico típico de um eletrodo de ouro policristalino, em solução de HClO<sub>4</sub> 0,1 M é mostrado na Figura 7. Este voltamograma é caracterizado pela formação de óxido do ouro na região de 1,3 – 1,6 V, e pela redução desse óxido em 1,3 – 1,0 V na varredura catódica, sendo este perfil um indicativo de que a superfície de ouro estava limpa e adequada para a eletrodeposição. Após este procedimento seguiu-se a eletrodeposição de PtRu nos diferentes tempos de eletrodeposição inicialmente propostos, conforme descrito na seção 3.3.

**Figura 7. Perfil voltamétrico do eletrodo de ouro policristalino, usado como substrato para as eletrodeposições, obtido em solução aquosa de HClO<sub>4</sub> 0,1 M a 0,05 V s<sup>-1</sup>.**

## 4.2. Caracterização dos eletrodepósitos

Depois de preparados, os eletrodepósitos foram caracterizados eletroquimicamente através de voltametria cíclica, na faixa de potencial de 0,05 a 0,9 V a uma velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . A Figura 8 apresenta os correspondentes voltamogramas cíclicos para os eletrodepósitos de PtRu (60:40) obtidos nos diferentes tempos de eletrodeposição. Para fins de visualização, os respectivos voltamogramas foram separados em duas séries.

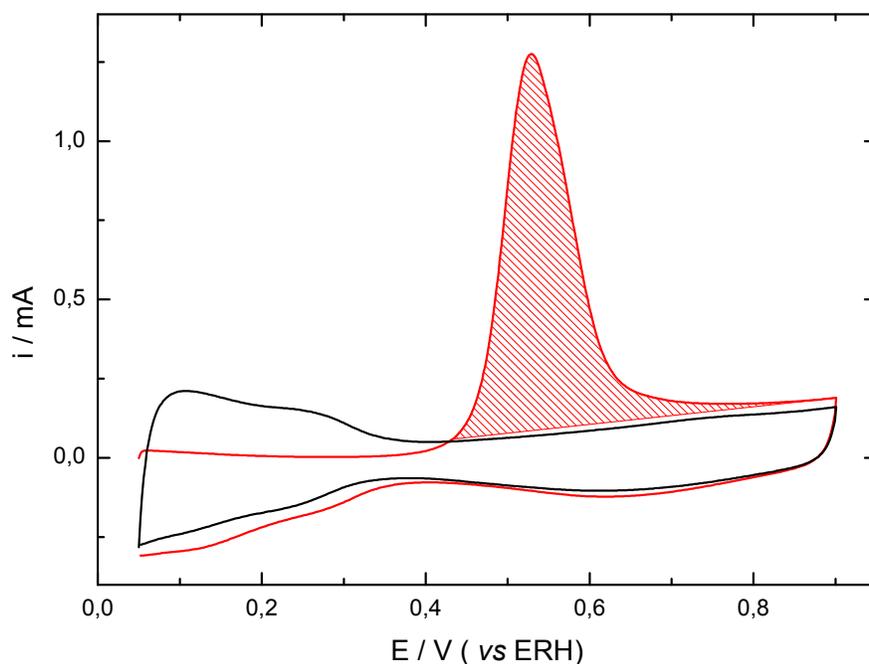


**Figura 8.** Voltamogramas cíclicos obtidos a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ M}$  para eletrodepósitos de PtRu (60:40) em diferentes tempos de eletrodeposição (indicados na figura).

De acordo com relatos da literatura [21], o perfil voltamétrico de eletrodos de PtRu em eletrólito ácido é bastante dependente da composição superficial, sendo os perfis mostrados na Figura 8 característicos para a composição atômica 60:40 de Pt:Ru, indicando que o procedimento para eletrodeposição utilizado foi bem sucedido. Pode-se perceber em todo o intervalo de potencial um sutil aumento na densidade de corrente com o tempo de eletrodeposição, exceto para o tempo de eletrodeposição de 20 minutos que apresentou densidades de corrente próximas àsquelas obtidas para a eletrodeposição em 10 minutos.

#### **4.3. Determinação das áreas eletroativas dos eletrodos de PtRu**

A área eletroquimicamente ativa para cada eletrodepósito foi calculada pelo método de *stripping* de CO, conforme descrito na seção 3.5. Na figura 9 é apresentado um voltamograma típico obtido durante o *stripping* de CO (linha vermelha) para o eletrodo PtRu – 1 min. Voltamogramas semelhantes foram obtidos para cada eletrodepósito. Pode-se observar que a oxidação de monóxido de carbono (previamente adsorvido na superfície) a CO<sub>2</sub> se inicia a partir de 0,4 V e atinge um máximo de corrente em ~ 0,55 V, a partir do qual a corrente começa a diminuir. Após a realização do *stripping* de CO, um novo ciclo voltamétrico foi realizado a fim de verificar se todo o CO adsorvido na superfície havia sido completamente oxidado (linha negra). Este voltamograma também foi utilizado para estabelecer a linha de base para a integração da área referente à formação de CO<sub>2</sub> (linha hachurada).



**Figura 9. Voltamograma da remoção de CO em HClO<sub>4</sub> 0,1 na faixa de potenciais de 0,05 – 0,9 V a 0,02 V s<sup>-1</sup>.**

As áreas eletroativas que foram determinadas para cada eletrodeposição de PtRu estão resumidas na Tabela 1, juntamente com o fator de rugosidade, que foi calculado dividindo-se a área eletroativa determinada pelo *stripping* de CO pela área geométrica dos eletrodos (0,785 cm<sup>2</sup>). Pode-se observar que com o aumento do tempo de eletrodeposição há um crescente aumento na área eletroativa dos eletrodos de PtRu. Este fato pode ser explicado pela codeposição aleatória dos íons de Pt e Ru, que resulta em um arranjo irregular da superfície. Quanto maior o tempo de eletrodeposição, maiores são as irregularidades formadas, gerando superfícies altamente rugosas, conforme pode ser visto pelos valores dos fatores de rugosidade apresentados.

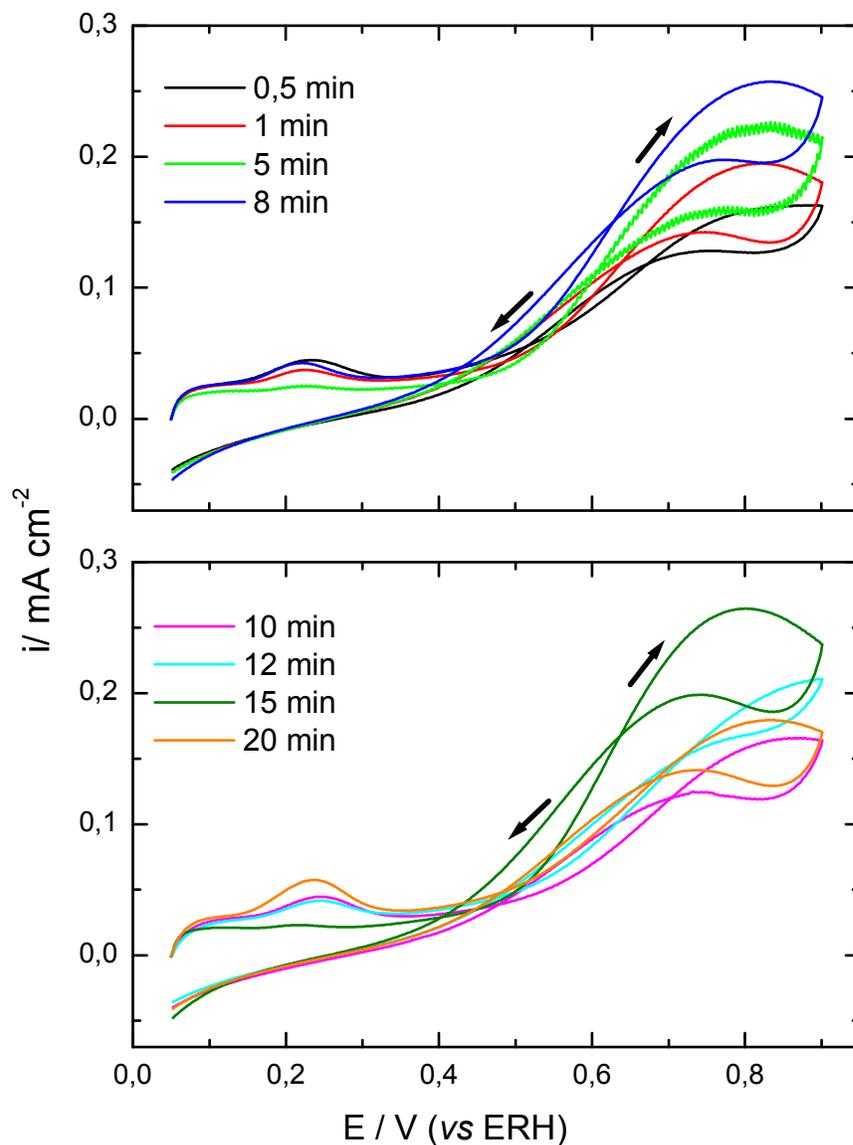
**Tabela 1. Áreas eletroativas determinadas por *stripping* de CO e os correspondentes Fatores de Rugosidade para os diferentes eletrodepósitos de PtRu.**

<b>Tempo de eletrodeposição (min)</b>	<b>Área eletroativa (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Fator de Rugosidade</b>
0,5	12,83	16,34
1	16,10	20,51
5	18,32	23,34
8	22,54	28,71
10	22,52	28,69
12	25,16	32,05
15	23,14	29,48
20	30,11	38,36

#### **4.4. Eletrooxidação de etanol**

Após a caracterização eletroquímica dos eletrodepósitos em meio ácido, 0,1 M de etanol foi adicionado à célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte. Este procedimento foi realizado com o eletrodo polarizado a 0,05 V a fim de evitar a oxidação não controlada da molécula (uma vez que neste potencial o eletrodo encontra-se na região de desprendimento de hidrogênio). A seguir foi verificado o comportamento da eletrooxidação de etanol a partir da voltametria cíclica.

Os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de etanol, para os eletrodepósitos de PtRu, são mostrados na Figura 10. Em todos os casos é apresentado o primeiro ciclo voltamétrico para cada catalisador.



**Figura 10.** Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodepósitos PtRu, em  $\text{HClO}_4$  0,1 M + 0,1 M de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (tempos de eletrodeposição indicados nas figuras).

Observa-se partir da Figura 10 que a eletrooxidação de etanol se inicia por volta de  $\sim 0,45\text{V}$  e praticamente independe do fator de rugosidade dos eletrodos. Entretanto, a partir de  $0,56 \text{ V}$  percebe-se uma dependência com a rugosidade superficial. Mais especificamente, as correntes de eletrooxidação crescem com o tempo de

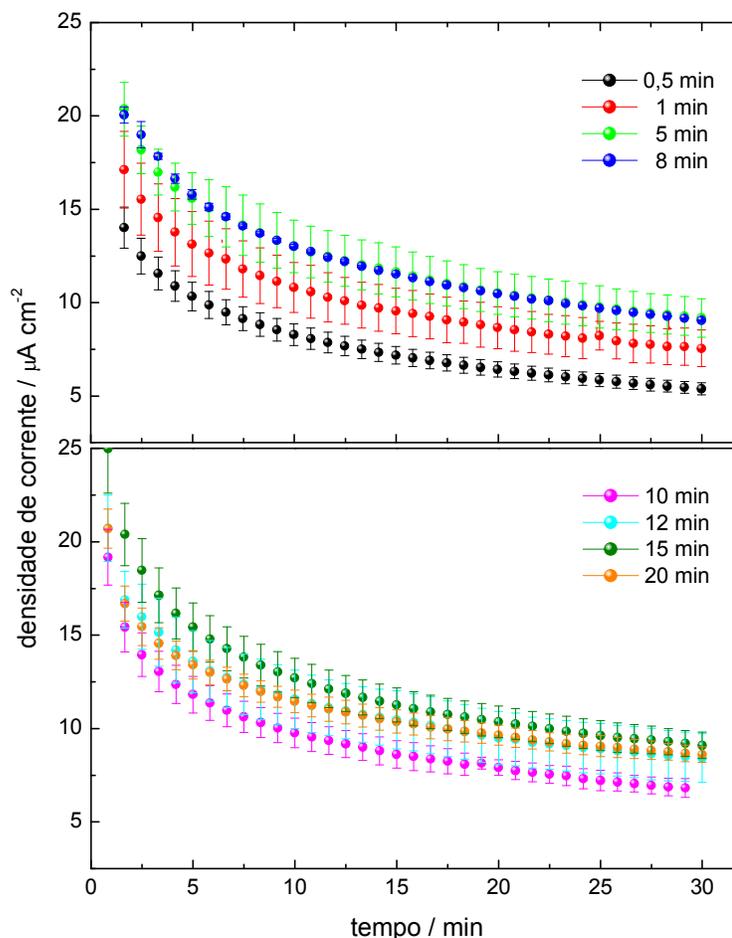
eletrodeposição, atingindo um máximo para 15 min. Estranhamente, o eletrodo PtRu – 20 min apresenta menor atividade eletrocatalítica para a oxidação do álcool embora tenha maior área eletroativa. Este comportamento é reprodutível e foi observado em todas as réplicas investigadas. Tal comportamento sugere que, em virtude de sua natureza porosa (conforme será discutido em maiores detalhes adiante), a resposta eletroquímica destes materiais pode ser fruto de um compromisso entre o crescimento da área eletroativa e a espessura das múltiplas camadas eletrodepositadas de PtRu, que têm tendência a se tornarem mais resistivas. Assim, embora o eletrodepósito PtRu – 20 min seja aquele que apresenta a maior área eletroativa, o seu rendimento pode ser comprometido pela maior resistividade deste catalisador.

#### **4.5. Análise cronoamperométrica**

Depois dos experimentos voltamétricos, os eletrodos foram submersos em ácido sulfúrico concentrado a quente e em seguida lavados com abundante água deionizada (milli-Q). Em seguida, foram realizados saltos potencioestáticos, conforme descrito na seção experimental, com o objetivo de obter curvas corrente-tempo (cronoamperometrias) e verificar a atividade eletrocatalítica dos eletrodepósitos.

Os experimentos cronoamperométricos são importantes para o conhecimento da atividade catalítica de um eletrodo, pois a fixação de um potencial por um tempo longo permite que os fenômenos transientes associados às mudanças do campo elétrico do eletrodo sejam descartados, de forma que somente a velocidade média de eletro-oxidação (proporcional à corrente que flui pelo sistema) seja aferida. A cronoamperometria foi realizada durante 30 minutos em um potencial de 0,5 V. Para cada eletrodepósito foram realizados três experimentos, sendo a resposta média

apresentada na Figura 11. Para fins de visualização, os resultados foram separados em duas séries.

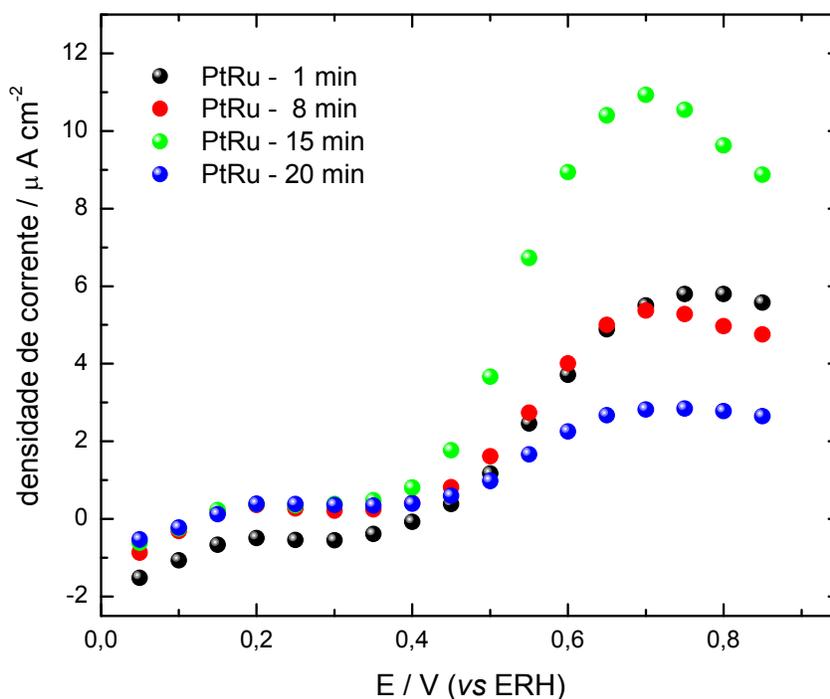


**Figura 11. Cronoamperogramas dos eletrodépósitos de PtRu obtidos a 0,5 V durante 30 minutos na presença de etanol 0,1 M + HClO<sub>4</sub> 0,1 M. Os tempos de eletrodeposição estão indicados.**

Através da Figura 11 verifica-se que, de forma geral, a densidade de corrente aumenta para maiores tempos de eletrodeposição, a exceção do eletrodépósito PtRu – 20 min, conforme já discutido quando da apresentação da Figura 10. De forma a tentar entender o comportamento mostrado nas Figuras 10 e 11, procedemos com o estudo espectroscópico de alguns dos eletrodépósitos avaliados eletroquimicamente. Os dados são apresentados e discutidos na próxima seção.

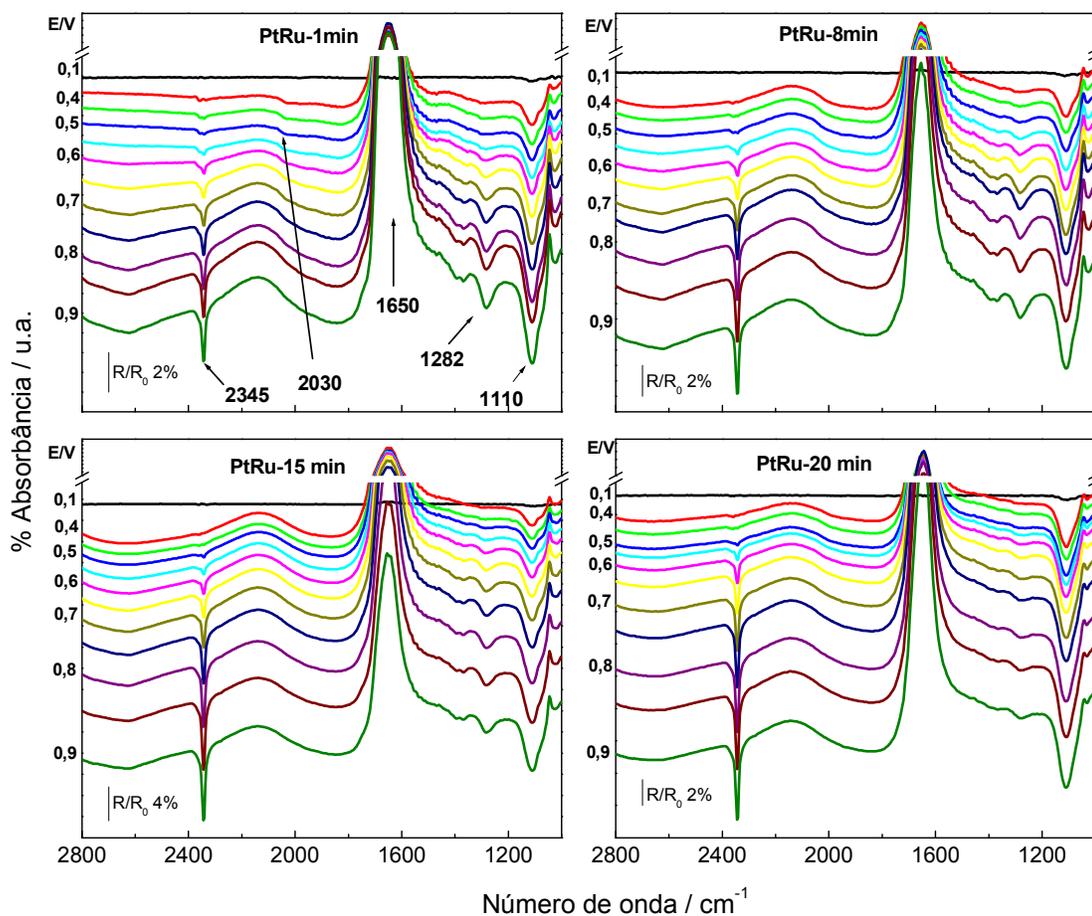
#### 4.6. Análise espectroeletróquímica por FTIR *in situ*

A Figura 12 mostra curvas de polarização obtidas durante a aquisição dos espectros de FTIR *in situ* para todos os eletrodepósitos investigados. Uma vez que os eletrodepósitos têm a mesma composição (60:40) e as correntes foram normalizadas pelas respectivas áreas eletroativas de cada eletrodo, seria de se esperar que os perfis de eletrooxidação de etanol fossem similares. No entanto, percebe-se que a atividade eletrocatalítica (expressa como densidade de corrente pseudo-estacionária) cresce com o tempo de eletrodeposição até o eletrodepósito de 15 minutos, e diminui sensivelmente para 20 minutos.



**Figura 12.** Curvas de polarização obtidas para diferentes eletrodepósitos (indicados) na presença de etanol 0,1 M +  $\text{HClO}_4$  0,1 M durante a aquisição dos espectros de FTIR *in situ*.

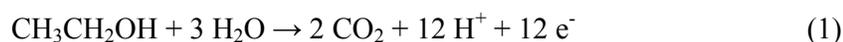
Para entender este comportamento, os espectros mostrados na Figura 13 têm que ser analisados. A figura mostra uma sequência de espectros de FTIR obtidos em condições *in situ* nos potenciais indicados para os eletrodepósitos obtidos após 1, 8, 15 e 20 minutos de eletrodeposição.



**Figura 13. Espectros de FTIR *in situ* obtidos para os eletrodepósitos PtRu (A) 1 min; (B) 8 min; (C) 15 min e (D) 20 min, na presença de etanol 0,1 M + HClO<sub>4</sub> 0,1 M. Espectros calculados a partir de 64 interferogramas. Resolução de 8 cm<sup>-1</sup>. Janela ótica plana de CaF<sub>2</sub>.**

Uma característica comum a todos os eletrodepósitos é a existência de bandas de absorção em 2345, ~2030 (o valor exato depende do potencial) e 1282 cm<sup>-1</sup>. Estes

modos vibracionais referem-se ao estiramento assimétrico de CO<sub>2</sub>, ao CO adsorvido “on-top” e à presença de ácido acético, respectivamente [17]. A outra característica marcante nos espectros diz respeito à presença de duas bandas intensas, centradas em 1650 e 1110 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas são relativas à deformação angular da água [22] e ao estiramento assimétrico do grupo Cl-O, presente nos íons ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [23]. A banda em 1650 cm<sup>-1</sup> se torna mais positiva à medida que maiores potenciais são aplicados ao eletrodo. Este comportamento sugere que a água está saindo da camada fina de eletrólito presente entre o eletrodo e a janela ótica, provavelmente porque é deslocada pela presença de CO<sub>2</sub>, que é gasoso e ocupa espaço neste volume de solução. Esta banda também pode indicar o consumo de água pela própria reação de eletrooxidação, que será discutida na sequência. A banda de Cl-O, por sua vez, torna-se mais negativa com o aumento do potencial, o que indica que íons ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> difundem para a camada fina à medida que a reação acontece. Este comportamento é esperado e já foi relatado na literatura [23]. Segundo Iwasita e Nart [23], à medida que a reação de eletrooxidação de um álcool acontece, prótons são liberados nas imediações do eletrodo, de acordo com a equação (1):



Assim, íons ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> entram na camada fina para compensar o excesso de carga positiva gerada nas imediações do eletrodo de trabalho.

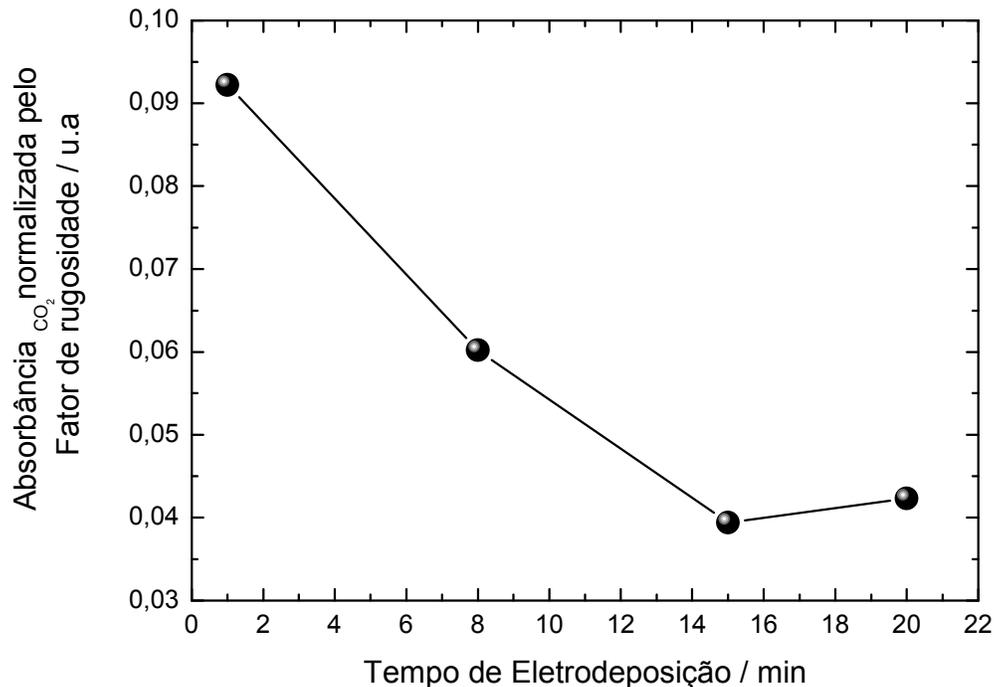
No que se refere às bandas relativas aos produtos da eletrooxidação de etanol, de forma geral, os espectros são similares, embora a magnitude relativa das bandas seja distinta para cada superfície. Por exemplo, embora se saiba que a eletrooxidação de etanol gere CO como intermediário de reação [24], as bandas desta espécie se tornam menos intensas para maiores tempos de eletrodeposição (veja Figura 13). Uma vez que

se sabe que maiores tempos de eletrodeposição geram superfícies mais rugosas, como demonstrado por Giz et al. [17] e que o uso de superfícies eletrodepositadas reduz a intensidade das bandas de espécies adsorvidas [25], a diminuição das intensidades das bandas referentes ao CO já era esperada. De acordo com Iwasita et al. esta diminuição é causada pela perda de informação do feixe, que em superfícies rugosas espalha parte da luz em ângulos que jamais chegam ao detector [25]. Desta forma, embora a formação de CO seja qualitativamente importante, uma vez que demonstra que houve ruptura da ligação C-C do etanol, a banda referente a esta espécie não pode ser usada para análises quantitativas nem comparada para superfícies com diferentes fatores de rugosidade, como no presente caso.

Assim, como forma de estabelecer um critério que permitisse a comparação dos produtos de oxidação solúveis (ácido acético e CO<sub>2</sub>) nós decidimos investigar como se comporta a intensidade de banda de CO<sub>2</sub> em função do fator de rugosidade superficial. Para tanto, em cada eletrodepósito foi adsorvida uma monocamada de CO a 0,05 V. Após eliminação do CO em solução por purga com N<sub>2</sub> durante 15 min aplicou-se um salto de potencial a 0,6 V enquanto espectros sucessivos eram obtidos a partir da coadição de 32 interferogramas. A partir deste procedimento, é possível identificar qual intensidade de banda de CO<sub>2</sub> corresponde à oxidação de uma monocamada de CO para cada eletrodepósito. A partir daí, as absorbâncias máximas de CO<sub>2</sub> foram normalizadas pelos respectivos fatores de rugosidade (obtidos a partir dos experimentos de *stripping de CO*). Os resultados são apresentados na Figura 14.

A figura mostra que, embora o fator de rugosidade, e portanto a área eletroativa, aumentem com o tempo de eletrodeposição, a intensidade de banda normalizada diminui para tempos maiores, tendendo a atingir um mínimo após 15 min. Esta observação amplia o fenômeno descrito por Iwasita et al. [25] para espécies em solução

e deixa claro que os produtos solúveis de uma reação superficial só podem ser comparados quando se usa um método de normalização que leve em conta a perda progressiva do sinal de FTIR com o aumento da rugosidade superficial. Em suma, embora mais espécies sejam produzidas sobre áreas eletroativas maiores, as grandezas intrínsecas das bandas de absorção (coeficientes de extinção) diminuem por conta da perda do sinal de FTIR, de forma que determinada banda parecerá progressivamente menor à medida que a superfície que a gera se torne mais rugosa.



**Figura 14.** Absorbância máxima de CO<sub>2</sub> obtida por acompanhamento do stripping de CO extraída de espectros de FTIR *in situ* obtidos com os eletrodos polarizados a 0,6 V na presença de HClO<sub>4</sub> 0,1 M e uma monocamada de CO.

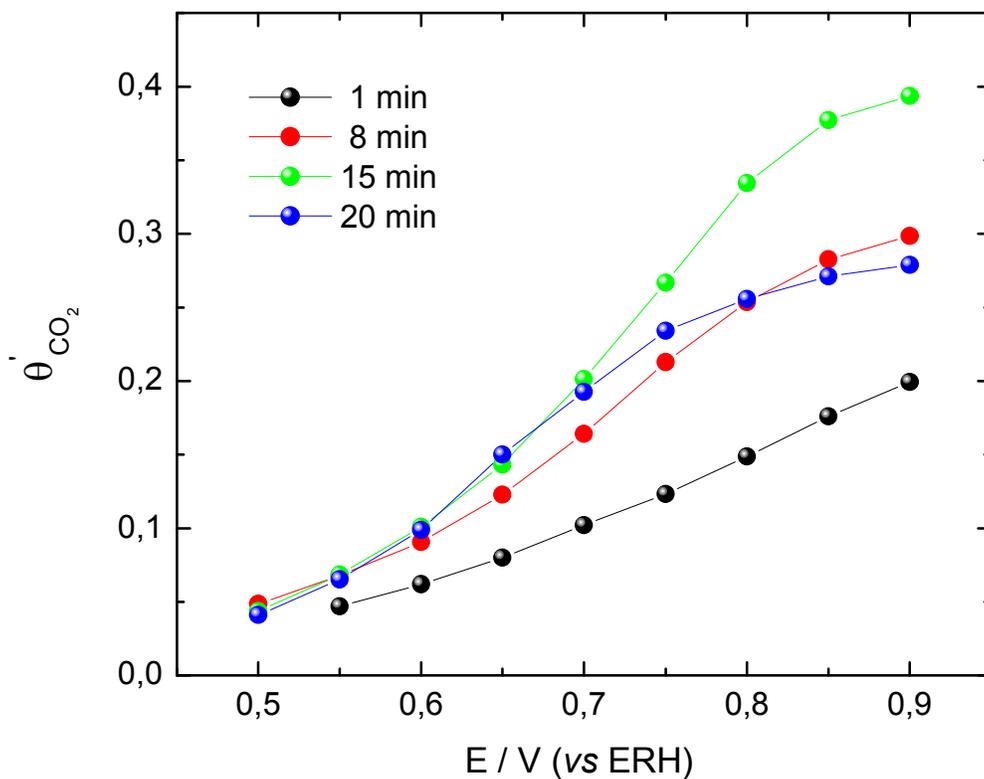
Como uma tentativa de evitar esta limitação, adotamos o seguinte procedimento de normalização: os sinais de CO<sub>2</sub> obtidos durante a eletrooxidação de etanol, A<sub>CO<sub>2</sub></sub>(etanol) foram divididos pela máxima intensidade de CO<sub>2</sub> obtida a partir do experimento de *stripping de CO*, A<sub>CO<sub>2</sub></sub>(máximo), conforme a equação (2):

$$\theta'_{CO_2} = \frac{A_{CO_2(etanol)}}{A_{CO_2(máximo)}} \quad (2)$$

Assim,  $\theta'_{CO_2}$  representa uma espécie de recobrimento “prático” de CO<sub>2</sub>, que embora seja diferente da definição formal do recobrimento superficial, fornece uma estimativa de quanto CO<sub>2</sub> poderá ser obtido a partir da eletrooxidação de etanol para uma dada superfície, já levando em conta as perdas de sinal oriundas das diferenças nos fatores de rugosidade.

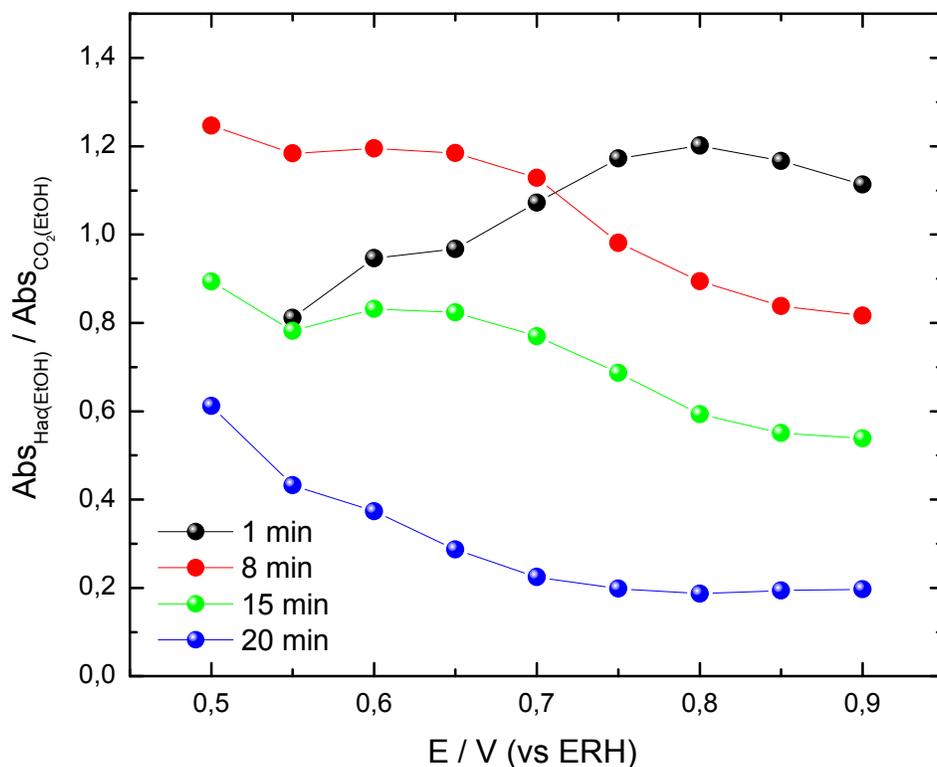
Este procedimento foi aplicado para os eletrodepósitos obtidos após 1, 8, 15 e 20 min de eletrodeposição e os resultados, em função do potencial, são mostrados na Figura 15.

A figura mostra que as absorvâncias normalizadas crescem sensivelmente entre 1 e 8 min e entre 8 e 15 min. Para PtRu – 1 min os sinais de CO<sub>2</sub> atingem cerca de 20 % daquele produzido a partir de uma monocamada de CO. Esta fração cresce para 8 e 15 min, atingindo 30 e 40 % de uma monocamada, respectivamente. Já para 20 min, há uma sensível diminuição dos sinais de CO<sub>2</sub>. Estes dados são coerentes com o comportamento das curvas de polarização e sugerem que as maiores densidades de corrente observadas para PtRu – 15 min na Figura 12 são consequência de uma maior produção intrínseca de CO<sub>2</sub> nesta superfície. O conjunto dos resultados apresentados aqui demonstra que a capacidade de produção intrínseca de CO<sub>2</sub> é função do fator de rugosidade, atingindo um máximo para PtRu – 15 min no presente caso.



**Figura 15. Razão entre as absorvâncias de CO<sub>2</sub> detectadas a partir da eletrooxidação de 0,1 M de etanol (Fig. 13) e da absorvância máxima, obtida a partir do stripping de CO.**

Para finalizar a análise, as absorvâncias referentes à produção de ácido acético (extraídas dos espectros da Figura 13) foram divididas pelas respectivas absorvâncias de CO<sub>2</sub> (extraídas da mesma figura), para cada caso, e são mostradas na Figura 16, em função do potencial. A figura mostra que, de forma geral, a relação entre absorvâncias diminui em função do aumento do fator de rugosidade. Para baixos potenciais o eletrodepósito PtRu – 1 min não segue esta tendência, mas esta aparente incoerência pode ser explicada pela dificuldade no processo de integração das áreas relativas a ácido acético e CO<sub>2</sub> para bandas pouco intensas.



**Figura 16. Razão entre as absorvâncias ácido acético e CO<sub>2</sub> detectadas a partir da eletrooxidação de 0,1 M de etanol (Fig. 13) em função do potencial dos eletrodos.**

À exceção desta distorção, o comportamento da razão entre as absorvâncias mostra claramente que à medida que as superfícies se tornam mais rugosas, CO<sub>2</sub> é preferencialmente produzido em detrimento da formação de ácido acético. Uma vez que a formação de CO<sub>2</sub> envolve a liberação de 12 e<sup>-</sup> enquanto que ácido acético libera 4 e<sup>-</sup> quando é formado, estes dados reforçam o ganho de atividade eletrocatalítica observado na Figura 12 para maiores tempos de eletrodeposição.

Além disso, a Figura 16 acrescenta um novo aspecto à presente discussão: Superfícies mais rugosas são mais seletivas à produção de CO<sub>2</sub>. Esta observação tem profundas implicações práticas quando se pensa no desenvolvimento de

eletrocatalisadores capazes de eletrooxidar etanol (e outros álcoois) de forma eficiente, pois demonstra que o controle do fator de rugosidade pode produzir catalisadores mais eficientes para as reações de interesse. Para PtRu – 20 min, a relação entre absorbâncias é a menor dentre os tempos de eletrodeposição investigados, mas neste caso ambas as espécies são produzidas a taxas mais baixas, provavelmente por conta de uma maior resistência do próprio eletrodo, o que explica a queda das correntes de eletrooxidação observadas nas Figuras 10, 11 e 12.

Uma explicação provável para a maior seletividade à produção de CO<sub>2</sub> em superfícies mais rugosas reside no fato de que o mecanismo de reações eletroquímicas complexas depende, muitas vezes, da readsorção de substâncias que já foram previamente oxidadas [26]. Em se tratando especificamente de etanol, Camara e Iwasita demonstraram que acetaldeído é um importante intermediário da eletrooxidação deste álcool [14]. Além disso, a própria eletrooxidação de acetaldeído produz quantidades importantes de CO e CO<sub>2</sub> em ambiente ácido [27,28].

Outro aspecto que deve ser considerado na presente análise é que eletrocatalisadores com altos fatores de rugosidade têm estruturas tridimensionais similares a esponjas [17]. No interior destas estruturas, uma espécie eletroativa como o acetaldeído terá a possibilidade de se readsorver múltiplas vezes, até eventualmente sofrer uma ruptura de cadeia que leve à formação de espécies contendo um carbono (1-C) e mais especificamente, CO. Assim, a maior capacidade de readsorção e de oxidação de intermediários pode explicar porque superfícies mais rugosas são (a) intrinsecamente mais ativas para a eletrooxidação de etanol e (b) mais seletivas à produção de CO<sub>2</sub>.

## 5. CONCLUSÕES

- A área eletroativa e rugosidade superficial de eletrodepósitos de PtRu crescem com o aumento do tempo de eletrodeposição, o que é gerado pela deposição de múltiplas camadas dos metais, numa estrutura tridimensional;
- A atividade eletrocatalítica dos eletrodepósitos de PtRu frente à eletrooxidação de etanol é função da rugosidade destas superfícies;
- Esta atividade cresce até tempo de eletrodeposição de 15 minutos. Tempos superiores, por outro lado, são deletérios para a atividade eletrocatalítica;
- Experimentos de FTIR *in situ* mostram que a atividade cresce para maiores tempos de eletrodeposição porque as estruturas rugosas de múltiplas camadas possibilitam que um intermediário de reação sofra múltiplas interações com os sítios ativos do eletrodo, até eventualmente sofrer uma ruptura de cadeia que leve à formação de espécies contendo um carbono (1-C) e mais especificamente, CO;
- Como resultado, a maior capacidade de readsorção e de oxidação de intermediários torna as superfícies mais rugosas mais ativas para a eletrooxidação de etanol e mais seletivas à produção de CO<sub>2</sub>.
- Superfícies muito rugosas (PtRu – 20 min) experimentam perda de atividade catalítica e desativação das vias de oxidação, provavelmente por conta de uma maior resistividade destas estruturas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] World Energy Needs and Nuclear Power. Disponível em: <http://www.uic.com.au/nip11.htm>. Acesso em 10 dezembro 2013.
- [2] Sustainable Energy – Uranium, Electricity and Greenhouse. Disponível em <http://www.world-nuclear.org/education/ueg.htm>. Acesso em 25 nov. 2005.
- [3] Electricity. Disponível em <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/electricity.htm>. Acesso em 10 set. 2007.
- [4] S. E. S. Rosa, G. L. Gomes, Revista do BNDES 11 (2004) 21.
- [5] S. J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3283-3293.
- [6] H. M. Villullas, E. A. Ticianelli, E. R. González, Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis, *Química Nova na Escola* 15 (2002) 28-34.
- [7] S. Sriramulu, T. D. Jarvi, E. M. Stuve, Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum(111), *Journal of Electroanalytical Chemistry* 467 (1999) 132-142.
- [8] A. Oliveira Neto, M. Linardi, E. R. González, The electro-oxidation of methanol on PtRu and PtMo particules supported on high-surface-area carbon, *Eclética Química* 28 (2003) 55-62.
- [9] Disponível em [http://www.portalunica.com.br/files/inf\\_unica/fil2359.pdf](http://www.portalunica.com.br/files/inf_unica/fil2359.pdf). Acesso em 22 novembro. 2013.

- [10] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich, Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 337-346.
- [11] M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, A.K. Shukla, The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems, *Journal of Power Sources* 69 (1997) 113-124.
- [12] X. H. Xia, H. -D. Liess, T. Iwasita, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 437 (1997) 233-240.
- [13] V. Del Colle, J. Souza-Garcia, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, J. M. Feliu, Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 12163-12172.
- [14] G. A. Camara, T. Iwasita, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 315–321.
- [15] V. Del Colle, A. Berná, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, J.M. Feliu, Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: Electrochemical and spectroscopic studies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 3766-3773.
- [16] R. Ianiello, V. M. Schmidt, J. L. Rodriguez, E. Pastor, Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu, *Journal Electroanalytical Chemistry* 471 (1999) 167-179.

- [17] M. J. Giz, G.A. Camara, G. Maia, The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: A FTIRS study, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1586–1589.
- [18] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd.edition, (2001).Wiley, New York, 2001.
- [19] V. M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. González, Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: Oxidation/reduction reactions in 1 M HClO<sub>4</sub>, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 17901-17908.
- [20] T. Iwasita, F. C. Nart, In-Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy, In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, V.4, VCH, 1995. Edited by H. Gerischer H. and C. W. Tobias.
- [21] G. A. Camara, R. B. de Lima, T. Iwasita, The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 585 (2005) 128-131.
- [22] T. Iwasita, X. H. Xia, Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO<sub>4</sub> solutions. The potential of zero charge. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411 (1996) 95-102.
- [23] T. Iwasita, F. C. Nart, In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces, *Progress in Surface Science* 55 (1997) 271-340.
- [24] M. J. S. Farias, G. A. Camara, A. A. Tanaka, Electrooxidation of isotope-labeled ethanol: a FTIRS study, *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (2007) 1465–1469.
- [25] R. B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation, *Electrochimica Acta* 49 (2003) 85–91.

- [26] J. F. Gomes, C. A. Martins, M. J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, G. A. Camara, Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects, *Journal of Catalysis* 301 (2013) 154-161.
- [27] M. J. S. Farias, G. A. Camara, A. A. Tanaka, T. Iwasita, Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 236–242.
- [28] G. A.B. Mello, M. J. Giz, G. A. Camara, A. Crisci, Marian Chatenet, Search for multi-functional catalysts: The electrooxidation of acetaldehyde on Platinum–Ruthenium–Rhodium electrodeposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660 (2011) 85–90.