

ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE ACETALDEÍDO EM ELETRODEPÓSITOS de PtRh

Edgard Pereira Leão

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado
em Química da Universidade Federal de Mato
Grosso do Sul, para obtenção do título de Mestre
em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Co-orientadora: Profa. Dra. Martha Janete de Giz

Campo Grande/MS

2010

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Gilberto Maia pela orientação e confiança depositada em mim para realização deste trabalho.

A Dr. Martha Janete de Giz e ao Prof. Dr Giuseppe A. Camara pelo grande incentivo e pela valiosa contribuição que me permitiram realizar este trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química da UFMS pela importante contribuição em minha formação acadêmica.

Aos meus pais, Maria J. P. Leão e Edgar B. Leão, e toda a minha família pelo apoio e compreensão.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa 5 (LP5), Fabio, Simone, Gisele, Bruno, Tatiane, Antonio Marcos, Hebert, Andréia, Diogo, Denis, Ricardo.

A CNPq pela bolsa de Mestrado concedida e pelo apoio financeiro

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP e ao Departamento de Física do CCET/UFMS pelas análises de EDX.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Resumo	v
Abstract	i
CAPÍTULO I: Introdução	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. As Células a Combustível como Alternativa Energética.	2
1.3. A Reação de Eletrooxidação de Etanol.	5
1.4. A Reação de Eletrooxidação de Acetaldeído	7
1.5. Catalisadores de PtRh	11
1.6. Objetivos	13
CAPÍTULO II: Seção Experimental	15
2.1. Limpeza dos Materiais	15
2.2. Reagentes e Soluções	15
2.3. Preparação dos eletrodepósitos de Pt:Rh	16
2.4. Equipamentos e Metodologias	17
2.4.1. Técnicas Eletroquímicas	18
2.4.2. Procedimento de Normalização da Área Real Ativa	20
2.4.3. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	21
2.4.4. Espectroscopia Vibracional	22

CAPÍTULO III: Resultados e Discussão	25
3.1. Caracterização física dos eletrocatalisadores de Pt:Rh.....	25
3.2. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodepósitos em meio ácido.....	26
3.3. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodepósitos de Pt:Rh na presença de Acetaldeído	32
3.4. Atividade Eletrocatalítica dos Eletrodepósitos de PtRh.....	39
3.5. Caracterização Espectroscópica	41
CAPÍTULO IV: Sumário das Principais Conclusões	56
CAPÍTULO V: Referências Bibliográficas	58
APÊNDICE	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de operação de uma célula a combustível alimentada com etanol e oxigênio (adaptada da Ref. [15]).	5
Figura 1.2	Representação esquemática das vias paralelas de oxidação de etanol.	6
Figura 1.3	Esquema da eletrooxidação de acetaldeído em meio ácido	7
Figura 2.1	Representação esquemática da célula de eletrodeposição	17
Figura 2.2	Esquema da célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas.	18
Figura 2.3	Banco ótico de acrílico utilizado nas medidas de espectroscopia vibracional (a esquerda) e a célula espectroeletroquímica de três eletrodos para uso em experimentos de espectroscopia vibracional (a direita).	23
Figura 2.4	Célula espectroeletroquímica de três eletrodos para uso em experimentos de espectroscopia vibracional.	24
Figura 3.1	Perfil voltamétrico para o eletrodepósito de Pt obtido em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.	28
Figura 3.2	Perfil voltamétrico para o eletrodepósito de Rh obtido em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.	29
Figura 3.3	Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodepósitos de $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_{09}$ (A); $\text{Pt}_{67}\text{Rh}_{37}$ (B); $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_{39}$ (C), $\text{Pt}_{55}\text{Rh}_{45}$ (D), $\text{Pt}_{41}\text{Rh}_{59}$ (E) e $\text{Pt}_{16}\text{Rh}_{84}$ (F) em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.	30
Figura 3.4	Variação do potencial de pico de redução do óxido com o teor (%) de ródio no eletrodepósito.	32
Figura 3.5	Primeiro voltamograma cíclico obtido para o eletrodepósito de Pt em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CH_3CHO , a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.	33
Figura 3.6	Primeiro voltamograma cíclico obtido para o eletrodepósito de Rh em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3CHO , a $0,02 \text{ V s}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$.	35
Figura 3.7	Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) obtidos para eletrodepósitos de Pt, Rh e PtRh, com diferentes composições, em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3CHO $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.	36

Figura 3.8	Variação do potencial de pico de oxidação em função do teor (%) de ródio no eletrodepósito, (■) pico I e (▲) pico II.	37
Figura 3.9	Razão entre as densidades de corrente de oxidação do Pico I e as densidades de corrente do Pico II (extraídas da Fig. 3.7) em função do teor (%) de ródio no eletrodepósito.	38
Figura 3.10	Curvas cronoamperométricas obtidas a 0,6 V, para os eletrodepósitos de Pt, Rh e PtRh, com diferentes composições, em em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ CH ₃ CHO. T = 25 °C. Potencial Inicial de 0,05 V.	40
Figura 3.11	Atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação de acetaldeído em função da composição de Pt:Rh. Os dados foram obtidos das curvas cronoamperométricas após 30 minutos de polarização a 0,6 V em em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ CH ₃ CHO. T = 25 °C.	40
Figura 3.12	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os diferentes eletrocatalisadores. Região referente às bandas de CO e CO ₂ .	43
Figura 3.13	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os diferentes eletrocatalisadores. Região referente à banda de Ácido Acético.	44
Figura 3.14	Absorbâncias integradas para CO ₂ , normalizadas dos eletrocatalisadores, em função do potencial, extraídas dos espectros de FTIR.	46
Figura 3.15	Absorbâncias integradas para ácido acético, normalizadas dos eletrocatalisadores, em função do potencial, extraídas dos espectros de FTIR.	46
Figura 3.16	Cargas de oxidação de CO ₂ , ácido acético e carga somada em função do potencial, calculadas a partir de dados de FTIR. Composições atômicas de Pt:Rh indicadas na figura.	48
Figura 3.17	Gráfico das cargas referentes à produção de (A) CO ₂ e (B) ácido acético, em função do potencial, para os eletrodepósitos de PtRh com diferentes composições.	50
Figura 3.18	Voltamogramas cíclicos obtidos durante a coleta dos espectros de FTIR em 0,1M de HClO ₄ + 0,1 M de Acetaldeído, v = 1 mV s ⁻¹ .	52
Figura 3.19	Cargas máximas de oxidação global e densidades de corrente referentes aos picos I e II para todas as composições de Pt:Rh investigadas. Dados extraídos das Figuras 3.18 e 3.19.	53
Figura 3.20	Cargas máximas de oxidação referentes à produção de CO ₂ e correntes de oxidação de acetaldeído obtidas a partir das cronoamperometrias a 0,6 V em função da composição dos eletrodepósitos. Dados extraídos das Figuras 3.11 e 3.16	54

Figura A.1	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₉₁ Rh ₉ .	65
Figura A.2	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₈₀ Rh ₂₀	66
Figura A.3	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₆₇ Rh ₃₃	67
Figura A.4	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₆₁ Rh ₃₉	68
Figura A.5	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₅₅ Rh ₄₅	69
Figura A.6	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₄₁ Rh ₅₉	70
Figura A.7	Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt ₁₆ Rh ₈₄	71

LISTA TABELAS

- Tabela 3.1** Razões relativas, em percentagem atômica de Pt:Rh, determinadas por energia dispersiva de raios X (EDX) para os eletrodepositados de Pt:Rh **26**
- Tabela 3.2** Coeficientes de Absortividade efetiva obtidos a partir da absorbância máxima integrada de CO₂ proveniente da adsorção de CO e que foram utilizados para os cálculos das quantidades molares das espécies envolvidas **47**

RESUMO

Acetaldeído é formado durante a eletrooxidação de etanol como principal produto sob varias condições experimentais e pela sua simplicidade estrutural, é uma molécula que pode auxiliar no entendimento do mecanismo da oxidação de aldeídos e outras reações orgânicas, sobretudo em aspectos relacionados à eletrooxidação de etanol. Os principais produtos da eletrooxidação de acetaldeído são CO₂ e ácido acético. Essa produção de CO₂ e ácido acético pode ser influenciada por vários fatores como, por exemplo, a concentração de acetaldeído no meio reacional, a superfície do catalisador, a composição catalítica, dentre outros. Platina tem sido bastante utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um bom catalisador para adsorção de pequenas moléculas orgânicas. No entanto, platina pura não é capaz de promover de forma eficaz a quebra da ligação C-C necessária para a completa oxidação de moléculas tais como acetaldeído. O aumento da atividade eletrocatalítica de um eletrodo pode ser obtido pela adição de um outro metal à Pt. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi estudar a eletrooxidação de acetaldeído em meio ácido (HClO₄ 0,1 mol L⁻¹) sobre eletrodepósitos de PtRh com diferentes composições de Pt e Rh, por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria e pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*. Este trabalho procurou caracterizar e comparar os processos que ocorrem nos diferentes eletrocatalisadores durante a oxidação de acetaldeído e compreender o efeito da composição dos eletrocatalisadores frente à reação proposta. Assim, se pode destacar que: os perfis voltamétricos na presença de acetaldeído são fortemente influenciados pela composição dos eletrodepósitos de PtRh;

os experimentos cronoamperométricos a 0,6 V mostraram que Pt₆₇Rh₃₃ é o catalisador que apresenta a máxima atividade catalítica para a eletrooxidação de acetaldeído e os resultados de FTIR *in situ* permitiram correlacionar as correntes observadas nos picos I e II dos voltamogramas com a formação de CO₂ e ácido acético, respectivamente. Embora as produções de CO₂ e ácido acético sejam antecipadas na presença de Rh, as correntes e cargas de oxidação de acetaldeído diminuem continuamente com o aumento do teor de Rh. Esta desativação se justifica pela inibição da produção de ácido acético, enquanto que a produção de CO₂ se mantém praticamente constante para todas as composições. Os resultados cronoamperométricos apresentaram boa correlação com os obtidos por FTIR *in situ*, desde que se considere que somente a formação de CO₂ é possível a 0,6 V.

ABSTRACT

Acetaldehyde is formed during the ethanol electrooxidation as a main product under several experimental conditions, and by its structural simplicity it is a molecule that can help to understand the oxidation mechanism of aldehyde and other organic reactions, mainly related with ethanol electrooxidation. The main products of acetaldehyde electrooxidation are CO₂ and acetic acid. The production of these compounds can be influenced by several factors as acetaldehyde concentration in reaction medium, catalyst surface, catalyst composition, etc. Platinum has been enough used as electrode in electrocatalytic processes due to be a good catalyst for adsorption of small organic molecules. However, bulk Pt is not able to efficiently promote the break of C-C bond necessary for a complete oxidation of molecules like acetaldehyde. The increase of electrocatalytic activity of an electrode can be obtained by the addition of other metal to Pt. In this way, the goal of the present work was to study the electrooxidation of acetaldehyde in acid medium (0.1 M HClO₄) under electrodeposits of PtRh with different compositions of Pt and Rh by using the techniques of cyclic voltammetry, chronoamperometry and FTIR spectroscopy *in situ*. This work tried to characterize and compare the processes that occur to the different electrocatalysts for the proposed reaction of electrooxidation of acetaldehyde. So, we can highlight that the voltammetric profiles in presence of acetaldehyde are strongly affected by the composition of PtRh electrodeposits; the chronoamperometric experiments at 0.6 V show that the Pt₆₇Rh₃₃ is the catalyst that presents the higher catalytic activity for acetaldehyde electrooxidation, and the *in situ* FTIR responses allowed to correlate the currents observed in peaks I and

II of the voltammograms with the production of CO₂ and acetic acid, respectively. Though the production of CO₂ and acetic acid are anticipated in presence of Rh, the currents and charges of acetaldehyde oxidation decreased continuously with the increase of Rh content. This deactivation can be justified by the inhibition of acetic acid production, while the CO₂ production remained almost constant for all compositions. The chronoamperometric responses presented good correlation with *in situ* FTIR results, considering that the only possible formation in 0.6 V is CO₂.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

Ao longo do último século a humanidade vivenciou provavelmente a mais importante e irreversível das revoluções, a revolução industrial. A industrialização propiciou mudanças radicais nos mais variados setores da atividade humana, de forma que hoje vivemos numa sociedade quase que completamente automatizada, que tem na eletricidade a sua base de funcionamento. Diversos modelos adotados por órgãos ligados à distribuição e pesquisa na área de energia prevêem que a demanda anual por eletricidade aumentará 2,4 % ao ano de 2006 até 2030 [1-2].

Segundo estimativas atuais bastante precisas que se baseiam no total de reservas de todos os produtores mundiais de petróleo [3], levando-se em consideração fatores como a taxa de descobrimento das novas jazidas petrolíferas, a distribuição da produção da jazida em função do tempo de operação e eventuais crescimentos anômalos na oferta de petróleo – geralmente causados por contingências políticas – a produção mundial de petróleo atingiria o seu ápice entre o biênio 2005-2006. Mesmo considerando-se um eventual aumento na oferta a partir da obtenção do que se chama petróleo não-convencional (petróleo das regiões polares, líquidos do gás natural e aquele obtido em águas profundas) as melhores estimativas deslocam este pico em um ou dois anos.

Alie-se a isto os aspectos negativos do uso crescente de combustíveis fósseis como fontes de potência, dentre os quais pode-se destacar níveis de poluição acima daqueles recomendados pelas agências de gestão da qualidade do ar, o rendimento energético baixo – por limitações termodinâmicas inescapáveis – e o fato de estes não serem renováveis.

Estes argumentos deixam claro que o desenvolvimento de novas tecnologias, baseadas em fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental que possam suprir a demanda energética mundial deve ser algo prioritário nos próximos anos.

1.2. As Células a Combustível como Alternativa Energética.

Com base nestas premissas, é fácil perceber que a busca por fontes energéticas renováveis, em substituição à obtenção de energia a partir dos referidos combustíveis fósseis, é um dos pilares centrais do desenvolvimento sócio-econômico auto-sustentável.

Neste contexto, dentre os sistemas investigados, as células a combustível de membrana polimérica sólida têm recebido um papel de destaque nos últimos anos, como se pode perceber pelo número crescente de publicações dedicadas ao tema [4-9]. 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.

Em geral, as células a combustível são constituídas de um eletrólito e dois eletrodos, onde no ânodo temos a oxidação eletroquímica de um combustível e no cátodo tem-se a redução do oxigênio. A reação completa-se com a circulação dos

elétrons no circuito externo. Assim, é possível aproveitar a corrente que passa externamente para realizar trabalho elétrico [10-11].

As principais vantagens destes dispositivos devem-se: ao dano ambiental mínimo, uma vez que os produtos da reação são água e/ou dióxido de carbono; às temperaturas relativamente baixas de funcionamento (por volta de 90 °C); além de se tratar de sistemas silenciosos e de fácil acondicionamento, pois não contêm partes móveis. Deste modo, as células a combustível de membrana polimérica despontam como fortes candidatos para aplicação em dispositivos portáteis e veículos [12]. Os sistemas mais estudados na atualidade são baseados na oxidação de hidrogênio, metanol ou etanol no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. As células que usam etanol como combustível são particularmente atrativas em âmbito nacional, uma vez que o clima propício do nosso país e a sua tradição agrícola o tornaram o maior produtor mundial de produtos derivados da cana de açúcar, dentre eles o etanol. Assim sendo, tem havido um crescente interesse no desenvolvimento de sistemas que possam ser usados em veículos elétricos e híbridos, computadores portáteis, celulares etc., de forma que se possa aproveitar os recursos naturais e tecnológicos existentes no nosso país.

Pensando em termos da região Centro-Oeste, e especificamente em Mato Grosso do Sul, a iniciativa privada vem, aos poucos, despertando para a importância do etanol na matriz energética nacional. Segundo o Governo do Estado, o Mato Grosso do Sul tem potencial para ser responsável por 20 % da produção nacional de etanol e abastecer 10 % da demanda mundial nas próximas três décadas [13]. O governo do Estado prevê a instalação de 70 novas usinas de álcool nos próximos anos, sendo que 42 delas já se encontram instaladas ou em fase de instalação.

Estes números dão uma noção da importância que o etanol representará para o estado num futuro próximo, sendo essencial o desenvolvimento de novas tecnologias

que maximizem a sua capacidade energética, dentre as quais se destacam as células a combustível.

Apesar dos avanços recentes, ainda existem fatores que limitam a viabilidade imediata das células PEMFC (do inglês “Proton Exchange Membrane Fuel Cells”) tanto do ponto de vista tecnológico quanto comercial. Um destes fatores é o alto custo dos catalisadores responsáveis pelas reações que geram energia elétrica, já que Pt ou ligas à base de Pt são normalmente empregadas para tal fim. Outro ponto crítico que demanda pesquisa sistemática e aprofundada é a presença de venenos que inibem a ação eletrocatalítica da platina em sistemas PEMFC.

Em células a combustível que operam com H_2/O_2 o envenenamento da superfície do catalisador se dá através de traços de monóxido de carbono presente no hidrogênio. O CO é proveniente dos reatores de reforma, que convertem álcoois ou hidrocarbonetos de baixo peso molecular em hidrogênio, dióxido de carbono e pequenas quantidades de monóxido de carbono (entre 100 e 2000 ppm) [14]. Esta espécie tem grande afinidade por Pt, e uma vez adsorvida neste metal, não se oxida até potenciais impraticáveis do ponto de vista tecnológico, o que acaba por bloquear os sítios ativos necessários à oxidação do combustível, com drástica diminuição do rendimento final da célula.

Além das células de hidrogênio, existem também células de oxidação direta de álcoois (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*) que empregam metanol ou etanol como combustível. A representação esquemática de operação de uma célula combustível alimentada com etanol e oxigênio é apresentada na Figura 1.1. Atualmente, as densidades de corrente geradas nestes dispositivos ainda são relativamente baixas. Os maiores problemas encontrados são a ineficiência dos catalisadores para a oxidação total dos álcoois e a difusão do álcool para o cátodo, principalmente o metanol. Neste

sentido, um dos principais desafios da pesquisa de células a combustível é entender a nível atômico a reação de oxidação eletroquímica de álcoois. A compreensão do mecanismo destas reações permitirá projetar catalisadores mais eficientes e melhorar os processos.

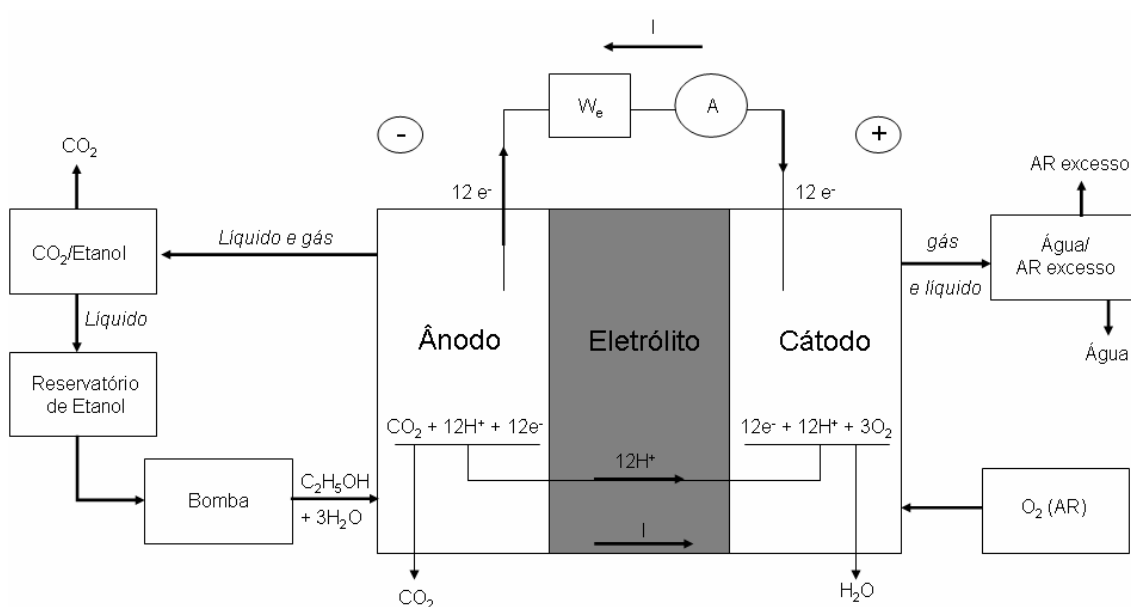


Figura 1.1 - Esquema de operação de uma célula a combustível alimentada com etanol e oxigênio (adaptada da Ref. [15]).

1.3. A Reação de Eletrooxidação de Etanol.

Existe um grande interesse na utilização de etanol em células a combustível. O etanol possui um grande potencial energético, que corresponde a $12 e^-$ por molécula para a oxidação total de etanol. Contudo, o principal problema é a total conversão de etanol a CO_2 .

As reações de eletrooxidação de metanol e etanol sofrem reações paralelas onde o combustível se oxida parcialmente e leva à formação de intermediários parcialmente

oxidados que comprometem seriamente o rendimento dos sistemas [16-18]. Em se tratando da reação de oxidação de etanol, este problema é agravado pela dificuldade da quebra da ligação C-C que forma parte da cadeia central deste álcool, além da formação de intermediários e subprodutos no percurso do mecanismo reacional [18-20].

Estudos envolvendo o uso de técnicas como espectrometria eletroquímica diferencial de massas (DEMS) [21], cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [22] e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) in situ [23] demonstram que o etanol sofre várias reações paralelas durante o processo de eletrooxidação em Pt, sendo os principais produtos CO₂, ácido acético e acetaldeído. O esquema abaixo (Figura 1.2) ilustra as diferentes vias de reação e o respectivo número de elétrons envolvidos em cada processo:

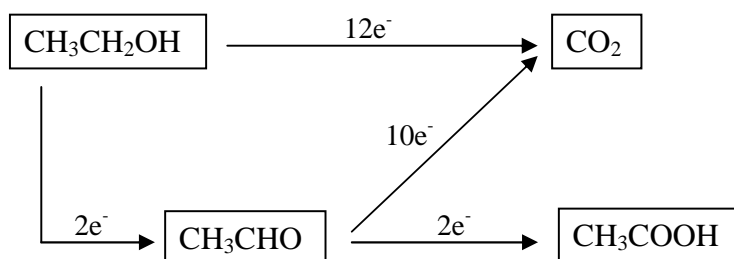


Figura 1.2 - Representação esquemática das vias paralelas de oxidação de etanol.

As diferentes vias de reação mostraram-se fortemente dependes da concentração de etanol, favorecendo a formação de ácido acético e CO₂ (em menor proporção) para baixas concentrações de etanol e, para soluções concentradas de etanol, acetaldeído é o produto dominante [19]. O caminho para a formação de acetaldeído durante a eletrooxidação de etanol é favorecido sob varias condições experimentais. Desta forma, o entendimento do mecanismo da eletrooxidação de acetaldeído em eletrodos à base de Pt é de fundamental interesse na eletrocatalise.

1.4. A Reação de Eletrooxidação de Acetaldeído

Acetaldeído é formado durante a eletrooxidação de etanol como principal produto sob varias condições experimentais e pela sua simplicidade estrutural, é uma molécula que pode auxiliar a entender o mecanismo da oxidação de aldeídos e outras reações orgânicas, sobretudo em aspectos relacionados à eletrooxidação de etanol.

A eletrooxidação de acetaldeído em Pt em meio ácido é esquematizada na Figura 1.3, onde os respectivos números de elétrons são indicados para as vias paralelas que ocorrem durante a reação. Os principais produtos da eletrooxidação são ácido acético e CO_2 .

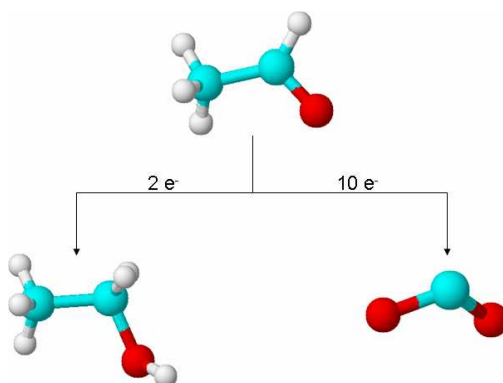
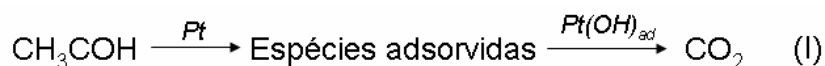


Figura 1.3 - Esquema da eletrooxidação de acetaldeído em meio ácido

A produção de CO_2 e ácido acético pode ser influenciada por vários fatores como por exemplo: a concentração de acetaldeído no meio reacional, a superfície do catalisador, a composição catalítica, dentre outros. Farias e colaboradores [24] investigaram a influência da concentração de acetaldeído no rendimento das etapas paralelas de eletrooxidação em superfície de Pt policristalina em meio ácido e

encontraram que em potenciais abaixo de 0,6 V (ERH) somente CO₂ é formado enquanto que ácido acético somente é detectado a potenciais acima de 0,7 V. Ainda, a máxima produção de CO₂ é obtida para a concentração de acetaldeído de 0,01 M, sendo fortemente inibida para a concentração de 0,5 M, o que sugere que em altas concentrações há uma competição entre as moléculas de água e as moléculas orgânicas pelos sítios ativos, o que inibe a oxidação de espécies adsorvidas.

Em eletrodos de Pt(111) e Pt(100) a oxidação de acetaldeído também gera CO₂ e ácido acético como produtos solúveis [25]. O mecanismo das duas vias para a oxidação de acetaldeído é ilustrado abaixo:



De acordo com Rodriguez e colaboradores [25] a adsorção e oxidação de acetaldeído em Pt são fortemente afetadas pela estrutura da superfície. Pt(100) produz maiores quantidades de CO₂ e ácido acético do que Pt(111). Ainda, Pt(100) mostra uma maior capacidade da quebra da ligação C-C do que Pt(111), porém a altos potenciais, a superfície da Pt(100) perde a atividade. Segundo os autores, provavelmente a formação de ácido acético (II) ocorra via um mecanismo Eley-Rideal [25]. Já a etapa de adsorção da via (I) requer sítios livres de Pt e ocorre principalmente em potenciais baixos. A oxidação de espécies adsorvidas a CO₂ requer a adsorção de espécies oxigenadas Pt(OH)_{ad}, por esta razão, a região onde acontece a oxidação encontra-se em potenciais acima de ~0,6 V, isto é, onde ocorre a dissociação da água [25].

A distinção entre o átomo de C contendo o grupo CHO e aquele do grupo CH₃ presente no acetaldeído pode ser feita utilizando acetaldeído isotopicamente marcado. Silva-Chong e colaboradores [26] acompanharam a oxidação de cada átomo de carbono da molécula de acetaldeído, em eletrodos de Pt e Pd, e mostraram que na Pt as moléculas de acetaldeído perdem parte dos hidrogênios do grupo CH₃ durante a adsorção em potenciais menores do que 0,4 V (ERH) e os grupos CHO são facilmente oxidados em potenciais acima de 0,4 V.

O comportamento eletroquímico de acetaldeído em meio ácido em eletrodos de ródio e platina foi investigado pela técnica de DEMS por Pastor e colaboradores [27,28]. CO₂ foi o único produto da eletrooxidação de acetaldeído detectado, porém a produção de ácido acético não pode ser confirmada por DEMS. A formação de metano também foi registrada, sugerindo que a fragmentação de acetaldeído ocorre durante a eletroredução e/ou por processos de adsorção da molécula. Em comparação à Pt, os eletrodos de Rh exibem um aumento de atividade em relação à desprotonação e reações de clivagem da ligação C-C.

Como pode ser visto, as investigações sobre a eletrooxidação de acetaldeído são realizadas, em sua maioria, em eletrodos de Pt. A platina tem sido bastante utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um metal nobre que além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrocatalíticos, possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas [29]. Apesar de ser um bom catalisador para adsorção e dissociação de pequenas moléculas orgânicas platina pura não é capaz de promover de forma eficaz a quebra da ligação C-C necessária para a completa oxidação de moléculas como acetaldeído.

Desta forma, buscam-se catalisadores que sejam capazes de promover a quebra da ligação C-C. Existem várias propostas de catalisadores baseados na modificação da

superfície da platina pela adição de um ou mais metais com o objetivo de otimizar catalisadores para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas.

O aumento da atividade catalítica pela adição de um outro metal à Pt pode ser explicado por dois efeitos: o mecanismo bifuncional [30] e o efeito eletrônico [31]. No mecanismo bifuncional, os metais têm a capacidade de adsorver espécies oxigenadas pela ativação de moléculas de água com maior facilidade que a platina. Assim, estes metais quando adicionados à platina melhoram o efeito catalítico do eletrodo através da transferência do oxigênio das espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície para uma molécula orgânica adsorvida sobre um sítio vizinho de platina em potenciais mais baixos que aqueles atingidos para a platina não modificada. O efeito eletrônico, também chamado de efeito ligante, é uma propriedade catalítica em que o metal influencia na densidade dos estados eletrônicos da Pt levando a um enfraquecimento da ligação desta com a espécie intermediária de reação, oxidando-a mais facilmente.

Alguns dos catalisadores investigados utilizando metais associados à Pt podem ser destacados: PtRu [23,32], PtSn [33] e PtRh [34]. Sempre que um novo catalisador é confeccionado, aspectos como a relação atômica entre os átomos da superfície e sua distribuição devem ser pesquisados.

Assim um dos aspectos interessantes da pesquisa nesses materiais é a investigação da composição do catalisador. Camara, Lima e Iwasita [23] mostraram que a velocidade da oxidação de etanol em catalisadores binários de PtRu, bem como a distribuição dos produtos de reação são extremamente dependentes da composição do catalisador. Estes resultados deixam claro que Ru metálico não promove a quebra da ligação C-C.

Neste sentido, nosso trabalho foi estudar a influência da composição do catalisador PtRh frente a eletrooxidação de acetaldeído. Os eletrodos de PtRh são promissores e, a seguir, são apresentados estudos tratando deste catalisador.

1.5. Catalisadores de PtRh

Souza e colaboradores [35] investigaram a influência da composição de eletrodos de PtRh na atividade electrocatalítica para a oxidação electroquímica de etanol utilizando duas técnicas: espectrometria electroquímica diferencial de massas (DEMS) e infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR). Os eletrodos de PtRh foram obtidos por electrodeposição (0,2 V por 5 minutos) de Pt e Rh em disco de ouro. A combinação de platina e ródio em eletrodos bimetálicos mostrou que a presença de ródio causa uma forte diminuição no rendimento de acetaldeído quando comparado a eletrodos de Pt pura. Segundo os autores, o rendimento de CO₂ é melhorado em Pt₇₃Rh₂₇ e Pt₅₅Rh₄₅ em relação à Pt pura, sendo a melhor composição Pt₇₃Rh₂₇. Os autores mencionam ainda a importância da presença de ródio na dissociação da ligação C-C e argumentam que eletrodos bimetálicos de PtRh são candidatos promissores para a oxidação de etanol, uma vez que estes eletrodos apresentam um aumento na seletividade da formação de CO₂ em relação ao acetaldeído [35].

Lima e Colaboradores [36] estudaram electrocatalisadores nanoparticulados de PtRh (1:1) dispersos em carbono para a electrooxidação de etanol. Esses electrocatalisadores foram preparados por: impregnação de carbono seguida de redução térmica e por redução química de sais precursores. A área ativa da superfície e a atividade electroquímica desses electrocatalisadores foram estimadas pela remoção oxidativa de CO e voltametria cíclica na ausência e na presença de etanol, respectivamente [36]. Os intermediários de reação e os produtos foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR) e espectrometria electroquímica diferencial de massas (DEMS). Foi observado que o eletrodo de Pt-Rh/C apresentou um deslocamento do processo de oxidação de CO para potenciais menores em

comparação com o eletrodo de Pt/C [36]. Os autores argumentam que o mecanismo bi-funcional parece operar nos catalisadores bi-metálicos de Pt-Rh/C, devido à formação de óxido de Rh. Outro efeito seria a modificação eletrônica da Pt induzida pela interação com átomos de Rh, o que pode contribuir para aumentar a cinética da eletrooxidação de CO em materiais de Pt-Rh/C [36]. Este estudo mostrou que as correntes para a eletrooxidação de etanol foram pouco maiores para os catalisadores de Pt-Rh/C e apresentaram uma maior eficiência na conversão eletroquímica de etanol comprovada por maiores razões na produção CO₂/acetaldeído. Esta alta eficiência foi atribuída à ativação da quebra da ligação C-C promovida por átomos de Rh [36].

Gupta e Datta [37] investigaram a atividade de eletrodos de PtRh com diferentes composições atômicas para a eletrooxidação de etanol. Esses eletrodos foram preparados por deposição galvanostática de Pt e Rh em superfície de grafite. Estudos envolvendo voltametria cíclica, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas para a caracterização dos eletrodos. Também foi realizado um estudo da dependência da temperatura para determinar as aparentes energias de ativação da oxidação do etanol [37]. Os autores observaram um pronunciado efeito da composição dos catalisadores na atividade catalítica destes materiais; e das diferentes composições atômicas de PtRh estudadas, o melhor comportamento para a oxidação de etanol foi observado para o eletrodo Pt₇₄Rh₂₆. Esses resultados indicam um aumento na atividade eletrocatalítica para os catalisadores de PtRh comparados à Pt e este efeito pode ser associado à maior facilidade na dissociação da ligação C-C mais propriamente dito do que ao mecanismo bi-funcional.

Bergamaski e colaboradores [38] estudaram a influência da composição de catalisadores Pt-Rh/C nos rendimentos de CO₂ durante a eletrooxidação de etanol. Todos os catalisadores investigados (Pt/C, Rh/C e Pt-Rh/C) foram preparados por redução dos

sais com ácido fórmico [38]. Utilizando a técnica DEMS, os autores observaram que os catalisadores Pt-Rh/C melhoram a oxidação de etanol em relação à Pt/C direcionando a reação via a rota de CO₂ [38]. A adição de ródio ao catalisador de Pt melhora a eficiência para a oxidação de etanol a CO₂. Contudo, esta melhora na eficiência não é acompanhada por altas densidades de corrente faradáica. As reduzidas correntes faradáicas para a eletrooxidação de etanol podem ser causadas por uma diminuição da quantidade de Pt nos catalisadores bimetálicos ou pode ser devido a alguma segregação de Rh na superfície das nanopartículas [38].

Estes estudos mostram que ródio é um metal bastante atraente para oxidação de etanol a CO₂, mostrando a importância deste material que, associado à Pt, tem sido bastante investigado nos últimos anos [35-43]. Entretanto, não existe nenhuma investigação que trata da eletrooxidação de acetaldeído em eletrodos de Pt:Rh. Diante dessas premissas, a nossa proposta é o estudo da eletrooxidação de acetaldeído em eletrodepósitos de PtRh utilizando voltametria cíclica para a caracterização eletroquímica desses materiais e a espectroscopia de Infravermelho com transformada em Fourier para monitorar as espécies que estão sendo formadas durante a reação de interesse.

1.6. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é estudar a eletrooxidação de Acetaldeído em meio ácido (HClO₄ 0,1 mol L⁻¹), sobre eletrodepósitos de PtRh com diferentes composições de Pt e Rh, por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria e pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier in situ. Este trabalho procurou caracterizar e comparar os processos que

ocorrem nos diferentes eletrocatalisadores durante a oxidação de acetaldeído e compreender o efeito da composição frente à reação proposta.

CAPÍTULO II

SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Limpeza dos Materiais

Anteriormente aos experimentos, todas as vidrarias, células e eletrodos foram cuidadosamente limpos a partir da imersão destes materiais em uma solução de permanganato básico de potássio (KMnO_4 e KOH) por no mínimo 2 horas. Em seguida, estes materiais foram lavados com solução de peróxido de hidrogênio ácido (H_2O_2 + H_2SO_4 + água Milli-Q). Após este procedimento, as vidrarias e os eletrodos foram lavados em abundância e posteriormente fervidos em água Milli-Q, sendo a água de fervura trocada por no mínimo três vezes.

2.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados são de alto grau analítico. As soluções foram preparadas com água Milli-Q, acetaldeído (CH_3CHO Merck, p.a.) e ácido perclórico (HClO_4 , Merck suprapuro).

As soluções de eletrodeposição foram preparadas em HClO₄ 0,1 M contendo quantidades apropriadas de H₂PtCl₆ (Aldrich, p.a.) e RhCl₃ (Aldrich, p.a.) para a obtenção dos eletrodepósitos de Pt:Rh com diferentes composições atômicas dos respectivos metais.

Todos os gases utilizados (CO e N₂) foram adquiridos da White Martins, com pureza superior a 99%.

2.3. Preparação dos eletrodepósitos de Pt:Rh

Os eletrodos de Pt:Rh utilizados neste trabalho foram preparados pela eletrodeposição de Pt-Rh em substratos de ouro de 0,3 cm² de área geométrica. O ouro foi escolhido como substrato por não apresentar atividade para a eletrooxidação de acetaldeído, evitando assim a interferência do mesmo nas respostas voltamétricas dos eletrodepósitos.

As soluções de eletrodeposição foram preparadas em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo quantidades apropriadas de H₂PtCl₆ e RhCl₃ para a obtenção das seguintes composições de Pt:Rh : 90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50; 40:60 e 20:80. Para fins de comparação foram também preparados eletrodepósitos de Pt e Rh puros. Para todas as soluções a concentração total de metal foi mantida em 10 mM, sendo as concentrações de Pt:Rh variadas de acordo com a composição desejada.

As eletrodeposições foram realizadas a 0,2 V durante 1 minuto. Antes de cada eletrodeposição a limpeza da superfície do eletrodo de Au foi verificada por voltametria cíclica.

A Figura 3 ilustra a célula eletroquímica utilizada para as deposições. Os eletrodos ER, ET e EA correspondem ao eletrodo de referência de hidrogênio, eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar (Pt), respectivamente.

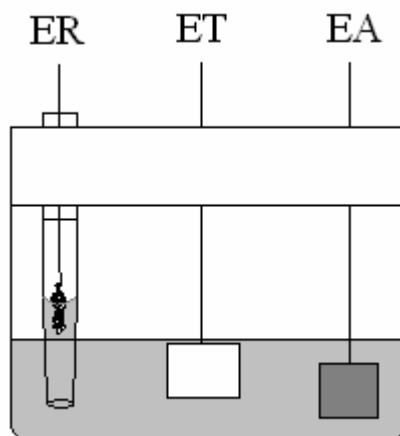


Figura 2.1.- Representação esquemática da célula de eletrodeposição

2.4. Equipamentos e Metodologias

Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 2.2.), sendo o contra-eletrodo (EA) uma placa de platina e como eletrodo de referência (ER) foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na mesma solução de trabalho antes de cada experimento. Como eletrodo de trabalho (ET) foram utilizados eletrodepósitos de PtRh preparados com diferentes composições.

2.4.1. Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho foram voltametria cíclica e cronoamperometria e foram realizadas em um potenciostato / galvanostato PGSTAT 12 da Autolab acoplado a um microcomputador com um software GPES para aquisição de dados.

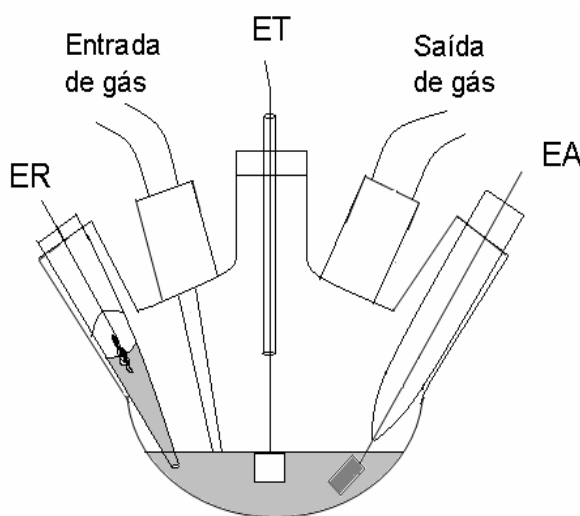


Figura 2.2.: Esquema da célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímica.

2.4.1.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica de perturbação elétrica baseada no estabelecimento de uma diferença de potencial variável entre dois eletrodos, designados eletrodo de trabalho e eletrodo de referência. Usa-se um terceiro eletrodo, denominado eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, para garantir que a corrente flua através do sistema.

Na voltametria cíclica faz-se o potencial do eletrodo de trabalho variar linearmente com o tempo entre dois potenciais, denominados potencial inicial (E_i) e

potencial final (E_f). A taxa de variação do potencial é denominada velocidade de varredura (v).

O estabelecimento de um potencial leva à ocorrência de processos de acúmulo ou de transferência de carga na superfície do eletrodo de trabalho. O resultado é um voltamograma, um gráfico que relaciona a corrente que flui através do eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar e a diferença de potencial estabelecida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

A voltametria cíclica é uma técnica versátil que auxilia no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos [44]. Neste trabalho a voltametria cíclica foi utilizada na investigação do comportamento voltamétrico dos eletrodepósitos em meio ácido, na determinação da carga de oxidação de CO pré-adsorvido (*Stripping* de CO) e no estudo da eletrooxidação de acetaldeído.

2.4.1.2. Medidas de Cronoamperometria

Na cronoamperometria realiza-se um salto de potencial e mede-se a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo. O consumo imediato da substância que sofreu o processo de transferência de carga na superfície do eletrodo faz surgir um gradiente de concentração desta substância entre a superfície e o seio da solução. A corrente medida é proporcional a este gradiente de concentração na superfície do eletrodo. Nota-se, porém, que o consumo continuado de uma substância ou espécie na superfície de um eletrodo faz com que a zona onde ocorre difusão aumente com o tempo, assim, a espécie demora mais tempo para chegar até a superfície e a concentração desta espécie na superfície eletródica diminui, levando a uma

diminuição da corrente em função do tempo [45]. Os resultados são curvas a um potencial fixo onde se observa a variação dos valores de corrente em função do tempo.

Os experimentos cronoamperométricos foram avaliados pelas curvas corrente-tempo. Para isso, os eletrodos foram mantidos a 0,05 V em HClO₄ 0,1 M e 0,1 M de acetaldeído foi adicionado à célula eletroquímica. Depois foi aplicado um salto de potencial de 0,05 V a 0,60 V e as respostas de corrente-tempo foram acompanhadas durante 30 minutos. Esse procedimento foi realizado em triplicata e permitiu comparar as atividades catalíticas dos diferentes eletrodepósitos de Pt:Rh.

2.4.2. Procedimento de Normalização da Área Real Ativa

Para a determinação da área superficial real dos eletrodepósitos de PtRh foi realizada a remoção oxidativa de CO que consistiu na saturação da solução (contendo apenas o eletrólito suporte – HClO₄ 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 N₂ durante 10 minutos, seguido da obtenção dos voltamogramas cíclicos a 0,02 V s⁻¹ no intervalo de potencial de 0,05 a 1,45 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⁻¹). Após calculados, esses valores foram divididos pela velocidade de varredura de potencial utilizada no experimento de remoção oxidativa de CO, 0,02 V s⁻¹, obtendo-se, dessa forma, a carga envolvida no processo de oxidação do CO a CO₂ (expresso em C). O

cálculo da área eletroativa dos eletrodepósitos foi realizado, baseado na carga envolvida para a oxidação de uma monocamada de CO linearmente adsorvido sobre a superfície de Pt, que é de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [20].

2.4.3. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A técnica de EDX é muito utilizada para determinar a composição atômica dos elementos constituintes em um determinado material. Esta técnica baseia-se na observação de dois parâmetros que são: a energia específica dos picos de raios X característicos para cada elemento e o conceito de família de picos de raios X, úteis na identificação de elementos e caracterizados pelo aparecimento das famílias de linhas K, L e M. A família K consiste de duas linhas, $K\alpha$ e $K\beta$, com uma razão de intensidade de picos de 10:1, que devem ser evidentes para a identificação dos elementos. A série L consiste em $L\alpha$ (1), $L\beta$ (0,7), $L\beta_2$ (0,2), $L\beta_3$ (0,08), $L\beta_4$ (0,05), $L\gamma_1$ (0,08), $L\gamma_3$ (0,03), $L\eta$ (0,04), $L\eta$ (0,01) e a série M, em $M\alpha$ (1), $M\beta$ (0,6), $M\gamma$ (0,05), $M\xi$ (0,06) e $M_{II}N_{IV}$ (0,01). Os valores entre parênteses dão as intensidades relativas aproximadas, já que variam de acordo com o elemento.

Na técnica de EDX, o amplo espectro de interesse (de 0,1 a 20 KeV) pode ser adquirido em um curto intervalo de tempo (de 10 a 100s), possibilitando análises rápidas, com a limitação de apresentar baixa resolução na região de baixa frequência espectral ($< 3 \text{ KeV}$), que dá origem a problemas de interferência, como a não separação de membros de famílias de raios X que apresentem baixa energia [46].

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi utilizada para a obtenção da proporção de Pt:Rh nos eletrodepósitos obtidos com

diferentes composições. Para a determinação da composição atômica destes materiais fez-se uso de um espectrômetro Zeiss-Leica/440 provido com um detector de SiLi. As amostras foram investigadas em seis pontos, sendo que os resultados apresentados representam uma média dos valores obtidos.

2.4.4. Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia de infravermelho é frequentemente utilizada para investigar processos interfaciais de reações eletroquímicas. Esta habilidade de registrar espectros de infravermelho na interface solução-eletródo sob condições reacionais (*in situ*) tem levado a grandes progressos nos estudos de adsorção e caminhos da reação eletroquímica.

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 eletródo [47].

Nesta técnica uma célula eletroquímica adaptada para este fim é acoplada a um banco óptico que permite que o feixe de IR atravesse a camada de solução entre o eletródo e o fundo da célula, que neste caso é uma janela óptica transparente à radiação infravermelha. O eletródo de trabalho é geralmente um disco polido do metal usado como catalisador, e é colocado contra a janela. Um esquema da célula espectroeletroquímica é ilustrada na Figura 2.3, juntamente com o banco óptico utilizado nas medidas de espectroscopia vibracional. Entre o eletródo e janela óptica forma-se uma camada fina de eletrólito (1-10 μm). O uso desta camada fina minimiza a absorção do feixe de IR pelo solvente. Ao longo da camada fina o feixe de 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.

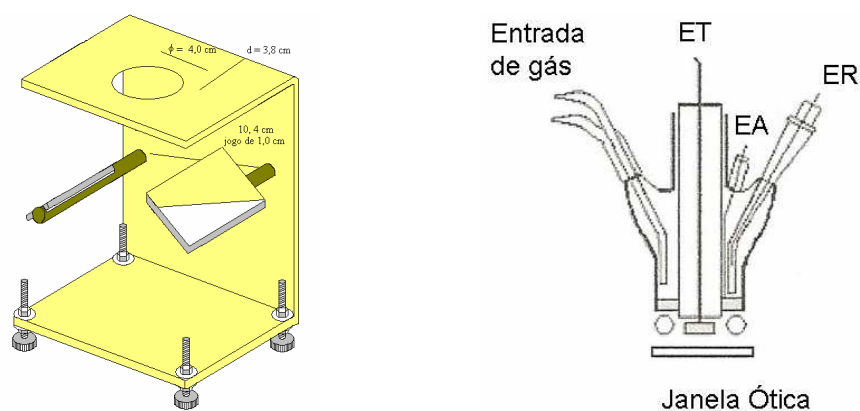


Figura 2.3.- Banco óptico de acrílico utilizado nas medidas de espectroscopia vibracional (a esquerda) e a célula espectroeletródica de três eletrodos para uso em experimentos de espectroscopia vibracional (a direita).

Para os experimentos de espectroscopia vibracional utilizou-se um espectrômetro de FTIR Bomem (Hartmann & Braum), modelo MB-100, com detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) resfriado com nitrogênio líquido.

Os espectros de FTIR in situ foram medidos utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CHO}$. 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 $0,05 \text{ V}$. Bandas positivas e negativas representam o consumo e a produção de substâncias, respectivamente. Os espectros foram coletados de uma média de 50 interferogramas. A resolução dos espectros foi de 8 cm^{-1} . Para a investigação da eletrooxidação de acetaldeído, os espectros de FTIR foram coletados durante a varredura voltamétrica linear ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$). A velocidade de varredura e o número de interferogramas foram escolhidos de forma que os espectros fossem coletados em intervalos próximos a 50 mV em um intervalo de potencial de $0,05$ a $1,45 \text{ V}$. A célula eletroquímica de infravermelho foi adaptada com uma janela planar de CaF_2 , para coletar as bandas correspondentes a formação de CO_2 e ácido acético. Esta célula é apresentada na Figura 2.4.



Figura 2.4: Célula espectroeletroquímica de três eletrodos para uso em experimentos de espectroscopia vibracional.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos referentes à caracterização física dos eletrodepósitos de PtRh, estudos de composição através da caracterização eletroquímica em meio ácido e na presença de acetaldeído e avaliação da atividade eletrocatalítica destes materiais para a reação de eletrooxidação de acetaldeído. Serão ainda analisados e estimados os produtos formados durante a oxidação de acetaldeído através da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ*.

3.1. Caracterização física dos eletrocatalisadores de Pt:Rh

As razões relativas de Pt:Rh dos catalisadores eletrodepositados foram determinadas por energia dispersiva de raios X e os resultados são apresentados na Tabela 3.1. Pode-se observar que os valores médios das composições atômicas são bastante próximos aos das composições nominais. Estes valores apresentaram um desvio máximo de 5% da composição nominal. É conveniente ressaltar que devido ao poder de penetração do feixe de raios X, a técnica de EDX refere-se à composição *bulk*, e não necessariamente à composição superficial.

Um efeito interessante foi observado por Gupta e Datta [37]. Segundo estes autores a eletrodeposição de Pt:Rh segue mais ou menos a tendência das respectivas concentrações de banho, porém quando há altas concentrações de RhCl_3 na solução de eletrodeposição existe uma fraca tendência de depositar ródio devido à formação do complexo $[\text{RhCl}_6]^{-3}$. Este efeito não foi observado nos eletrodepósitos preparados neste trabalho como pode ser observado na Tabela 3.1. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada a baixa concentração de RhCl_3 que foi utilizada nas soluções de eletrodeposição. Para todas as composições aqui preparadas foram utilizadas soluções de eletrodeposição contendo uma concentração total dos respectivos metais de 10 mM.

Tabela 3.1 - Razões relativas, em percentagem atômica de Pt:Rh, determinadas por energia dispersiva de raios X (EDX) para os eletrodepositados de Pt:Rh

Composição Atômica	
Nominal (%)	Real (%), EDX
90:10	91:09
80:20	80:20
70:30	67:33
60:40	61:39
50:50	55:45
40:60	41:59
20:80	16:84

3.2. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodepósitos em meio ácido

A caracterização superficial dos eletrodepósitos de Pt:Rh foi realizada através da voltametria cíclica em HClO_4 $0,1 \text{ M L}^{-1}$. Para fins de comparação também foram feitas voltametrias cíclicas de eletrodepósitos de Pt e Rh puros. Os valores de densidade de corrente apresentados nos voltamogramas cíclicos da Pt, Rh e Pt:Rh, com diferentes composições, referem-se às áreas superficiais reais dos eletrocatalisadores, as quais foram calculadas a partir da remoção oxidativa de CO de acordo com o procedimento descrito na seção 2.3.2.

Eletrodepósitos de Pt e Rh

Na Figura 3.1 é apresentado um voltamograma cíclico típico para um eletrodepósito de Pt obtido em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, no qual podemos destacar três regiões distintas:

- i. A região de hidrogênio que compreende uma faixa de potencial de 0,05 a 0,4 V onde os picos H_a mostram a formação de hidrogênio adsorvido e os picos H_d referem-se à oxidação de hidrogênio adsorvido, esses picos podem ser utilizados para determinar a área real do eletrodo;
- ii. O intervalo compreendido entre 0,4 a aproximadamente 0,8 V é comumente conhecido como região da dupla camada elétrica (onde não ocorrem processos faradáticos) e;
- iii. A região onde há a formação de oxigênio adsorvido O_a (ou a camada de óxido de platina) que ocorre entre 0,8 a 1,45 V, seguida da completa redução da camada de óxido representada pelo pico O_r em aproximadamente 0,8 V.

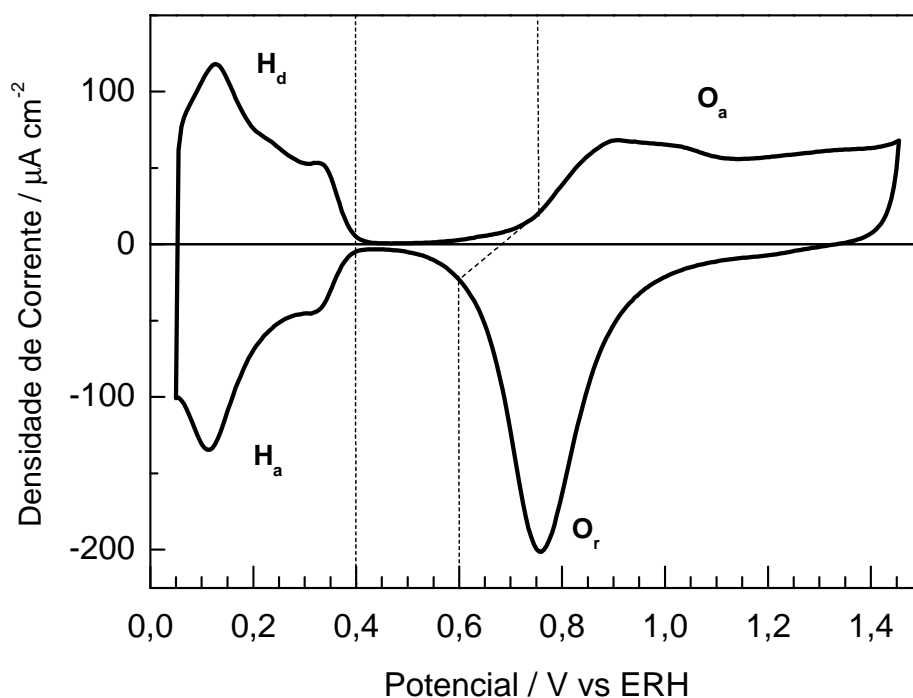


Figura 3.1 - Perfil voltamétrico para o eletrodeposição de Pt obtido em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 3.2 é mostrado o voltamograma cíclico para o eletrodeposição de Rh em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Pode-se observar que o perfil voltamétrico para o ródio é bem distinto daquele descrito para a platina. Comparando com o voltamograma mostrado na Figura 3.1 podemos verificar que:

- i. A região de hidrogênio não é tão bem definida em ródio quanto em platina. A oxidação de hidrogênio adsorvido (H_d) abrange um intervalo de $0,05$ a $0,3 \text{ V}$ e a adsorção de hidrogênio (H_a) ocorre muito próximo da redução de óxidos de Rh ($0,3 \text{ V}$)
- ii. Nota-se que para o eletrodeposição de ródio a região de dupla camada elétrica, típica da platina e que ocorre entre $0,4$ a aproximadamente $0,8 \text{ V}$, praticamente não é formada.

- iii. A formação de óxidos (O_a) na superfície de ródio se inicia em 0,3 V e vai até 1,45 V. Oliveira e colaboradores destacam a formação de $Rh(OH)_3$ e a oxidação de $Rh(OH)_3$ para $RhO(OH)_3$ nessa região [43]. Na varredura reversa temos a redução total dos óxidos (O_r) de Rh por volta de 0,3 V.

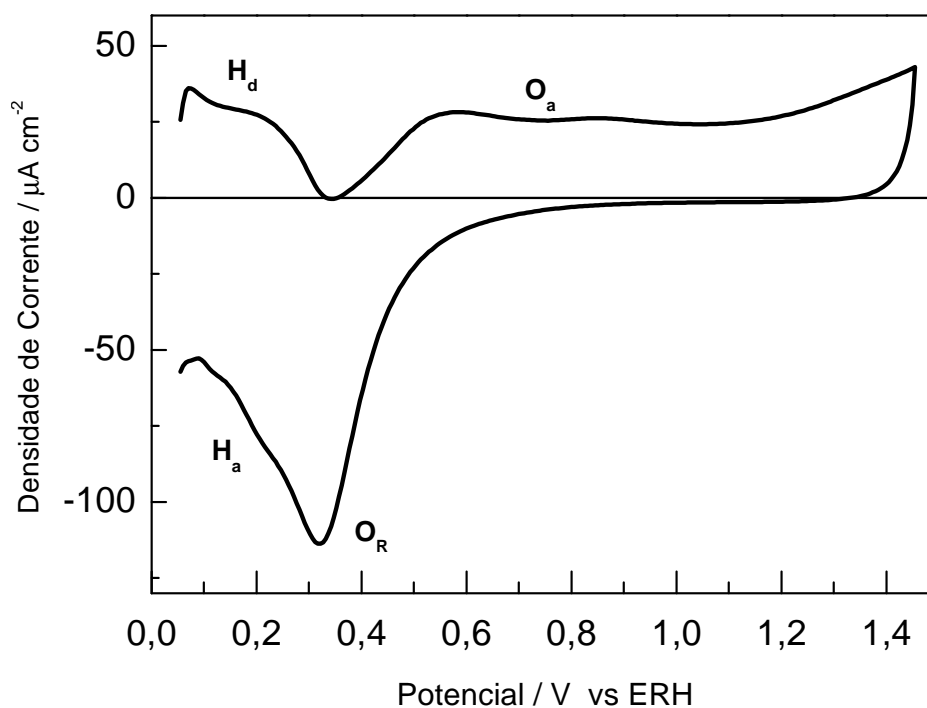


Figura 3.2 - Perfil voltamétrico para o eletrodeposito de Rh obtido em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 0,05 $V s^{-1}$. $T= 25 ^\circ C$.

Eletrodepositos de Pt:Rh

O comportamento eletroquímico dos eletrodepositos com diferentes teores de Pt e Rh foi avaliado em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 0,05 $V s^{-1}$ e os correspondentes voltamogramas são apresentados na Figura 3.3 para: (A) $Pt_{91}Rh_{09}$; (B) $Pt_{67}Rh_{33}$; (C) $Pt_{61}Rh_{39}$; (D) $Pt_{55}Rh_{45}$; (E) $Pt_{41}Rh_{59}$ e (F). $Pt_{16}Rh_{84}$.

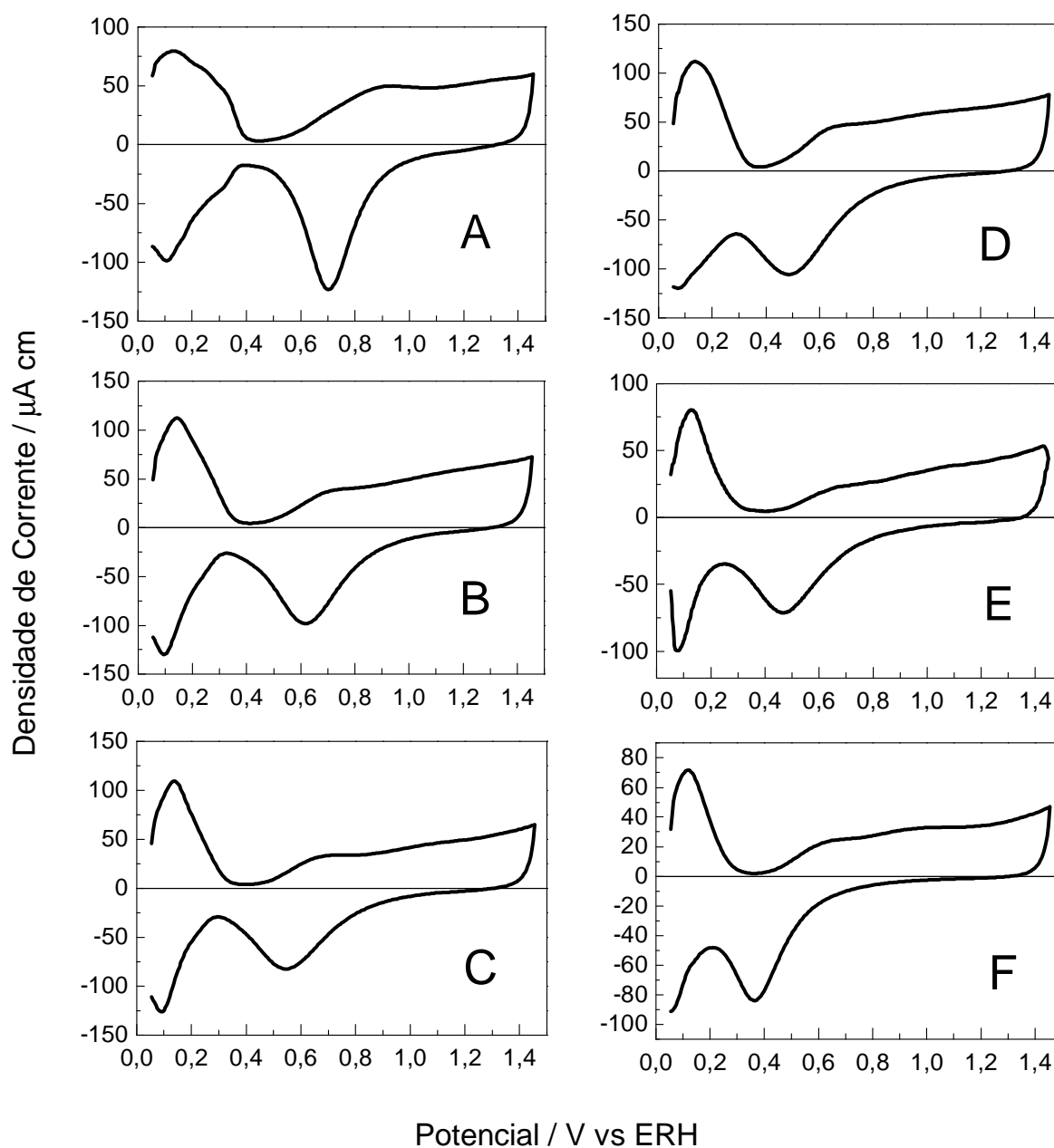


Figura 3.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de $Pt_{91}Rh_{09}$ (A); $Pt_{67}Rh_{37}$ (B); $Pt_{61}Rh_{39}$ (C), $Pt_{55}Rh_{45}$ (D), $Pt_{41}Rh_{59}$ (E) e $Pt_{16}Rh_{84}$ (F) em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nota-se que o comportamento eletroquímico do catalisador $Pt_{90}Rh_{10}$, Figura 3.3a, segue o mesmo perfil da platina eletrodepositada mostrado na Figura 3.1, com exceção de uma pequena inibição dos picos característicos da adsorção/dessorção de hidrogênio, enquanto que o voltamograma para o catalisador com maior teor de ródio, $Pt_{16}Rh_{84}$

(Figura 3.3f) se assemelha ao perfil voltamétrico do eletrodepósito de Rh (Figura 3.2). Estas características são um bom indicativo de que os materiais eletrodepositados seguiram a tendência esperada, isto é, do enriquecimento da superfície com Rh.

A Figura 3.3a-f mostra ainda modificações nas regiões referentes à adsorção e dessorção de hidrogênio, à dupla camada elétrica e à formação e redução de óxidos com a variação da proporção de Rh no eletrodepósito. A forma dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio, que são bem característicos na Pt, é fortemente modificada quando o conteúdo de ródio aumenta, de tal forma que a região de adsorção e dessorção de hidrogênio passa a ser caracterizada por um único pico largo. A região da dupla camada apresenta mudanças tanto na faixa de potencial quanto nas densidades de corrente. Quando aumentamos o teor de ródio no eletrodepósito há uma diminuição da faixa de potencial que corresponde à região da dupla camada, que na platina vai de 0,4 a aproximadamente 0,8 V. Além disto, há um alargamento da dupla camada, ou seja, um aumento da densidade de corrente com o aumento do teor de Rh.

Outro aspecto interessante que foi observado nestes materiais é o deslocamento do pico de redução do óxido para potenciais menores quando Rh é incorporado à Pt. Há um deslocamento no pico de redução do óxido, que vai de 0,70 V a 0,35 V quando o conteúdo de Rh no eletrodepósito varia de 9% para 84%. A Figura 3.4 ilustra bem esse comportamento apresentando a variação do potencial de pico de redução em função do teor (%) de ródio no eletrodepósito. Nota-se que o potencial de pico de redução do óxido da Pt é próximo de 0,8 V enquanto que o de Rh é próximo de 0,25 V.

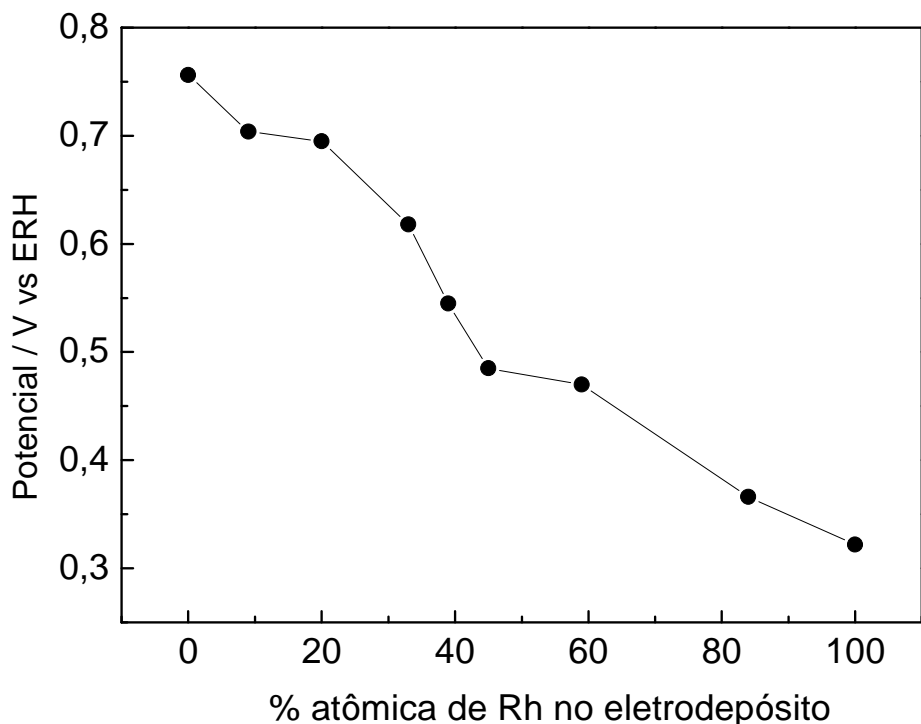


Figura 3.4 - Variação do potencial de pico de redução do óxido com o teor (%) de ródio no eletrodeposição.

3.3. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodeposições de Pt:Rh na presença de Acetaldeído

Após a caracterização eletroquímica dos eletrodeposições em meio ácido, acetaldeído 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 hidrogênio). A seguir foi verificado o comportamento da eletrooxidação de acetaldeído a partir da voltametria cíclica.

Estudos potenciodinâmicos da eletrooxidação de acetaldeído em eletrodepósitos de Pt e Rh puros foram realizados para fins de comparação com o comportamento eletroquímico apresentado pelos eletrodepósitos de PtRh na presença de acetaldeído.

A Figura 3.5 mostra o primeiro ciclo voltamétrico registrado a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ para Pt eletrodepositada na solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3CHO . Observa-se que durante a varredura anódica, o eletrodo exibe uma fraca atividade entre 0,05 a 0,8 V. Em potenciais posteriores ocorre um pronunciado aumento na corrente originando um pico por volta de 0,9 V (pico I) e outro em aproximadamente 1,25 V (pico II). Durante a varredura catódica ocorre a reativação da superfície do eletrodo resultando em um pico por volta de 0,7 V.

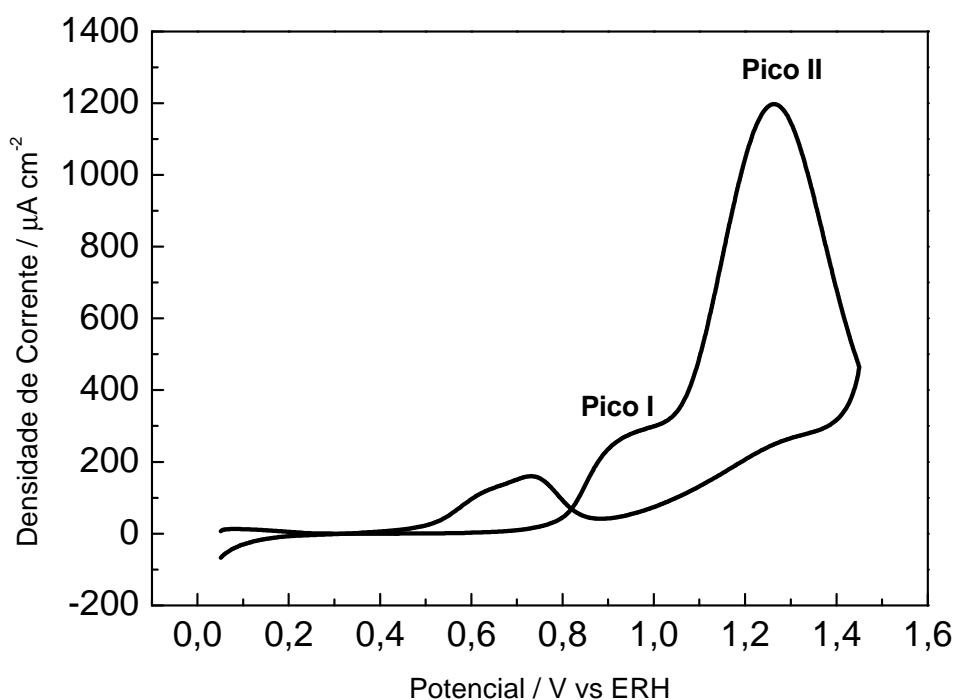


Figura 3.5 - Primeiro voltamograma cíclico obtido para o eletrodepósito de Pt em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CH_3CHO , a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Em um trabalho recente Farias e colaboradores investigaram a eletrooxidação de acetaldeído em Pt policristalina através de experimentos espectroeletróquímicos (FTIR *in situ*) [24]. Neste trabalho os autores concluem que o pico I está associado majoritariamente à formação de CO₂, enquanto que o pico II está associado à formação de quantidades massivas de ácido acético. Analisando o voltamograma apresentado na Figura 3.5 podemos concluir que a Pt eletrodepositada segue as mesmas características descritas por estes autores.

A Figura 3.6 mostra o correspondente voltamograma obtido para o eletrodepósito de Rh. A eletrooxidação de acetaldeído para o eletrodepositado de Rh é caracterizada por um pico simples e largo localizado no intervalo de 0,6 a 1,2 V, aproximadamente. Na varredura catódica, temos a contribuição de uma corrente catódica por volta de 0,3 V. Pastor e colaboradores [28] mostraram que o pico anódico está associado à formação de CO₂ por oxidação e a corrente catódica na varredura reversa é atribuída à produção de metano (CH₄), embora não se possa descartar que parte da superfície continue exposta à ação do eletrólito, o que justificaria o fato de os potenciais do pico catódico coincidirem com aquele observado na ausência de acetaldeído (Fig. 3.2). Assim, o pico observado em aproximadamente 0,3 V também pode estar relacionado à redução de óxidos superficiais residuais na presença de acetaldeído.

Os primeiros ciclos voltamétricos obtidos para as diferentes composições de Pt:Rh em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,1 mol L⁻¹ CH₃CHO são mostrados na Figura 3.7. Pode-se verificar a presença de dois picos de oxidação, exceto para o catalisador Pt₁₆Rh₈₄ onde a eletrooxidação de acetaldeído é muito semelhante ao eletrodepósito de Rh puro. Contudo, um ponto interessante é a diferença no comportamento dos dois picos de oxidação quando temos diferentes composições de Pt:Rh. Observa-se que à medida que a superfície é enriquecida com ródio, o segundo pico de oxidação é progressivamente

inibido enquanto que o primeiro pico aumenta progressivamente em relação ao segundo. Na varredura catódica, observa-se que o conteúdo de ródio influencia no pico de reativação que na platina ocorre por volta de 0,7 V. Quando se aumenta a proporção de ródio no eletrodeposição esse pico de reativação é inibido e dá lugar a uma corrente

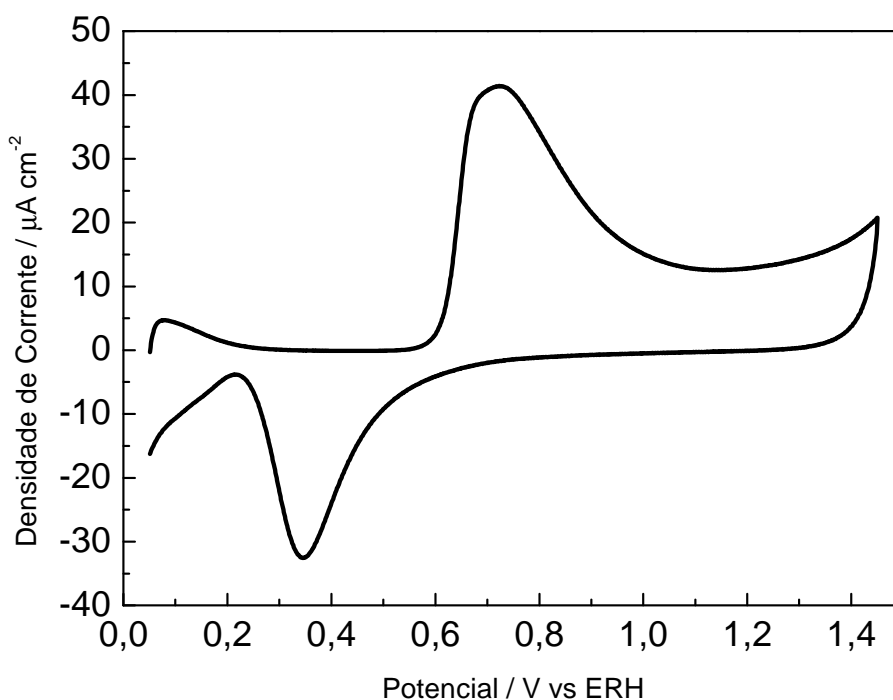


Figura 3.6 – Primeiro voltamograma cíclico obtido para o eletrodeposição de Rh em solução 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ contendo 0,1 mol L⁻¹ de CH₃CHO, a 0,02 V s⁻¹, T = 25° C.

catódica que aparece principalmente nos eletrodeposições de Pt₁₆Rh₈₄ e Rh.

A presença de dois picos para a eletrooxidação de etanol em eletrodeposições de PtRh sobre grafite foi anteriormente observada por Gupta e Datta [37]. Os autores observaram a diminuição do segundo pico de oxidação comparado ao primeiro em eletrodos contendo ródio e atribuíram este efeito à forte ligação Rh-O, a qual limita o ródio como fonte de oxigênio. Consequentemente, com o aumento da quantidade de ródio

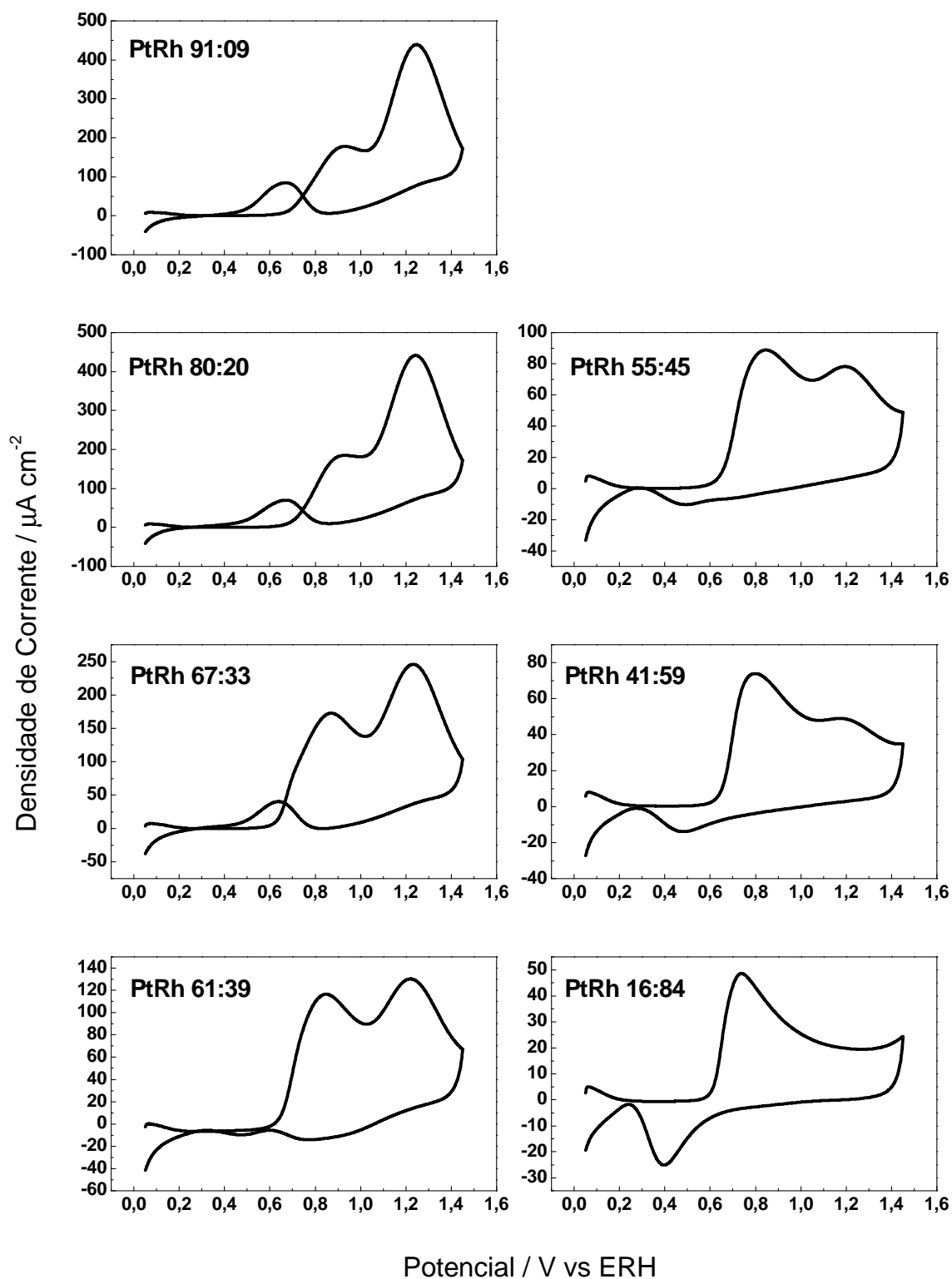


Figura 3.7 - Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) obtidos para eletrodepósitos de Pt, Rh e PtRh, com diferentes composições, em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3CHO $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

no catalisador, a habilidade para oxidar resíduos etanólicos a altos potenciais diminui e justifica a ausência do segundo pico de oxidação pela inabilidade da superfície rica em ródio em transferir oxigênio em potenciais relativamente altos [37].

Para uma melhor visualização deste comportamento foram construídos gráficos da variação dos potenciais de picos de oxidação e da razão entre as densidades de corrente destes picos em função do teor de Rh nos eletrodepósitos. Estes resultados são mostrados nas Figuras 3.8 e Figura 3.9, respectivamente.

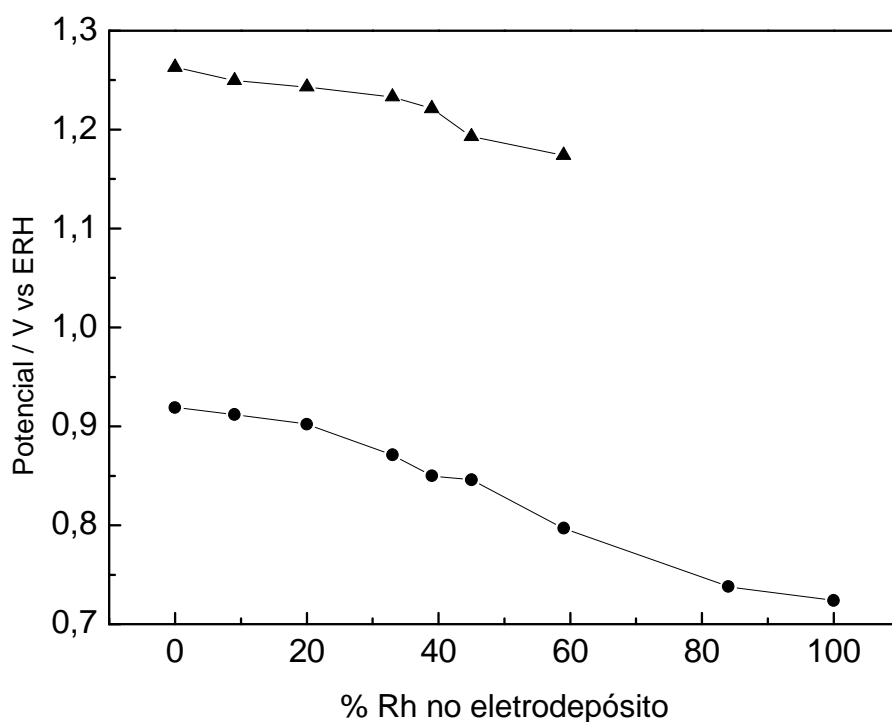


Figura 3.8 - Variação do potencial de pico de oxidação em função do teor (%) de ródio no eletrodepósito, (●) pico I e (▲) pico II.

Nota-se na Figura 3.8 que o potencial do 1º pico de oxidação varia de 0,90 a aproximadamente 0,75 V à medida que o teor (%) de ródio é aumentado no eletrodepósito, comportamento semelhante é observado para o 2º pico onde há uma variação de 1,25 V a aproximadamente 1,15 V. Nos eletrodepósitos de Pt₁₆Rh₈₄ e Rh

puro não há a presença do 2º pico de oxidação. Esses resultados mostram que a presença de ródio a platina provoca um deslocamento para potenciais mais baixos nos picos de oxidação do que aqueles observados para a Pt pura.

À medida que Rh é adicionado ao eletrodepósito a razão $i_{\text{pico I}} / i_{\text{pico II}}$ aumenta quase que proporcionalmente, como pode ser visto na Figura 3.9. Quando o conteúdo de Rh no eletrodepósito é menor do que 40 % temos que a razão $i_{\text{pico I}} / i_{\text{pico II}} < 1$, ou seja, o 2º pico prevalece em relação ao 1º pico de oxidação. Para eletrodepósitos com concentrações de Rh superiores a 50 % temos o favorecimento do primeiro pico de oxidação e a inibição do segundo, indicando que a presença de ródio no material parece favorecer a formação do primeiro pico de oxidação.

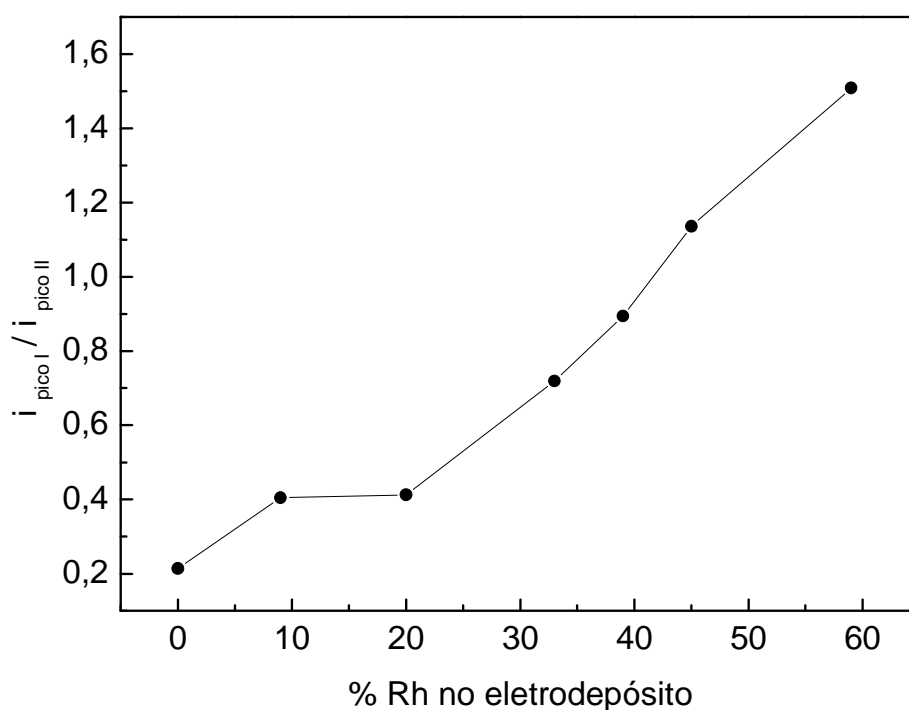


Figura 3.9 - Razão entre as densidades de corrente de oxidação do Pico I e as densidades de corrente do Pico II (extraídas da Fig. 3.7) em função do teor (%) de ródio no eletrodepósito.

Esses resultados mostram que, inequivocamente, a presença de Rh associada à Pt exerce um forte efeito catalítico na eletrooxidação de acetaldeído e, caso se assuma que o mecanismo de eletrooxidação de acetaldeído em eletrodepósitos de PtRh segue pelas mesmas vias que em eletrodos de Pt pura, pode-se inferir que a presença de Rh seria responsável por um dos seguintes efeitos:

- i) Rh ajuda a catalisar a quebra da ligação C-C em acetaldeído. Esta quebra geraria preferencialmente espécies contendo 1 carbono, o que explicaria a diminuição progressiva do pico a altos potenciais à medida que o teor de Rh aumenta;
- ii) Rh antecipa os potenciais onde ocorre a formação de ácido acético, de forma que eles se tornam coincidentes com aqueles em que há produção de CO₂.

3.4. Atividade Eletrocatalítica dos Eletrodepósitos de PtRh

Na Figura 3.10 são apresentadas as curvas cronoamperométricas em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,1 mol L⁻¹ CH₃CHO para as diferentes composições de Pt:Rh. Os valores de densidade de corrente referem-se à área superficial real estimada. Todos os catalisadores apresentaram uma contínua queda na atividade eletrocatalítica. Este comportamento está de acordo com o comportamento já observado para a oxidação de etanol em eletrodos de PtRh [37]. Em geral, as atividades eletrocatalíticas baseadas na densidade de corrente foram encontradas na seguinte ordem: Pt₆₇Rh₃₃ > Pt₉₁Rh₉ > Pt₈₀Rh₂₀ > Pt₅₅Rh₄₅ = Pt₄₁Rh₅₉ > Pt > Rh > Pt₆₁Rh₃₉.

Os valores de densidade de corrente para a oxidação de acetaldeído medidos após 30 minutos em 0,6 V foram graficados em função da composição dos eletrodos e são mostrados na Figura 3.11.

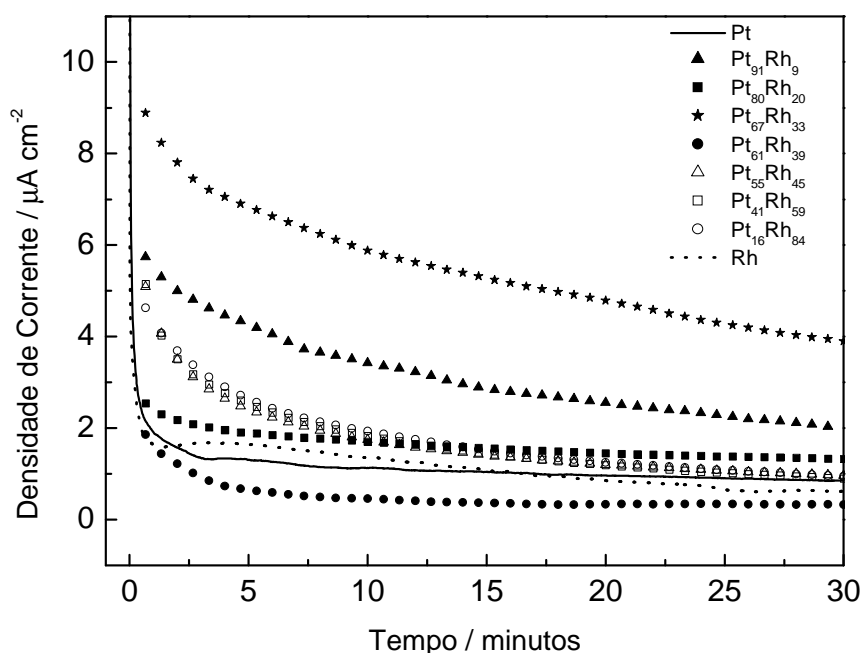


Figura 3.10 - Curvas cronoamperométricas obtidas a 0,6 V, para os eletrodeposítos de Pt, Rh e PtRh, com diferentes composições, em em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,1 mol L⁻¹ CH₃CHO. T = 25 °C. Potencial Inicial de 0,05 V.

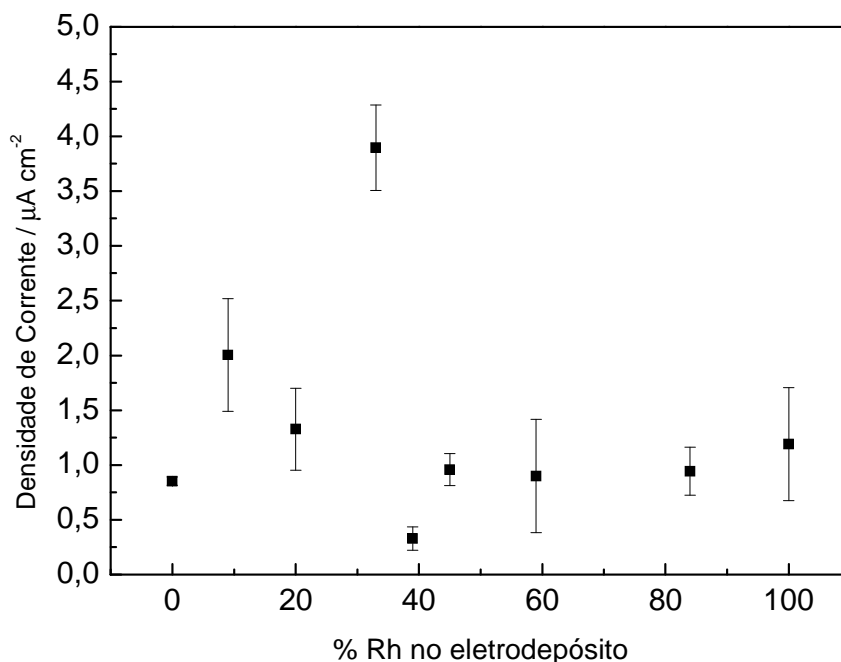


Figura 3.11 - Atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação de acetaldeído em função da composição de Pt:Rh. Os dados foram obtidos das curvas cronoamperométricas após 30 minutos de polarização a 0,6 V em em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,1 mol L⁻¹ CH₃CHO. T = 25 °C. As barras representam os desvios relativos.

O valor de densidade de corrente mais alto foi de $3,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o eletrodepósito $\text{Pt}_{67}\text{Rh}_{33}$. Para a oxidação de etanol foi observado que a melhor composição foi $\text{Pt}_{73}\text{Rh}_{27}$ [37]. Os resultados deste trabalho não permitem estabelecer uma posição exata da composição ótima, porém parece que a composição ótima é muito próxima de Pt:Rh 70:30. Nota-se que os eletrodepósitos com maiores concentrações de Rh (Rh > 40%) apresentam as menores densidades de corrente. Este efeito pode ser atribuído à diminuição de sítios ativos da platina aptos à adsorção.

Na próxima seção, serão apresentados os resultados espectroscópicos que permitirão discutir os comportamentos eletroquímicos e cronoamperométricos do ponto de vista da formação de espécies produzidas na superfície do eletrodo, seletividade e mecanismos operantes na presença de catalisadores de Pt:Rh.

3.5. Caracterização Espectroscópica

Com o objetivo de elucidar os produtos formados durante a eletrooxidação de acetaldeído, foram realizados experimentos de FTIR *in situ*. Estes experimentos permitem analisar a formação dos produtos de reação no decorrer da aplicação de uma série de potenciais como será discutido a seguir.

A formação dos produtos de reação de oxidação de acetaldeído sob as diferentes composições de eletrodepósitos foi monitorada por FTIR *in situ* durante uma varredura linear a 1 mV s^{-1} . Para eletrodos de Pt pura, as bandas vibracionais associadas com os produtos da eletrooxidação de acetaldeído já são bem esclarecidas [24]. A banda em 2343 cm^{-1} é devida ao CO_2 dissolvido na camada fina do eletrólito localizada entre o eletrodo e a janela ótica. A banda em 2060 cm^{-1} corresponde ao monóxido de carbono

ligado linearmente (CO_L), enquanto que a banda em 1280 cm^{-1} é característica da formação de ácido acético.

A Figura 3.12 apresenta os espectros de FTIR obtidos durante a eletrooxidação de acetaldeído para os diferentes eletrodepósitos. Esses espectros compreendem a região das bandas de CO_2 e CO . A presença dessas bandas foi observada em todos os materiais eletrodepositados. Em todos os eletrodepósitos de PtRh o primeiro sinal da banda de CO_2 aparece por volta de $0,550\text{ V}$ e essa banda continua crescendo até aproximadamente $0,850\text{ V}$ e diminui para potenciais posteriores. Pode-se observar que a intensidade das bandas é diferente nos diferentes eletrodepósitos. Os efeitos das áreas eletroativas e de outros fatores que influenciam na absorbância das espécies químicas presentes no meio reacional, como a rugosidade, devem ser consideradas quando se comparam diferentes superfícies [32]. Portanto, neste momento, as diferenças nas magnitudes das bandas de adsorção não podem ser correlacionadas com as atividades dos eletrodepósitos. O procedimento que permitirá esta correlação será descrita mais adiante.

Apesar de presentes nos espectros apresentados, as bandas referentes à formação de CO não foram usadas para estimativa das quantidades de CO adsorvido, pois este procedimento não fornece dados confiáveis quando superfícies eletrodepositadas são usadas.

A região que corresponde à banda de ácido acético é mostrada na Figura 3.13. Esses espectros mostram o desenvolvimento da banda centrada em 1280 cm^{-1} . O primeiro indício da formação da banda de ácido acético ocorre em $0,7\text{ V}$ e essa banda cresce até $1,45\text{ V}$. As intensidades dessa banda são maiores em alguns eletrodepósitos.

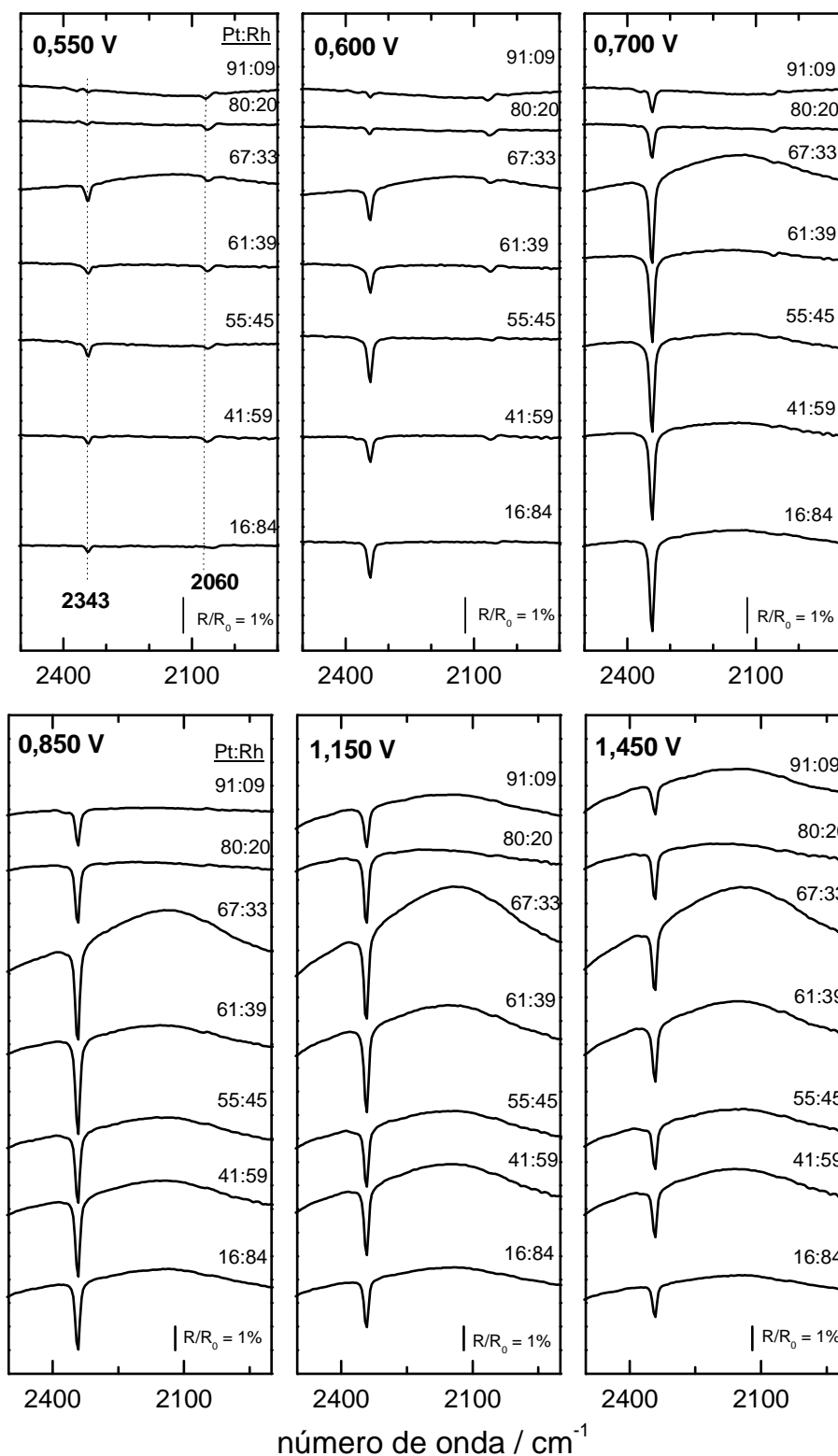


Figura 3.12 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os diferentes electrocatalisadores. Região referente às bandas de CO e CO₂.

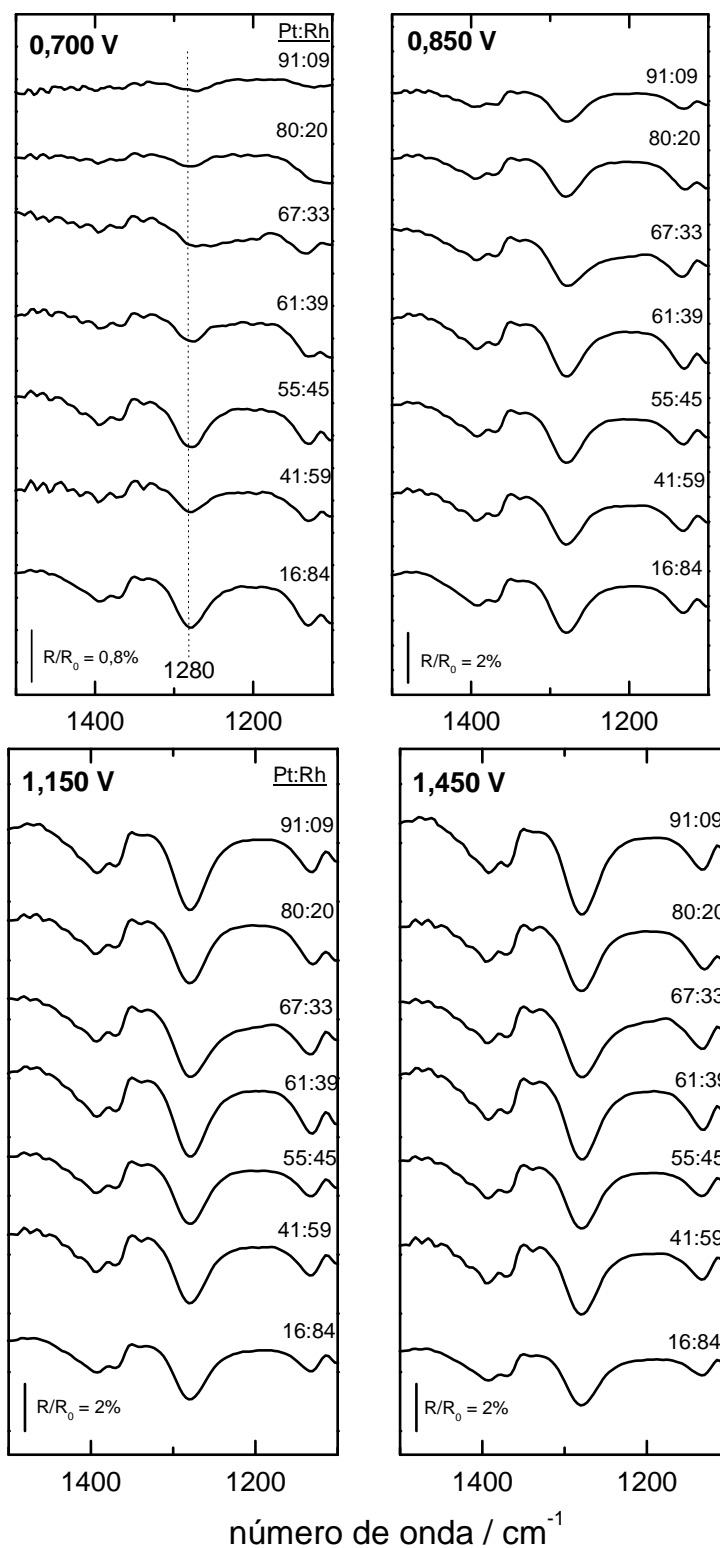


Figura 3.13 -Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os diferentes electrocatalisadores. Região referente à banda de Ácido Acético.

Nas Figuras 3.14 e 3.15 são apresentadas às absorvâncias integradas das bandas referentes à CO_2 e ácido acético, respectivamente, em função do potencial. Os valores de absorvância foram obtidos a partir da integração das áreas das bandas de absorção e normalizados em função da área eletroativa de cada eletrodo. Os valores de absorvância mostram que o início da formação de CO_2 ocorre por volta de 0,5-0,55 V e que o desenvolvimento da banda de CO_2 depende da composição do eletrodo. Em eletrodepósitos com teor de ródio entre 10 a 20 % CO_2 é produzido até potenciais próximos de 1,1 V e acima deste potencial os valores de absorvância começam a cair. Esta diminuição dos valores de absorvância indica que a produção de CO_2 cessa. O sinal permanece devido à presença da molécula na camada fina de eletrólito e sua diminuição está associada à difusão do gás para fora da camada fina. À medida que se aumenta o teor de ródio no eletrodepósito observa-se um deslocamento da produção de CO_2 para menores potenciais. Ainda, para eletrodepósitos com alto teor de ródio a produção de CO_2 começa a ser inibida em potenciais mais baixos quando comparados a materiais ricos em platina.

A análise das curvas para ácido acético mostra que as absorvâncias integradas experimentam um crescente aumento até alcançar um certo patamar.

Em geral, todos os eletrodepósitos apresentaram o mesmo comportamento, embora para $\text{Pt}_{67}\text{Rh}_{33}$ a absorvância máxima tenha sido observada em aproximadamente 0,9 V. Para maiores teores de ródio o potencial para a absorvância máxima é deslocado para potenciais mais baixos.

As intensidades das bandas integradas foram convertidas em carga pelo uso dos coeficientes de absorvância efetiva, de acordo com procedimento sugerido por Weaver e colaboradores [48,49]. Os valores dos coeficientes de absorvância efetiva ϵ_{eff}

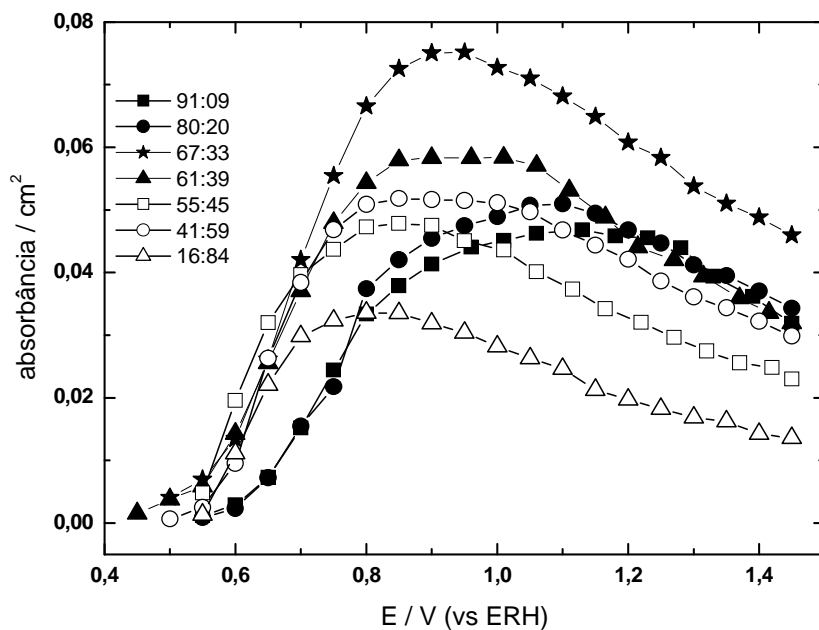


Figura 3.14 - Absorvâncias integradas para CO₂, normalizadas dos eletrocatalisadores, em função do potencial, extraídas dos espectros de FTIR.

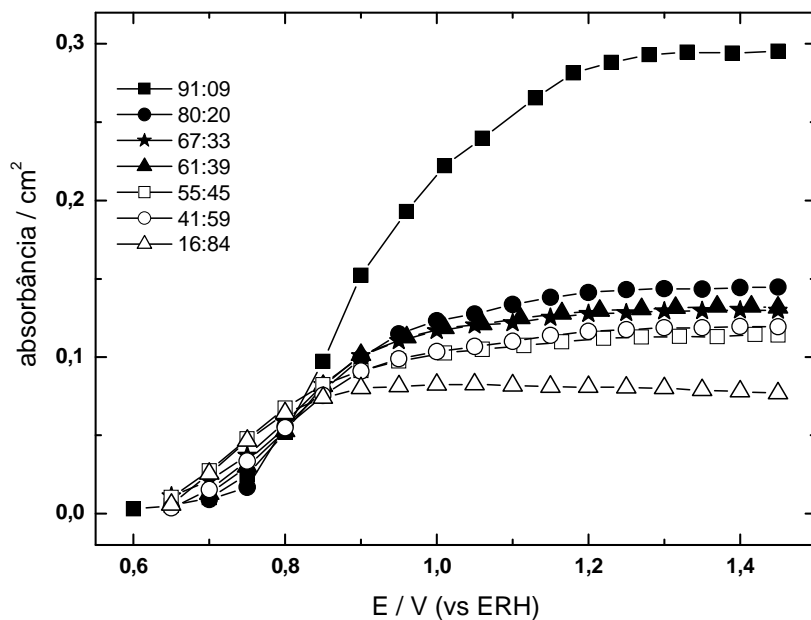


Figura 3.15 - Absorvâncias integradas para ácido acético, normalizadas dos eletrocatalisadores, em função do potencial, extraídas dos espectros de FTIR.

de CO₂ e ácido acético para os diferentes eletrodepósitos de PtRh são apresentados na Tabela 3.2. As quantidades molares das espécies envolvidas foram calculadas a partir da seguinte relação:

$$Q = A_i / \epsilon_{\text{eff}}$$

Onde, Q = quantidade molar, expressa em mols cm⁻²

A_i = absorvância integrada, dada em cm⁻¹

ϵ_{eff} = Coeficiente de absorvância efetiva, expresso em mol⁻¹ cm⁻¹

Tabela 3.2 - Coeficientes de Absorvância efetiva obtidos a partir da absorvância máxima integrada de CO₂ proveniente da adsorção de CO e que foram utilizados para os cálculos das quantidades molares das espécies envolvidas.

Pt:Rh	$\epsilon_{\text{eff}} / \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
	CO ₂	Ácido Acético
91:09	2,925 x 10 ⁷	4,848 x 10 ⁶
80:20	2,717 x 10 ⁷	4,503 x 10 ⁶
67:33	3,853 x 10 ⁷	6,385 x 10 ⁶
61:39	3,259 x 10 ⁷	5,401 x 10 ⁶
55:45	2,688 x 10 ⁷	4,455 x 10 ⁶
41:59	3,034 x 10 ⁷	5,028 x 10 ⁶
16:84	2,608 x 10 ⁷	4,322 x 10 ⁶

A partir dos valores mostrados na Tabela 3.2, e conhecendo-se as absorvâncias integradas para ambas as espécies, estimou-se a carga referente às produções de CO₂ e ácido acético, considerando-se que:

- 1 mol de CO₂ produzido a partir de acetaldeído gera uma carga de 10 F, ou 10 x 96500 C;
- 1 mol de ácido acético produzido a partir de acetaldeído gera uma carga de 2 F, ou 2 x 96500 C;

Uma vez que os números de mols para as duas substâncias foram encontrados a partir da expressão para Q, as cargas foram calculadas a partir das relações mostradas acima. A Figura 3.16 mostra as cargas de CO₂, ácido acético e a somatória destas em função do potencial para todas as composições de Pt:Rh investigadas.

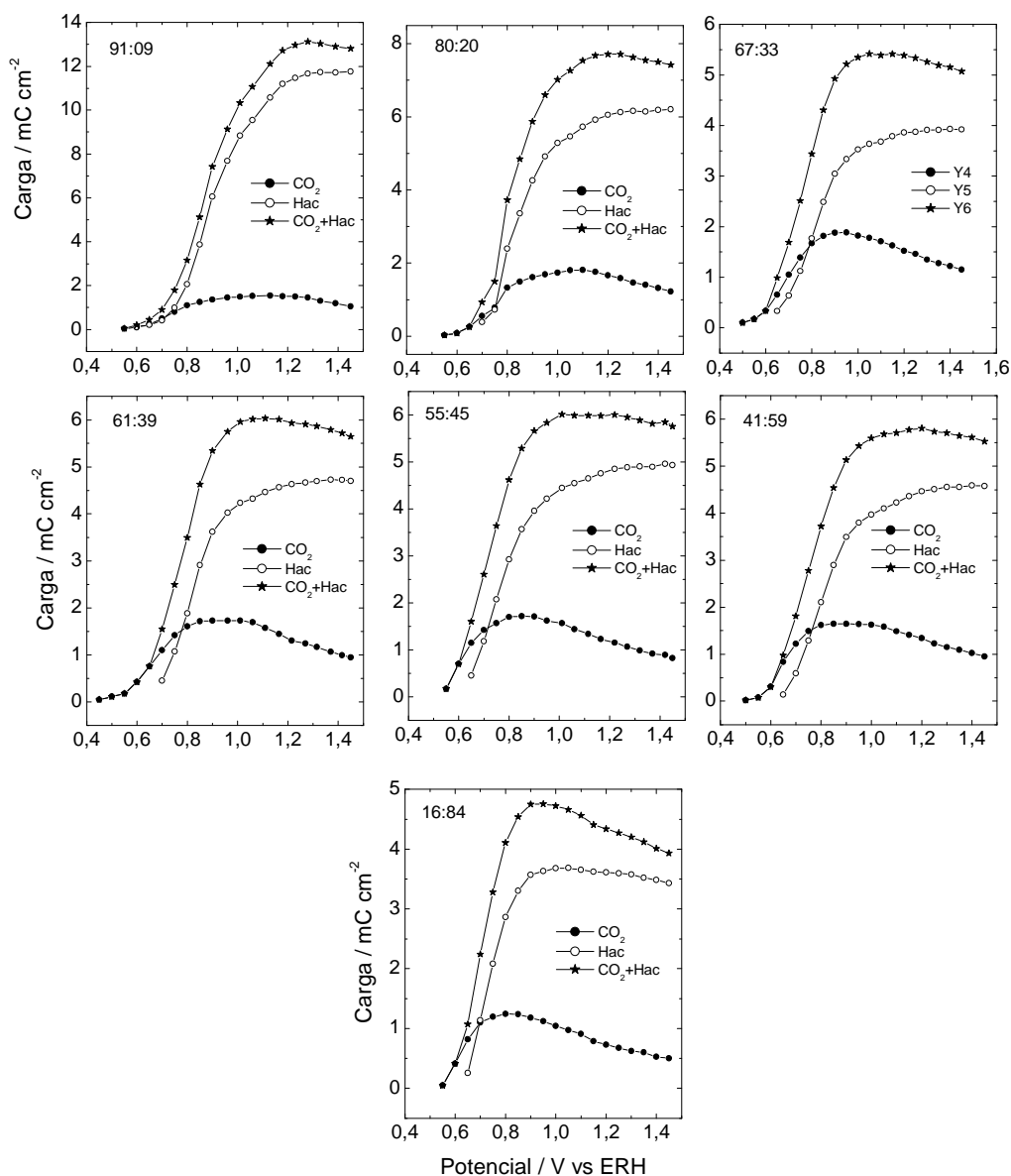


Figura 3.16 - Cargas de oxidação de CO₂, ácido acético e carga somada em função do potencial, calculadas a partir de dados de FTIR. Composições atômicas de Pt:Rh indicadas na figura.

Observa-se, a partir da figura, que as cargas de produção de CO₂ são muito menores do que as observadas para a produção de ácido acético. Em outras palavras, CO₂ contribui pouco para a carga de oxidação total.

Outro aspecto relevante da figura 3.16 é que, enquanto a carga máxima de oxidação de CO₂ se mantém virtualmente constante para a maioria das composições (excetuando-se Pt₂₀Rh₈₀) a carga de ácido acético diminui progressivamente à medida que as superfícies são enriquecidas com Rh. Esta observação poderia levar à conclusão, num primeiro momento, que Rh é seletivo à formação de CO₂, favorecendo a sua oxidação em detrimento da produção de ácido acético. Entretanto, uma análise mais detalhada dos valores das curvas mostra que a carga de formação de CO₂ representa parcelas progressivamente maiores da carga total porque as cargas de formação de ácido acético diminuem sistematicamente com o aumento do teor de Rh.

Assim, não se pode concluir que Rh ajude a produzir mais CO₂. A única conclusão que se pode extrair da Figura 3.16 é que a presença de Rh inibe a via de produção de ácido acético, o que está evidente a partir dos valores de cargas máximas: A densidade de carga total para Pt₉₁Rh₉ situa-se acima de 13 mC cm⁻², para Pt₂₀Rh₈₀ é por volta de 8 mC cm⁻², diminui para valores por volta de 6 mC cm⁻² para as composições intermediárias e não chega a 5 mC cm⁻² para a composição mais rica em Rh.

Como forma de sumarizar os dados apresentados na Figura 3.16, a Figura 3.17 mostra, de forma sobreposta, os valores das cargas de oxidação referentes à produção de CO₂ (3.17A) e de ácido acético (3.17B) para todos os eletrodos. Além da relativa constância nas cargas de produção de CO₂, um aspecto que chama atenção na figura é a antecipação da formação de CO₂ (início da produção em menores potenciais) para os depósitos ricos em ródio, fato também observado na Figura 3.14. Estas duas

propriedades parecem indicar que, embora superfícies de Rh favoreçam a oxidação de acetaldeído (provavelmente por intermédio de uma adsorção mais fácil em sua

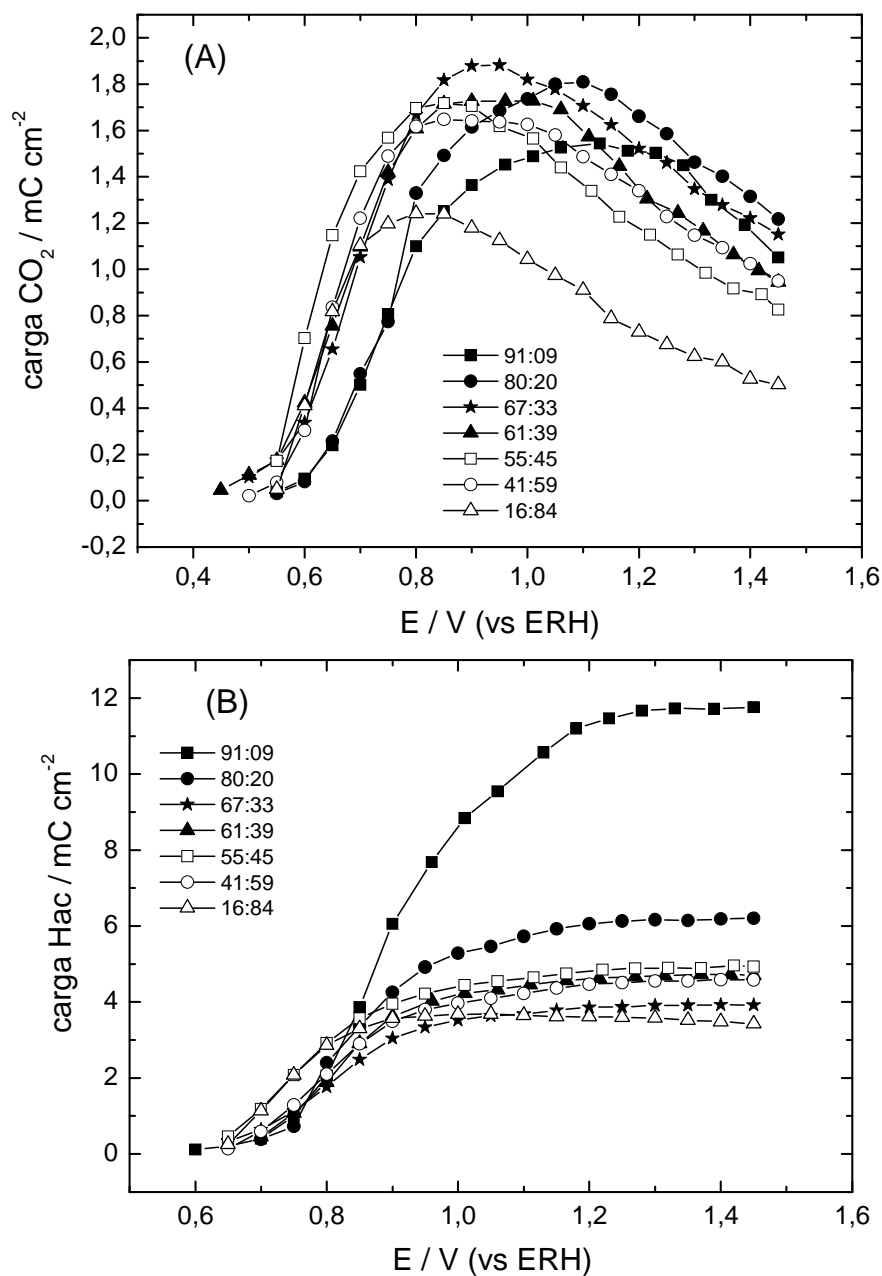


Figura 3.17 - Gráfico das cargas referentes à produção de (A) CO₂ e (B) ácido acético, em função do potencial, para os eletrodos de PtRh com diferentes composições.

superfície), parece haver um número limitado de sítios superficiais aptos à produção de CO₂, o que pode se dever à relativa dificuldade da quebra da molécula de acetaldeído para a produção de monóxido de carbono.

No que se refere à produção de ácido acético, os potenciais de formação também são antecipados para os depósitos mais ricos em ródio (ver também Figura 3.15), enquanto que a produção total (evidenciada pela carga máxima mostrada na Figura 3.17B) é claramente afetada pela presença de ródio.

A Figura 3.18 apresenta as varreduras anódicas obtidas durante a eletrooxidação de acetaldeído e simultânea a aquisição dos espectros de FTIR ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) para os diferentes eletrodepósitos.

De forma geral, além do crescimento do pico I e da supressão do pico II, pode-se perceber que as correntes de oxidação diminuem progressivamente à medida que as superfícies são enriquecidas com Rh. Esta característica é similar àquela mostrada na Figura 3.7 e concorda com os resultados das cargas de oxidação apresentados nas Figuras 3.16 e 3.17.

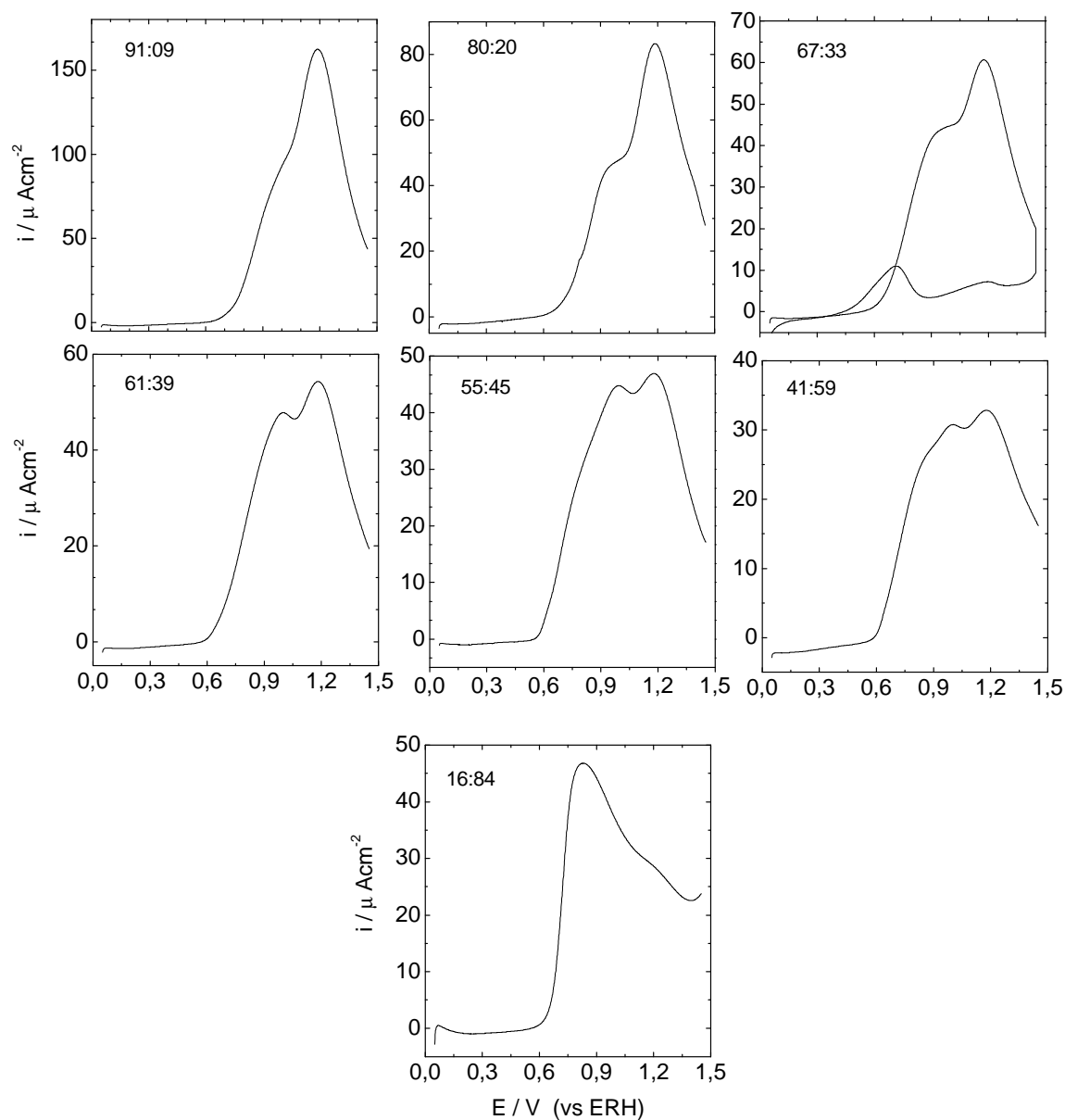


Figura 3.18 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante a coleta dos espectros de FTIR em 0,1M de HClO_4 + 0,1 M de Acetaldeído, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 3.19 apresenta as cargas de oxidação máximas e os valores de densidade de corrente dos picos I e II obtidas para todas as composições binárias investigadas.

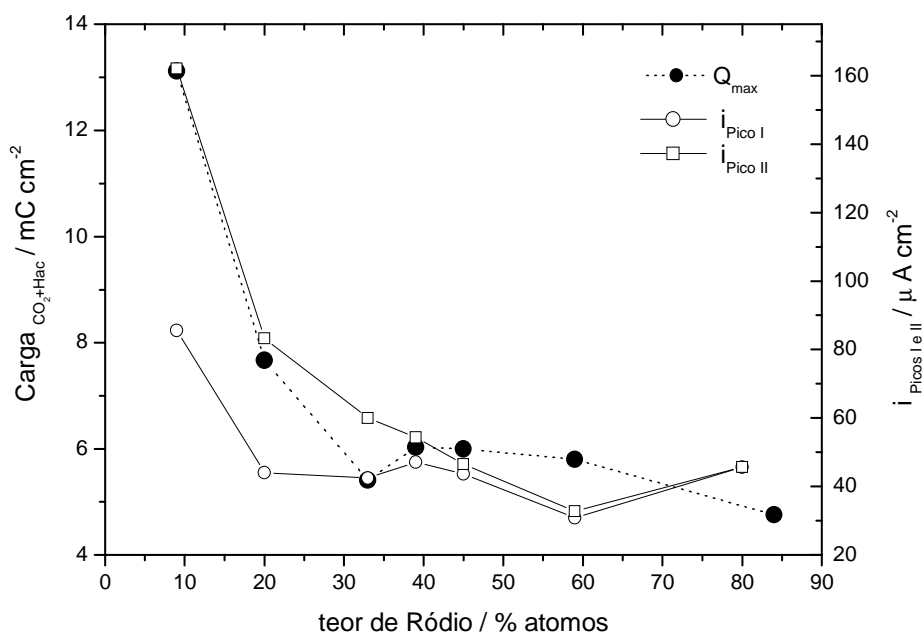


Figura 3.19 – Cargas máximas de oxidação global e densidades de corrente referentes aos picos I e II para todas as composições de Pt:Rh investigadas. Dados extraídos das Figuras 3.18 e 3.19.

De forma geral, a produção de CO_2 , evidenciada pelas correntes do pico I, mantém-se constante com o aumento de Rh na superfície, enquanto que a produção de ácido acético (a espécie majoritária na região de potenciais do pico II) é suprimida nestas condições. Uma vez que ácido acético é o principal produto de oxidação de acetaldeído, a inibição de sua formação, sem que haja o aumento proporcional das correntes referentes à produção de CO_2 acaba por diminuir a atividade catalítica global dos eletrodepósitos mais ricos em Rh.

À primeira vista, os dados potenciodinâmicos apresentados ao longo das Figuras 3.16 – 3.19 não explicam o máximo de atividade observado para $Pt_{67}Rh_{33}$ durante as medidas cronoamperométricas. Entretanto, há que se considerar que estes experimentos foram realizados a 0,6 V, enquanto que os picos de oxidação observados nos voltamogramas acontecem a potenciais muito superiores. Assim, de forma a tentar

correlacionar as curvas de corrente-tempo com os resultados espectroscópicos, somente as cargas de oxidação de CO_2 foram consideradas na análise. Esta discriminação se justifica pelo fato de ácido acético não ser produzido a 0,6 V.

As cargas máximas de produção de CO_2 e as respectivas correntes de oxidação obtidas das cronoamperometrias são comparadas na Figuras 3.20.

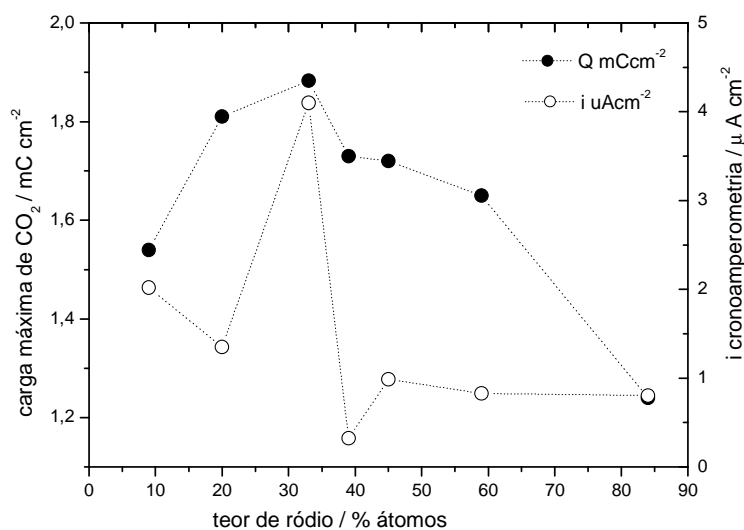


Figura 3.20 – Cargas máximas de oxidação referentes à produção de CO_2 e correntes de oxidação de acetaldeído obtidas a partir das cronoamperometrias a 0,6 V em função da composição dos eletrodepósitos. Dados extraídos das Figuras 3.11 e 3.16.

A Figura mostra uma boa correlação entre as duas curvas, com os máximos de corrente e carga coincidindo para a composição $\text{Pt}_{67}\text{Rh}_{33}$. O resultado atesta que a produção de CO_2 determina a atividade catalítica a 0,6 V, uma vez que ácido acético não é formado a potenciais tão baixos. O crescimento da carga referente ao CO_2 não se justifica pelo aumento de sua produção global, sendo tão somente uma consequência da antecipação da produção de CO_2 para os eletrodepósitos ricos em ródio.

O conjunto de dados apresentados aqui deixa claro que os resultados obtidos a partir de medidas voltamétricas e cronoamperométricas não são necessariamente concordantes e têm que ser interpretados separadamente. A produção de ambos os produtos de oxidação justifica os resultados obtidos para as voltametrias cíclicas, com a

inibição da formação de ácido acético e a antecipação das reações de eletrooxidação, enquanto que os resultados potencioestáticos devem ser correlacionados à formação de CO_2 , visto que os experimentos são realizados em potenciais onde ainda não há formação de ácido acético.

CAPÍTULO IV

SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS CONCLUSÕES

- Os valores médios das composições atômicas dos eletrodepósitos de Pt:Rh são bastante próximos aos das composições nominais. Estes valores apresentaram um desvio máximo de 5% da composição nominal;
- Os perfis voltamétricos na presença de acetaldeído são fortemente influenciados pela composição superficial dos eletrodepósitos;
- Os experimentos cronoamperométricos a 0,6 V mostram que Pt₆₇Rh₃₃ é o catalisador que apresenta a máxima atividade catalítica para a eletrooxidação de acetaldeído;
- Os resultados de FTIR *in situ* permitem a correlação das correntes observadas nos picos I e II dos voltamogramas com a formação de dióxido de carbono e ácido acético, respectivamente;
- Embora as produções de ácido acético e CO₂ sejam antecipadas na presença de Rh, as correntes e cargas de oxidação de acetaldeído diminuem continuamente com o aumento do teor de Rh;

- Esta desativação se justifica pela inibição da produção de ácido acético, enquanto que a produção de CO₂ se mantém praticamente constante para todas as composições;
- Os resultados cronoamperométricos apresentam boa correlação com os obtidos por FTIR *in situ*, desde que se considere que somente a formação de CO₂ é possível a 0,6 V;
- De forma geral, o advento das medidas espectroeletróquímicas (FTIR *in situ*) representa uma poderosa ferramenta a serviço dos eletroquímicos, pois permite que as correntes sejam interpretadas em termos dos produtos de uma determinada reação e que a atividade catalítica de uma superfície seja entendida do ponto de vista do mecanismo das reações que ali se processam.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sustainable Energy – Uranium, Electricity and Greenhouse. Disponível em <http://www.world-nuclear.org/education/ueg.htm>. Acesso em 04 mar. 2010.
- [2] Electricity. Disponível em <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/electricity.htm>. Acesso em 04 mar. 2010.
- [3] Rosa S. E. S., Gomes G. L., **Revista do BNDES** 11 (2004) 21.
- [4] Lee S., Mukerjee S.J., Ticianelli E.A., McBreen J., Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, **Electrochimica Acta**, 44, 3283-3293, 1999.
- [5] Oetjen H.F., Schmidt V.M., Stimming U., Trila F., Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas, **Journal of Electrochemical Society**, 143, 3838-3842, 1996.
- [6] Alberti G., Casciola M., Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells, **Annual Review of Materials Research**, 33, 129-154, 2003.
- [7] Paganin V.A., Ticianelli E.A., Gonzalez, E.R., Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, **Journal of Applied Electrochemistry**, 26, 297-304, 1996.

- [8] Ciureanu M., Roberge R., Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes, **Journal of Physical Chemistry B**, 105, 3531-3539, 2001.
- [9] Ticianelli E.A., Camara G.A., Santos L.G.R.A., Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio, **Química Nova**, 28, 664-669, 2005.
- [10] Ticianelli E.A., Gonzalez E.R., Células a combustível: uma alternativa promissora para geração de eletricidade, **Química Nova**, 12, 268-272, 1989.
- [11] Wendt H., Götz M., Linardi M., Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, 23, 5384-546, 2000.
- [12] Costamagna P., Srinivasan S., Quantum Jumps in the PEMFC science and technology from The 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental Scientific Aspects, **Journal of Power Sources**, 102, 242- 252, 2001.
- [13] Portal MS. Disponível em:http://www.noticias.ms.gov.br/index.php?templat=vis&site=136&id_comp=1068&id_reg=14347&voltar=home&site_reg=136&id_comp_orig=1068. Acesso em 10 set. 2007
- [14] Mitchell P.C.H., Wolohan P., Thompsett D., Cooper S.J., Experimental and theoretical studies of fuel cell catalysts: Density functional theory calculations of H₂ dissociation and CO chemisorption on fuel cell metal dimmers, **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, 119, 223-233, 1997.
- [15] Taneda K., Yamazaki Y., Study of direct type ethanol fuel cells - Analysis of anode products and effect of acetaldehyde, **Electrochimica Acta**, 52, 1627-1631, 2006.
- [16] Hoster H., Iwasita T., Baumgärtner H., Vielstich W., Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 3, 337-346, 2001.

- [17] Hogarth M., Christensen P.A., Hamnett A., Shukla A., The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems, **Journal of Power Sources**, 69, 113-124, 1997.
- [18]. Xia X.H., Liess H.-D., Iwasita T., Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 437, 233-240, 1997.
- [19] Camara G.A., Iwasita T., Parallel Pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 578, 315-321, 2005.
- [20] Camara G.A., Lima R.B. de, Iwasita T., The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 585, 128-131, 2005.
- [21] Schmidt V.M., Ianniello R., Pastor E., González S., Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: Oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄, **Journal of Physical Chemistry**, 100, 17901-17908, 1996.
- [22] Tarnowski D.J., Korzeniewski C., Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid, **Journal of Physical Chemistry B** 101, 253-258, 1997.
- [23] Camara G.A., Lima R.B., Iwasita T., Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: The influence of catalyst composition, **Electrochemistry Communications**, 6, 812-815, 2004
- [24] Farias M.J., Camara G.A., Tanaka A.A., Iwasita T. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of Concentration on the Yields of Parallel Pathways, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 600, 236-242, 2007.

- [25] Rodriguez J.L., Pastor E., Xia X.H., Iwasita, T., Reaction intermediates of acetaldehyde oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in situ FTIR study, **Langmuir**, 16, 5479-5486, 2000.
- [26] Silva-Chong J., Guillén-Villafuerte O., Arévalo M.C., Rodríguez J.L., Pastor E., DEMS study on the nature of acetaldehyde adsorbates at Pt and Pd isotopic labelling, **Journal of Solid State Electrochemical**, 12, 517-522, 2008.
- [27] Silva-Chong J., Méndez E., Rodríguez J.L., Arévalo M.C., Pastor E., Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acidic media. A DEMS study, **Electrochimica Acta**, 47, 1441-1449, 2002.
- [28] Méndez E., Rodríguez J.L., Arévalo M.C., Pastor E., Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media, **Langmuir**, 18, 763-772, 2002.
- [29] Santos V.P., Tremiliosi-Filho G., Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110), **Química Nova**, 24, 856-863, 2001.
- [30] Motoo S., Watanabe M., Electrocatalysis by Sn and Ge ad-atoms, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 69, 429 -431, 1976.
- [31] Hammer B., Norskov J.K., Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, **Surface Science**, 343, 211-220, 1995.
- [32] Giz M.J., Camara G.A., Maia G., The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: A FTIRS study, **Electrochemistry Communications**, 11, 1586-1589, 2009.
- [33] Colmati F., Antolini E., Gonzalez E.R., Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rn catalysts, **Journal of Alloys and Compounds**, 456, 264-270, 2008.

- [34] Park K.-W., Han D.-S., Sung Y.-E., PtRh alloy nanoparticle electrocatalysts of oxygen reduction for use in direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, 163, 82-86, 2006.
- [35] Souza J.P.I., Queiroz S.L., Bergamaski K., Gonzalez E.R., Nart F.C., Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques, **Journal of Physical Chemistry B**, 106, 9825-9830, 2002.
- [36] Lima F.H.B., Profeti D., Lizcano-Valbuena W.H., Ticianelli E.A., Gonzalez E.R., Carbon-dispersed PtRh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 61, 121-129, 2008.
- [37] Gupta S.S., Datta J., A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 594, 65-72, 2006.
- [38] Bergamaski K., Gonzalez E.R., Nart F.C., Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts, **Electrochimica Acta**, 53, 4396-4406, 2008.
- [39] Lima F.H.B., Gonzalez E.R., Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles, **Applied Catalysis B: Environmental**, 79, 341-346, 2008.
- [40] Siwek H., Tokarz W., Piela P., Czerwinski A., Electrochemical behavior of CO, CO₂ and methanol adsorption products formed on Pt-Rh alloys of various surface compositions, **Journal of Power Sources**, 181, 24-30, 2008.
- [41] Tokarz W., Siwek H., Piela P., Czerwinski A., Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys, **Electrochimica Acta**, 52, 5565-5573, 2007.

- [42] Paál Z., Gyórfy N., Tóth L., Bakos I., Szabó S., Wild U., Schlogl R., Preparation, physical characterization and catalytic properties of unsupported Pt-Rh catalyst, **Journal of Catalysis**, 250, 254-263, 2007.
- [43] Oliveira, R.T.S., Santos M.C., Nascente P.A.P., Bulhões L.O.S., Pereira E.C., Nanogravimetric and voltametric studies of a Pt-Rh alloy surface and its behavior for methanol oxidation, **International Journal of Electrochemical Science**, 3, 970-979, 2008.
- [44] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição norte-americana - São Paulo: Thomson - 2007. pg. 655.
- [45] Bard A.J., Faulkner L.R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, New York, 1980
- [46] Goldstein J.L., Newbury D. E., Echlin P., Joy D.C., Roming A.D., Lyman C.E., Fiori C., Lishfin E., **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A textbook for biologists, materials scientists and geologists**. 2.ed., New York, Plenum Press, 1992, 820 p.
- [47] Iwasita T., Nart F.C., In-Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy, In: **Advances in Electrochemical Science and Engineering**, V.4, VCH, 1995. Edited by Gerischer H. and Tobias C.W.
- [48] Leung L-W.H., Chang S.-C., Weaver M.J., Real-time ftir spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe - electrooxidation of ethanol and related species on well-defined pt(111) surfaces **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 266, 317-336, 1989.

- [49] Gao P., Chang S.-C., Zhou Z.H., Weaver M.J., Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time ftir spectroscopy, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 272, 161-178, 1989.

APÊNDICE

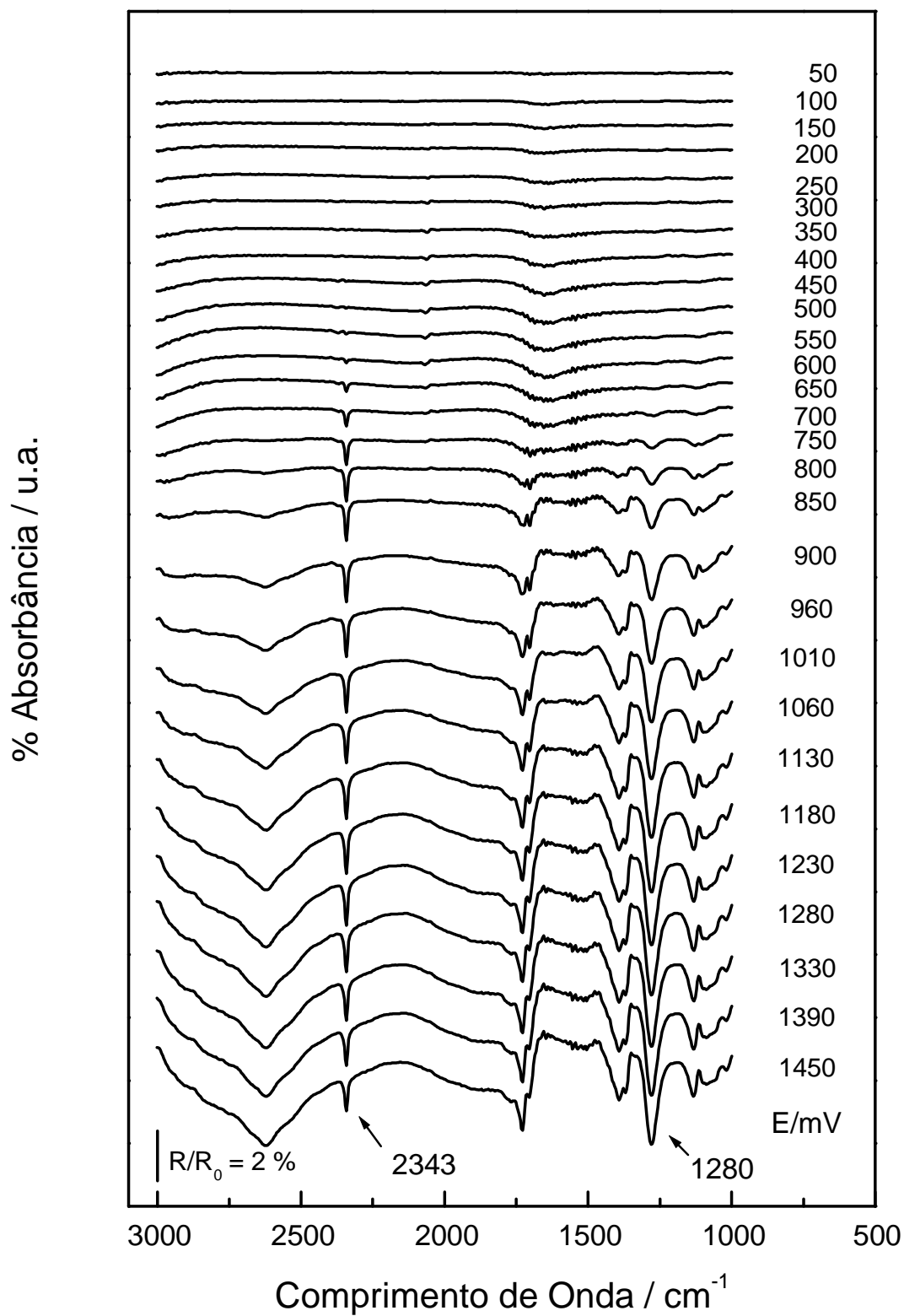


Figura A.1 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os electrocatalisadores Pt₉₁Rh₉.

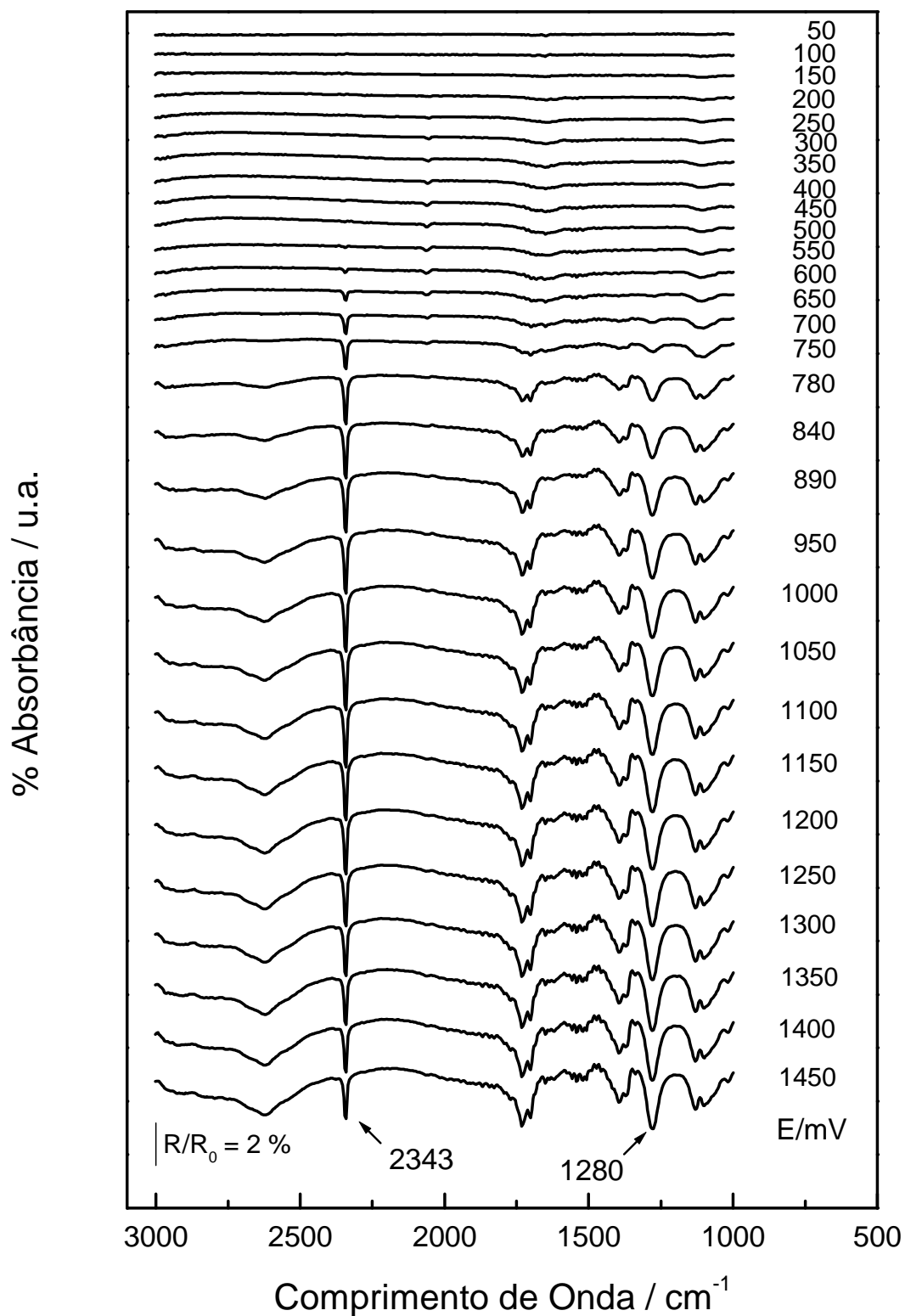


Figura A.2 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt₈₀Rh₂₀.

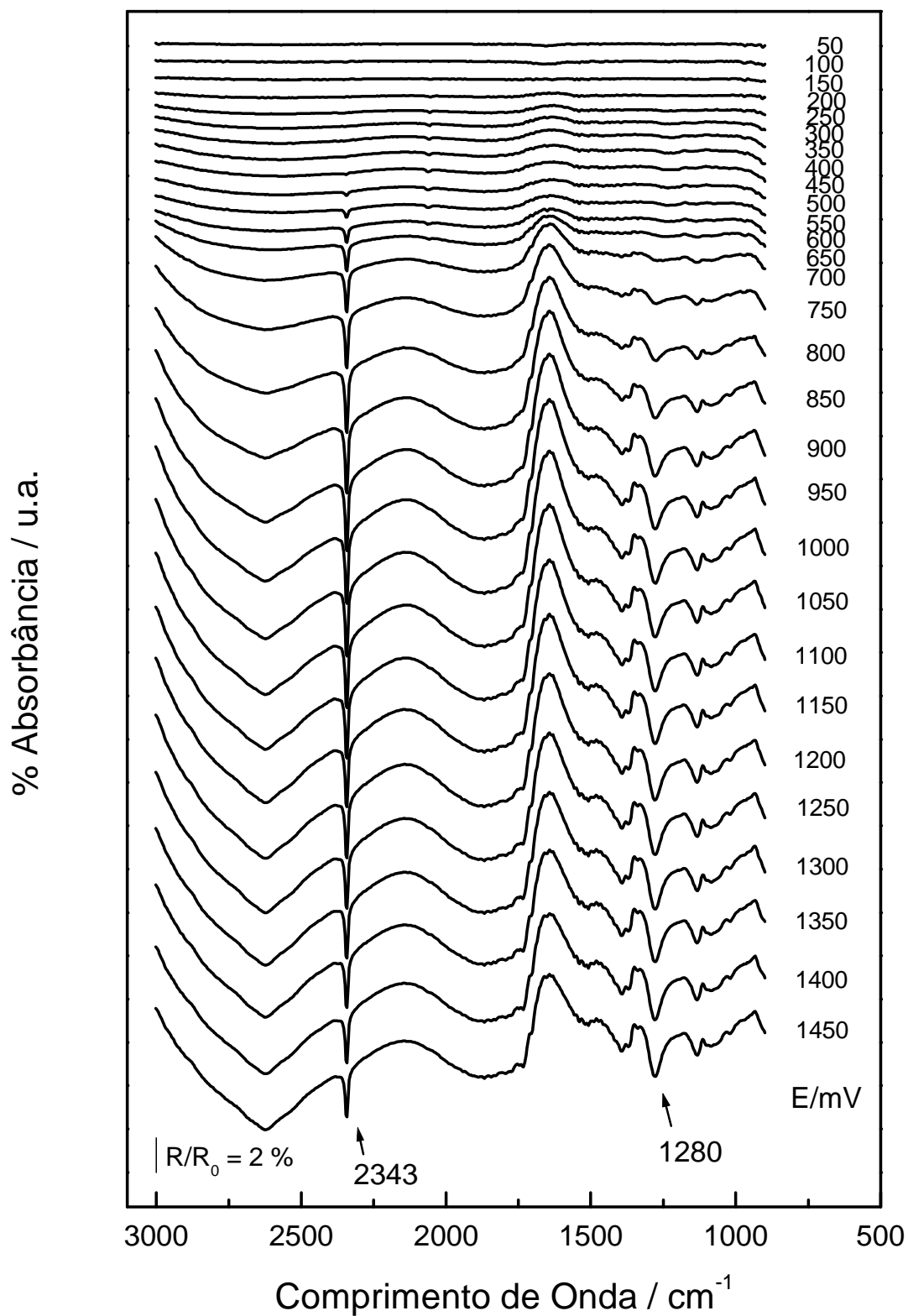


Figura A.3 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os electrocatalisadores Pt₆₇Rh₃₃.

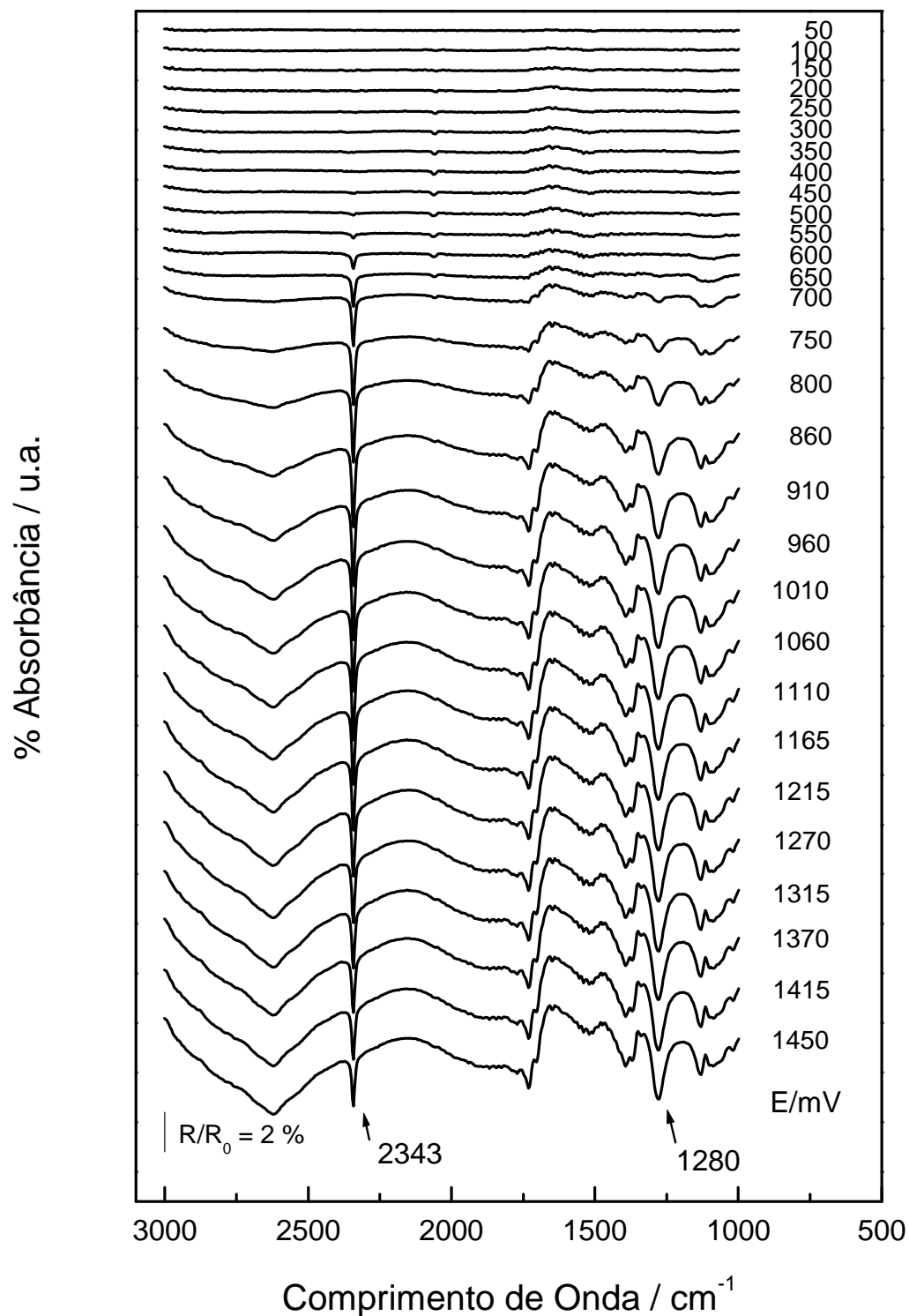


Figura A.4 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os electrocatalisadores Pt₆₁Rh₃₉.

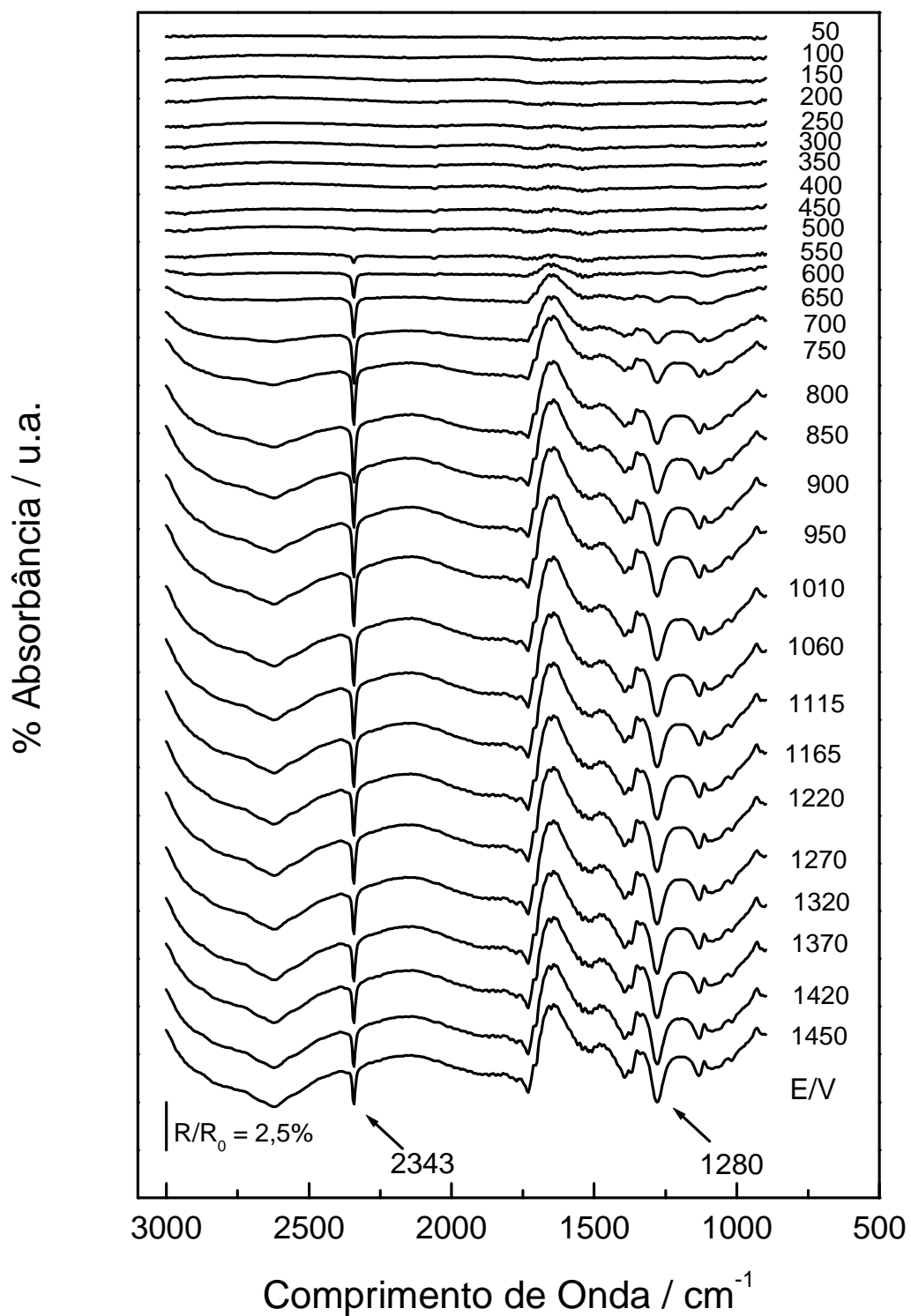


Figura A.5 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt₅₅Rh₄₅.

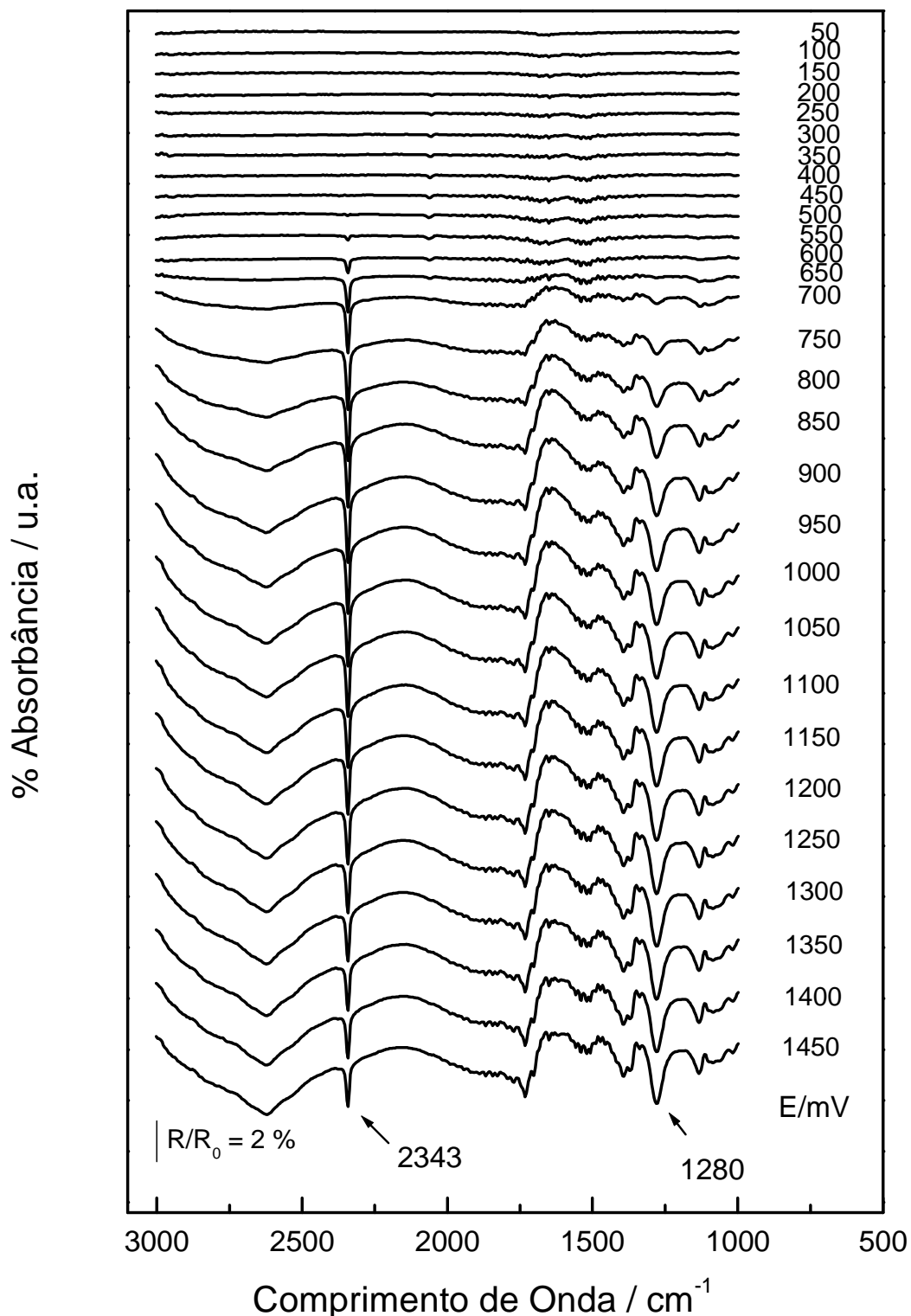


Figura A.6 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt₄₁Rh₅₉.

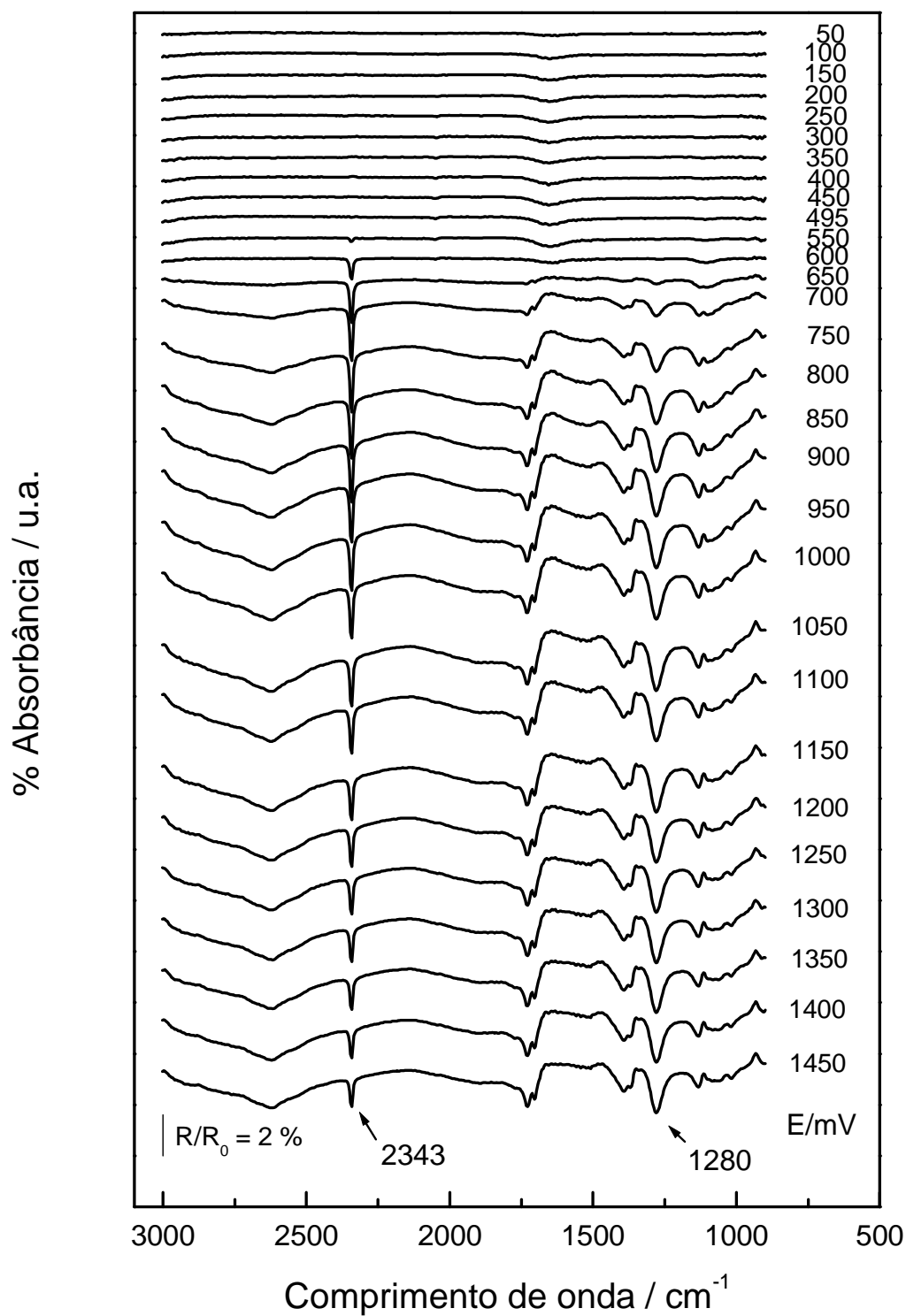


Figura A.7 - Espectros de FTIR obtidos durante a oxidação de acetaldeído para os eletrocatalisadores Pt₁₆Rh₈₄.