



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO ROGÉRIO PINTO DO NASCIMENTO

A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: estudo dos caminhos reacionais em superfícies de PtRu em meio alcalino.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

SÃO LUIS – MA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO ROGÉRIO PINTO DO NASCIMENTO

A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: estudo dos caminhos reacionais em superfícies de PtRu em meio alcalino

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

SÃO LUIS

2016

Pinto do Nascimento, Diego Rogerio.

A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL : estudo dos caminhos reacionais em superfícies de PtRu em meio alcalino / Diego Rogerio Pinto do Nascimento. - 2016.

60 f.

Orientador(a): Roberto Batista de Lima.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

1. Eletrooxidação. 2. Etileno glicol. 3. Produtos.
4. Temperatura. I. Batista de Lima, Roberto. II. Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (Orientador-UFMA)

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (COLUN/UFMA)

SÃO LUÍS

2016

DEDICATÓRIA

A minha família que sempre torceu pelo meu sucesso profissional e a minha esposa Patrícia, fiel amiga, parceira e incentivadora em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo, Salvador e Senhor da minha vida, Jesus Cristo, filho do Deus vivo. Sem Ti não há sentido em minha existência. Tudo o que sou e o que vier a ser vem de Ti, Senhor.

Aos meus pastores, amigos e colegas de profissão que torcem pelo meu crescimento. Obrigado por me ajudarem a ser melhor.

Ao meu orientador professor Roberto Batista de Lima pelos conhecimentos partilhados e pela paciência durante o tempo de pesquisa.

À professora Cláudia que muito contribuiu com seus conhecimentos para o fechamento deste trabalho.

Aos laboratórios de Eletroquímica, LPQA, NARP, Biodiesel pela disponibilidade dos equipamentos para realização das medidas feitas.

Aos meus colegas do GELQ que muito me acrescentaram com seus conhecimentos e sugestões, em especial, Renata, Wemerson, Willian e Eduardo que muito me apoiaram.

À Jaciara e Eduardo Francisco no auxílio com as análises cromatográficas.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida durante os dois anos de pesquisa.

RESUMO

Álcoois de cadeias pequenas têm sido estudados para possível uso em células de combustível. A oxidação de etileno glicol em eletrodos de Pt e PtRu, em meio alcalino, mostrou grande eficiência e o aumento da densidade de corrente foi evidenciado por uma elevação gradual da temperatura, o que confirma que a temperatura é um fator significativo para a eletrooxidação do glicol, favorecendo a formação de espécies oxigenadas e facilitando a oxidação de adsorbatos. Os produtos de oxidação de etileno glicol em superfícies de Pt e PtRu foram identificados por cromatografia líquida de alta eficiência e a presença de glicolaldeído foi confirmada como produto de oxidação do álcool sobre Pt e glicolaldeído e glicoato sobre superfícies de PtRu. Os eletrodos bimetálicos de PtRu, foram preparados por eletrodeposição em cinco proporções diferentes: 94:06; 90:10; 88:12; 83:17 e 77:23. A porcentagem de ambos os metais foi determinado pela técnica de EDX. Foram obtidas correntes significativas a partir destes eletrodos, uma vez que os mesmos foram utilizados como eletrodos de trabalho. Os melhores resultados estão relacionados à oxidação do glicol em eletrodo PtRu (77:23), pois possibilitou a oxidação do álcool em estudo a potenciais menos anódicos, o que foi verificado pelo início de oxidação do glicol por volta de 0,25 V, além de ter ocasionado uma significativa diminuição na região característica do hidrogênio. Assim, o catalisador de liga de PtRu é considerado como bom catalisador para oxidação de CO e de etileno glicol no meio alcalino. O número de mol para os produtos de oxidação do glicol foram determinados às temperaturas de 25 e 55°C tanto para um eletrodo liso de Pt quanto para o eletrodeposito de PtRu (77:23) e as respectivas energias de ativação para cada eletrodo foi determinada pelos dados de

corrente obtidos a partir da aplicação da equação de Arrhenius, encontrando-se 24,29 e 32,02 KJ.mol⁻¹ para o eletrodo liso de Pt e PtRu eletrodepositados, respectivamente.

ABSTRACT

Short chain alcohols have been studied for possible use in fuel cells. The ethylene glycol oxidation electrode Pt and PtRu, in alkaline medium, showed great efficiency and increasing the current density was evidenced by a gradual rise in temperature, which confirms that the temperature is a significant factor for the electrooxidation glycol favoring the formation of oxygenated species and facilitating the oxidation adsorbates. The ethylene glycol oxidation products on the surfaces of Pt and PtRu were identified by high-performance liquid chromatography and the presence of glycolaldehyde was confirmed as alcohol oxidation product of Pt and glycolaldehyde and glicolato on surfaces of PtRu. Bimetallic PtRu electrodes were prepared by electrodeposition in five different proportions: 94:06; 90:10; 88:12; 83:17 and 77:23. The percentage of both metals was determined by EDX technique. Significant currents were obtained from these electrodes, since they were used as working electrodes. The best results are related to glycol oxidation on PtRu electrode (77:23), because it made possible the oxidation of alcohol to study less anodic potential, which was verified by glycol oxidation beginning around 0.25 V, as well have caused a significant decrease in the region characteristic of hydrogen. Thus, the PtRu alloy catalyst is considered to be good catalyst for CO oxidation and ethylene glycol in the alkaline medium. The number of moles to glycol oxidation products were determined at temperatures of 25 to 55 ° C for both a flat eterodo Pt as to eletrodeposito PtRu (77:23) and its activation energy was determined for each electrode the current data from the aplicação equaçã Arrhenius, meeting 24.29 and 32.02 kJ.mol⁻¹ to the flat electrode of Pt and PtRu eletrodepositdos respectively.

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Obtenção do EG a partir do óxido de etileno.....	5
Figura 2. Produtos de oxidação parcial do etileno glicol em meio alcalino.....	8
Figura 3. Espectros de EDX das camadas de PtRu eletrodepositadas a um potencial de 0,2 V, no tempo de 5 minutos.	21
Figura 4. Sistema de preparação da amostra a ser analisada por CLAE.....	22
Figura 5. Voltamograma Cíclico obtido para um eletrodo de Platina Policristalina em meio de NaOH (0,5 mol L ⁻¹) a 0,05 V s ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	24
Figura 6. Voltamograma da Pt em 0,5 M de KOH a 0,05 V.s ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	25
Figura 7. ((a) Varreduras lineares obtidas para um eletrodo liso de Platina Policristalina em NaOH (0,5 mol L ⁻¹) + EG (0,5 mol L ⁻¹) a 0,05 V s ⁻¹ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,5 mol L ⁻¹) + NaOH (0,5 mol L ⁻¹) a diferentes temperaturas. E= 0,60 V. t = 900 s.....	27
Figura 8. (a) Varreduras lineares obtidas para um eletrodo de Platina eletrodepositada em NaOH (0,5 mol L ⁻¹) + EG (0,5 mol L ⁻¹) a 0,05 V s ⁻¹ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,5 mol L ⁻¹) + NaOH (0,5 mol L ⁻¹) a diferentes temperaturas. E= 0,60 V. t = 900 s.	29
Figura 9. Voltamograma (a) do Ru em NaOH 0,5 mol/L a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,5 mol L ⁻¹) + NaOH (0,5 mol L ⁻¹) a diferentes temperaturas. E= 0,60 V. t = 900 s.....	30

Figura 10. Voltamogramas Cíclicos para eletrodos de PtRu em 0,5 M de NaOH. $V = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	31
Figura 11. (a) Varreduras Lineares obtidas para um eletrodo de PtRu (77:23) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. $E = 0,60 \text{ V}$. $t = 900 \text{ s}$	32
Figura 12. Curvas Corrente versus Tempo para a oxidação de EG ($0,5 \text{ mol/L}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodos de PtRu a diferentes temperaturas. $E = 0,60 \text{ V}$. $T = 900 \text{ s}$	33
Fig 13. Cromatograma obtido para glicolato e glicolaldeído. Detector: lâmpada de diodo.....	37
Figura 14. Processo para construção da curva de calibração.....	37

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Comparação termodinâmica para os valores de entalpia e energia livre de alguns alcoois.....	3
Tabela 2. Soluções usadas nas deposições de eletrodos de PtRu em diferentes.....	21
Tabela 3 – Descrição do Método Cromatográfico.....	23
Tabela 4. Energia de Ativação em função da porcentagem de Ru no eletrodo para a oxidação de EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodos de PtRu. $E = 0,60 \text{ V}$. $T = 900 \text{ s}$	35
Tabela 5. Número de mols quantificados.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS

EG – etileno glicol

EDX – energia dispersiva de raios-x

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

ERH – eletrodo de referência de hidrogênio

DAD - detector de arranjo de diodos

Ea – energia de ativação

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Metanol, etanol e etileno glicol – comparação termodinâmica.....	3
1.2 Produção do etileno glicol.....	4
1.3 Características e propriedades físico – químicas o etileno glicol.....	5
1.4 Eletrooxidação do etileno glicol (EG).....	7
1.5 Efeitos característicos do catalisador.....	8
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Geral.....	12
2.2 Específicos.....	12
3 MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS.....	13
3.1 Voltametria cíclica.....	13
3.2 Métodos de normalização	13
3.3 Cronoamperometria.....	15
3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	15
3.5 EDX.....	16
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	18
4.1 Reagentes e soluções.....	18

4.2	Material e equipamentos.....	19
4.3	Procedimentos experimentais.....	20
4.3.1	Preparação dos eletrodepósitos de Pt e Ru.....	20
4.3.2	Preparação dos eletrodepósitos de PtRu.....	20
4.3.3	Preparação das amostras a serem analisadas por cromatografia líquida.....	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1	Influência da temperatura nos voltamogramas da Pt.....	24
5.2	Influência da temperatura na eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Pt.....	26
5.3	Os eletrodepósitos.....	28
5.3.1	Eletrodepósitos de Pt.....	28
5.3.2	Eletrodepósitos de Ru.....	30
5.3.3	A eletrooxidação do etileno glicol em eletrodepósitos de PtRu.....	31
5.4	Identificação e quantificação dos produtos parciais de oxidação do etileno glicol por Cromatografia líquida de alta eficiência.....	36
6	CONCLUSÃO.....	40
7	REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

Atualmente é possível perceber a grande dificuldade que a sociedade enfrenta no que se refere à disponibilidade de energia. Os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, bem como o alto custo para a utilização dos mesmos, são fatores que comprometem o uso dessas fontes.

Como possível solução, busca-se desenvolver alternativas para conversão de energia, de tal forma que isto tenha o menor custo e ocasionem menores impactos. É neste aspecto, que as células a combustível se tornam uma opção viável.

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica. A fonte dessa energia química advém do combustível que é inserido no anodo da célula que ao ser oxidado, libera os elétrons provenientes da reação no sistema, gerando assim, energia. Este tipo de dispositivo possui alta eficiência energética se comparado com outros que utilizam a combustão para conversão de energia, como motores e geradores a explosão [1].

As células a combustível são classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e/ou a temperatura em que operam [2]. Assim, tem-se:

- **Células Alcalinas** - onde o eletrólito responsável pela condutividade elétrica entre os eletrodos é uma solução aquosa de KOH 30%. Estas células operam de 60 a 90°C, tendo uma eficiência teórica de 83%.
- **Células de Eletrólito Polimérico Sólido** - têm uma membrana feita de um polímero condutor iônico, operando de 80 a 90°C e gerando altos potenciais de correntes.

- **Células de Ácido Fosfórico** - utilizam como eletrólito ácido fosfórico de 95 a 98%, sua faixa de operação é de 160 a 200°C.
- **Células de Carbonatos Fundidos** - possuem um eletrólito composto de sódio, potássio e lítio. A faixa de temperatura para a atuação destas células depende da proporção de mistura dos carbonatos, operando, assim, entre 600 a 700°C.
- **Células de Óxidos Sólidos** - têm como eletrólitos óxidos refratários, sua faixa de atuação vai de 800 a 900°C, na qual estes óxidos possuem alta condutividade iônica.

Os dispositivos eletroquímicos são sistemas espontâneos que fornecem trabalho elétrico útil com uma energia livre da reação inferior a zero ($\Delta G < 0$). Isto significa que no circuito aberto, a diferença de potencial entre os eletrodos (ΔE) será positiva, ou seja, $\Delta E > 0$ [3].

Atualmente o principal combustível utilizado em uma célula a combustível é o gás hidrogênio, mas devido a problemas de logística e física, os álcoois de pequena cadeia vêm sendo estudados como possíveis substitutos ao hidrogênio. Os dados termodinâmicos associados com a oxidação eletroquímica de alguns álcoois (condições padrão de 25° C, em fase líquida) mostram que eles têm uma boa densidade de energia próxima a dos hidrocarbonetos e da gasolina (por exemplo, 10-11 kWh / kg), de modo que eles aparecem como um portador de energia alternativa razoável para o veículo elétrico. A força eletromotriz de equilíbrio, sob condições normais, é em torno de 1,1-1,2 V, ou seja, muito próximo ao de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio (1,23 V). Mas a eficiência energética reversível é muito melhor do que a de uma célula a combustível do tipo H_2 / O_2 que é

de apenas de 0,83 a 25 ° C, aproximando-se da unidade para os álcoois mais leves [4].

Substâncias orgânicas de pequena cadeia são consideradas combustíveis promissores para alimentar células a combustível. Tais substâncias são oxidadas no ânodo, enquanto o oxigênio puro é reduzido no cátodo gerando corrente limpa e eficiente [1,5-9]. Dentre os álcoois de pequena cadeia, estudados com a finalidade de uso em uma célula de combustível direta a álcool, o etileno glicol (EG) vem tomando certo destaque. Suas vias de reação vêm sendo estudadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino [10-12].

1.1 Metanol, etanol e etileno glicol – comparação termodinâmica.

Quando comparamos os valores de Entalpia e Energia Livre padrões, para as reações de combustão, e o potencial padrão do eletrodo do EG com outros álcoois, observamos diferenças significativas. Logo, tem-se:

Tabela 1. Comparação termodinâmica para os valores de entalpia e energia livre de alguns álcoois [13]

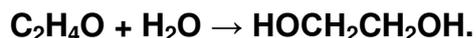
Álcool	$\Delta H^{\circ}c$ (KJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^{\circ}c$ (KJ.mol ⁻¹)	E°(V)
Metanol	-725,65	-701,69	0,018
Etanol	-1364,5	-1324,09	0,09
Etileno glicol	-1188,5	-1175,9	0,01

Com relação ao metanol, os valores de referência do EG (ΔH° e ΔG°) são 1,6 vezes maiores, enquanto o potencial padrão do eletrodo é (E°) comparável. Já, em se tratando do etanol, os valores de ΔH° e ΔG° são de mesma ordem e o potencial padrão menor. Tais características colocam o EG em posição comparável a dos álcoois candidatos a serem utilizados em células a combustível.

O interesse do uso de etileno glicol (EG) como combustível em sistemas eletroquímicos, particularmente em células a combustíveis, advém de uma tentativa de se obter maior densidade energética e eliminar os custos das etapas da reforma do hidrogênio, pois, os álcoois, de cadeia pequena, exibem alta densidade energética, além disso, podemos citar também: facilidades na manipulação, estocagem e transporte, baixa toxicidade (etanol, etileno glicol e glicerol). A estas vantagens, adiciona-se o fato do Brasil ser detentor de infraestrutura bem estabelecida de armazenagem e distribuição de combustíveis líquidos, em função da produção e comércio de etanol. A produção nacional do etileno glicol é em torno de 310.000 t/a [14-15].

1.2 Produção do etileno glicol.

O etileno glicol, de nomenclatura IUPAC etano - 1,2 – diol, também é chamado de 1,2 – diidroxietano; 2 – hidróxietanol, álcool glicólico e/ou etileno diidratado [16]. Ele pode ser obtido por meio de reações de hidrólise ácida e metanálise na reciclagem de tereftalato de polietileno (PET) e o aproveitamento deste resíduo polimérico torna ainda mais atraente à sua utilização. Etileno glicol é produzido a partir do etileno, através do intermediário de óxido de etileno. Óxido de etileno reage com a água produzindo o EG, de acordo com a equação que segue:

Equação 1

Esta reação pode ser catalisada por um ácido ou uma base, ou pode ocorrer em pH neutro sob temperaturas elevadas. As maiores produções de etileno glicol ocorrem em meio ácido ou neutro, com um grande excesso de água. Sob essas condições, a produção de etileno glicol pode chegar ao rendimento de 90%. A hidratação do óxido de etileno é uma abordagem industrial para glicóis, e do etileno glicol, em particular. O principal método de fabricação de etileno glicol dá-se através da abertura do anel do óxido [14], como é mostrado a seguir na figura 1.

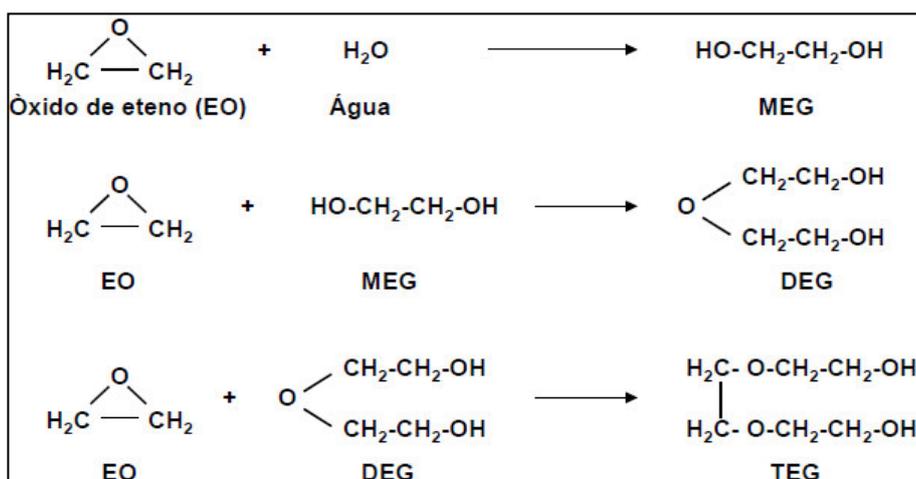


Figura 2. Obtenção do EG a partir do óxido de etileno [14]

1.3 Características e propriedades físico – químicas do etileno glicol.

O etileno glicol (EG) é um líquido incolor, de odor adocicado, miscível em água, dissociante e apresenta uma constante dielétrica de 41,2 a 25°C [18]. A presença de duas hidroxilas em sua estrutura molecular aumenta sua solubilidade

em água [19], além de viabilizar o rompimento da ligação C – C ocasionando novas vias e subprodutos de reação.

O EG é muito usado como anticongelante e como matéria prima na produção de polímeros. Em se tratando de sua capacidade anticongelante, o EG é usado como aditivo em água de arrefecimento em sistemas automotivos, abaixando a temperatura de congelamento para um valor menor que -33°C e aumentando sua temperatura de ebulição para um valor maior que 163°C [20]. O etileno glicol foi comparado a outros álcoois (glicerol e propileno glicol) e verificado como aquele que tem melhor abaixamento no ponto de fusão [15].

O efeito crioscópico ocasionado pelo EG está associado à interação que este faz com a água a partir das pontes de hidrogênio. Pode-se dizer que os dois dificultam a organização de um sólido, o que resulta em um ponto de fusão menor que as duas substâncias possuem separadamente.

Dentre outras utilizações do EG, incluem a produção de fibras de poliéster, filmes e revestimentos, em fluidos hidráulicos, na fabricação de explosivos de baixo ponto de congelamento, éteres glicólicos e soluções removedoras de gelo [15]. Em se tratando da reação de oxidação do EG [21], considerando uma célula combustível de etileno glicol direto, em meio alcalino, a reação do EG pra uma temperatura de 25°C , será:



Por sua vez, a reação catódica seria:



A partir disso, podemos determinar a equação geral de eletrooxidação do etileno glicol com oxigênio puro:



1.4 Eletrooxidação do etileno glicol (EG)

A eletrocatalise de EG em meio alcalino apresenta mais eficiência do que em meio ácido, uma vez que a disponibilidade de espécies oxigenadas como OH na interface é maior em meio alcalino, favorecendo a oxidação de intermediários carbonáceos [22,23]. O uso do etileno glicol em células a combustível é vantajoso devido à sua baixa toxicidade e alto ponto de ebulição, o que viabiliza seu transporte a partir dos meios já existentes para o etanol e para a gasolina.

A eletrooxidação de EG em 1,0 M de KOH libera em média oito elétrons por molécula, o que leva-nos a concluir que o oxalato é produto majoritário. Neste caso, a reação ocorre via desidrogenação de intermediários adsorvidos [24]. Estudos feitos por Christensen e Hamnett [25] por meio técnicas espectroscópicas mostraram que a oxidação do etileno glicol em meio ácido possibilitaram a formação de espécies como ácido glicólico e CO₂ e em meio alcalino os principais predominantes foram glicolato, oxalato e carbonato. Os mesmos ainda verificaram que tais produtos provêm de uma rota reacional que não forma envenenamento, porém, a rota que causa envenenamento da superfície de platina tem como adsorbato preferencial o CO, o que, conseqüentemente, diminui a vida útil do catalisador. A seguir, conforme figura 2, têm-se os produtos da eletrooxidação do etileno glicol em meio alcalino.

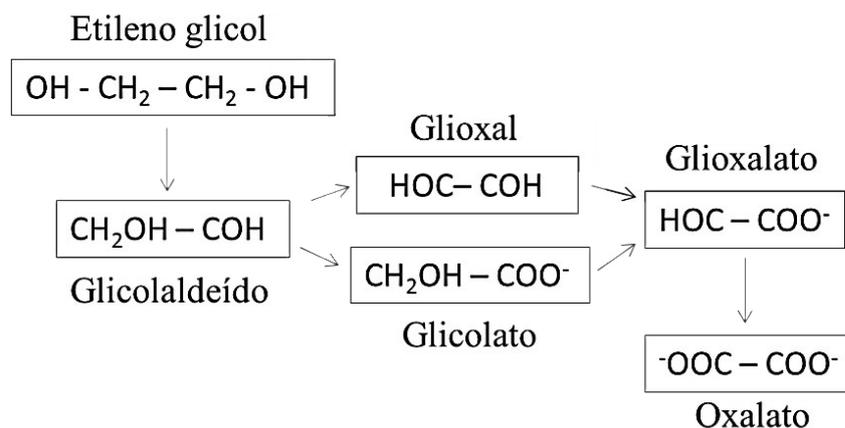


Figura 2. Produtos de oxidação parcial do etileno glicol em meio alcalino

O uso de uma célula combustível direta a álcool baseado na oxidação do etileno glicol em catalisadores à base de platina é dificultada pela cinética lenta da reação de oxidação devido aos múltiplos estágios de dissociação do álcool e pela sua tendência para gerar produtos de oxidação incompletos. Entre os processos pelos quais os compostos contendo dois carbonos são oxidados para o CO_2 , o principal é a clivagem da ligação C-C, esta por sinal a mais complexa. De um modo geral em um sistema eletroquímico, um grande sobrepotencial é necessário para realizar a clivagem da ligação C-C. Para melhorar o efeito catalítico, busca-se usar eletrodos combinados, como por exemplo, eletrodos bimetálicos [20, 23, 29-30, 45, 49 -50].

1.5 Efeitos característicos do catalisador

O maior desafio para utilização deste álcool em sistemas reais de células a combustível é a busca por catalisadores que apresentam elevada eletroatividade

frente à reação de oxidação dos mesmos. Ligas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores mais utilizados atualmente. Com a utilização destas ligas a susceptibilidade dos sítios de platina pelo intermediário CO é diminuída, pois, o segundo metal, ligado à platina, pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, onde estas espécies oxigenadas oxidam o CO adsorvido a CO₂ através de diferentes mecanismos.

Considerando os catalisadores utilizados para a eletrooxidação de álcoois, é importante considerar o uso de eletrocatalisadores mais ativos para promover a quebra da ligação C-C tem sido a causa de constante pesquisa, pois, os puros, como no caso do Pt, tem sua atividade catalítica diminuída.

Para melhorar o efeito catalítico, busca-se usar eletrodos combinados, como por exemplo, eletrodos bimetálicos de PtRu. A composição química, no entanto, para o Ru pode minimizar ou promover melhores efeitos catalíticos dependendo do percentual predominante na liga metálica, o que viabiliza a oxidação a potenciais mais baixos [26]. Assim, em um eletrodo binário de PtRu a presença de 40% de Ru promove o andamento da reação, enquanto uma predominância maior que 40% inibe a reação até a atividade catalítica ser minimizada para uma composição de 100% de Ru no eletrodo. Conforme estudos feitos por Mukerjee [27] a adição de rutênio à platina permite a formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores a 0,25 V, facilitando a oxidação de CO a CO₂. Quando se utiliza somente platina, as espécies oxigenadas são formadas em potenciais acima de 0,8 V. Neste caso, a oxidação do combustível no ânodo ocorre nos sítios livre da platina fornecendo corrente elétrica, uma vez que a forte adsorção de CO mantém os demais sítios ocupados. A liga PtRu é considerada o catalisador com mais alta tolerância ao CO. O aumento na atividade catalítica é atribuído ao "mecanismo

bifuncional" e ao efeito eletrônico. Vários autores obtiveram um aumento da atividade de catalisadores contendo PtRu, sendo também publicados resultados que mostram uma melhora na atividade para a oxidação de álcoois [28-30]. A diminuição do sobrepotencial para que ocorra a oxidação de álcoois está diretamente ligada à atividade do catalisador e a oxidação completa de um álcool a CO₂.

Estudos feitos por Villullas [22] *et. al*, em platina, mostraram a real influência dos óxidos sobre a atividade catalítica da mesma em algumas reações. Óxidos de rutênio e estanho foram comprovados como possíveis agentes que aumentam a atividade catalítica da platina na oxidação de aldeído e metanol [28-31].

Eletrodos bimetálicos como PtRu têm sido usados, também, nas pesquisas eletroquímicas em trabalhos com nanopartículas. Wei-Chung Chein [32] e colaboradores propuseram um método eletroquímico não enzimático com base em um ultramicroeletrodo de PtRu depositados para conseguir uma boa seletividade para a detecção de glicerol. Eles desenvolveram com sucesso um sensor eletroquímico (espuma) de PtRu revestida com nafion. O sensor PtRu foi aplicado para oxidar o formaldeído em ácido fórmico através da aplicação de um potencial de oxidação elevado para a detecção indireta de glicerol.

Estudos feitos por Almeida [31] para a oxidação de metanol, em nanofios de PtRu como eletrocatalisadores, mostraram um aumento significativo na corrente para a região de dupla camada, confirmando que a adição de rutênio resulta numa maior formação de espécies oxigenadas, o que favoreceu a oxidação do metanol. Os mesmos efeitos foram confirmados por Wendt [33] na utilização de eletrocatalisadores constituídos por nanopartículas de PtRu suportados em carbono, para a eletrooxidação do metanol.

No presente trabalho são apresentados os resultados obtidos para a oxidação de etileno glicol sobre eletrodos eletrodepositados de Pt e PtRu em meio alcalino tanto à temperatura ambiente como às temperaturas superiores. São utilizadas técnicas eletroquímicas convencionais bem como a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar os caminhos reacionais em superfícies de PtRu frente à eletrooxidação de etileno glicol em meio alcalino.

2.2 Específicos

- Verificar a eletrocatalise das reações de eletrooxidação de etileno glicol em superfícies de Rutênio e Platina em meio alcalino;
- Verificar a influência da temperatura nas medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Diagnosticar os efeitos dos perfis de corrente e potencial obtidos sob controle potencioestático;
- Observar a estabilidade da corrente durante o processo de oxidação frente às medidas cronoamperométricas de 0,60 V vs RHE
- Identificar os produtos gerados na eletrooxidação do etileno glicol e quantificá-los.

3 MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS

3.1 Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas (corrente-potencial) feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica com pelo menos dois eletrodos. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, variando-o em função do tempo, mas mantendo a velocidade constante. A curva corrente-potencial é chamada de voltamograma. No entanto, uma célula constituída de apenas dois eletrodos traz consigo seus inconvenientes como, por exemplo, a resistência da mesma que, às vezes por sofrer determinado aumento gera uma distorção nos voltamogramas em virtude das grandes correntes que percorrerão os eletrodos, como no caso de meios não aquosos. Assim, na aplicação da técnica de voltametria cíclica, quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos de trabalho e referência, as informações a respeito do analito são oriundas da magnitude de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e um terceiro eletrodo chamado de contra eletrodo ou eletrodo auxiliar [34,35].

3.2 Métodos de normalização

A técnica de voltametria cíclica é eficiente por rapidamente fornecer as características termodinâmicas do processo redox, a cinética reacional heterogênea

de transferência de elétrons e as reações químicas acopladas a processos adsorptivos.

Para o eletrodo liso de Pt, o cálculo para área ativa do eletrodo obedeceu à seguinte equação:

Equação 5 $Q = \frac{\text{área integrada (AxV)}}{\text{velocidade (V/s)}} \rightarrow Q = X (A \cdot s^{-1})$, onde $A \cdot s^{-1}$ é equivalente a 1 C.

Posteriormente, estabelecemos a relação entre a carga de hidrogênio para 1 cm² de área ocupada. Tem-se:

Equação 6 $\text{área ativa} = \frac{Q (\mu\text{C} \cdot \text{cm}^2)}{210 \mu\text{C}}$

O método eletroquímico empregado para determinar a área do eletrodo liso de Pt é baseado na determinação da carga necessária para remover uma monocamada de hidrogênio adsorvido, isto é feito quando integra-se a corrente na verificação catódica ou anódica da região de adsorção de hidrogênio/dessorção²⁶. Neste caso o valor de carga proposto para o hidrogênio é 210 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Para os eletrodepósitos feitos, o cálculo da área ativa baseou-se no método de normalização por adsorção de CO [36,37]. Neste método, os sítios de Pt são saturados com CO e uma voltametria cíclica de 0,05 a 0,8 V é feita com aplicação de um potencial de 5mV.s⁻¹ para oxidação total da monocamada de CO. A corrente de oxidação de CO obtida foi integrada e o cálculo da área real foi feito considerando que para oxidar uma monocamada de CO em 1,0 cm² precisa-se de uma carga de 0,420 mC. Esta carga está baseada na suposição de que cada molécula de CO está adsorvida em forma linear e ocupa um sítio ativo no

catalisador. Dessa forma, tanto para os eletrodepósitos quanto para os eletrodos lisos de Pt os valores obtidos foram normalizados pela área real dos eletrodos.

3.3 Cronoamperometria

As medidas cronoamperométricas são importantes para conhecermos a atividade catalítica de um eletrodo, pois, no uso deste método, aplica-se um potencial fixo por tempo longo de duração, onde os fenômenos que estão associados às mudanças do campo elétrico do eletrodo são descartados, de forma que somente a velocidade de eletrooxidação, que é proporcional à corrente que flui no sistema, seja determinada [38]. Assim, a técnica consiste num salto potencioestático no eletrodo, a partir de um potencial onde não há circulação de corrente no sistema e passando para outro onde haja atividade catalítica.

3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

O objetivo da cromatografia é separar individualmente os diversos constituintes de uma mistura de substâncias seja para identificação, quantificação ou obtenção da substância pura para os mais diversos fins. Tal separação se dá através da migração da amostra através de uma fase estacionária por intermédio de um fluido (fase móvel). Após a introdução da amostra no sistema cromatográfico, os componentes da amostra se distribuem entre as duas fases e viajam mais lentamente que a fase móvel devido ao efeito retardante da fase estacionária. O equilíbrio de distribuição dos componentes entre as duas fases determina a velocidade com a qual cada componente migra através do sistema.

A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica que utiliza colunas fechadas que contêm partículas muito finas que proporcionam separações muito eficientes, sendo um método adequado para separação de espécies iônicas e macromoléculas. São utilizadas altas pressões para forçar a passagem do solvente e assim diminuir o tempo da análise [39].

O uso desta técnica requer um solvente capaz de dissolver a amostra sem que haja algum tipo de interação entre ambos. Por sua vez, a fase estacionária precisa ser compatível com o detector, sendo possuidor de uma polaridade significativa que permita a separação entre os componentes da amostra. A coluna deve ser de material inerte e ser capaz suportar pressões altas e os detectores utilizados precisam possuir ampla faixa de aplicação [39].

3.5 EDX

Na análise por EDX, usa-se um material semiconductor para detectar os raios-x e um analisador multicanal, que converte a energia de raios-x em uma contagem eletrônica que resulta em um espectro que representa a análise da amostra. Assim, quando determinado feixe de elétrons incide sobre o material analisado os elétrons mais externos dos átomos e íons são excitados, conseqüentemente, mudando de nível energético. Ao retornarem ao nível inicial os elétrons emitem a energia adquirida que é registrada comprimento de onda no espectro de raios-x. Em virtude de os elétrons dos átomos terem distintas energias, quando o feixe de energia incide sobre o ponto do material analisado, torna-se possível identificar os elementos presentes naquele ponto observado.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água deionizada obtida por um sistema Milli-Q Millipore (18M Ω).

Todas as vidrarias utilizadas foram limpas usando-se dois tipos de soluções. A primeira consistiu numa solução de permanganato de potássio, onde as vidrarias ficaram imersas por 24 horas para garantir a oxidação de possíveis impurezas. A segunda solução de limpeza fora uma mistura de H₂SO₄ 97% (Merck) e H₂O₂ 30% PA (Proquímios). Utilizou-se hidróxido de sódio 99% (ISO FAR) para soluções de eletrólito suporte. Preparou-se, assim, 1L de solução estoque de NaOH 0,5 mol/L. Para as soluções de eletrodépósitos foram usados RuCl₃.xH₂O (40 - 49%) e H₂PtCl₆ ambos de procedência Sigma - Aldrich. O analito empregado foi Etileno glicol 99,5% (ISO FAR). Para as análises de cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência foram usados metanol 99,8% (A.C.S. Synth) e diclorometano 99,5% (ISO FAR). As soluções foram desaeradas com gás nitrogênio (White Martins) e o monóxido de carbono 99,5% (White Martins) foi utilizado no experimento de stripping CO. Soluções de ácido glicólico, glioxal, glicolaldeído, ácido oxálico e ácido glioxílico (todos de procedência Sigma - Aldrich), foram preparadas e utilizadas como padrões para construção das curvas de calibração que permitiram a quantificação dos produtos gerados na eletrooxidação do etileno glicol.

4.2 Material e equipamentos

Para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizou-se um potenciostato/galvonostato modelo Princeton Applied Research 263. As medidas foram feitas utilizando como referência um eletrodo de hidrogênio gerado a partir de uma solução de NaOH 0,5 mol/L que, também, foi utilizada como eletrólito suporte para os experimentos realizados, independente da técnica aplicada e temperatura utilizada. Para os testes iniciais, utilizou-se uma placa de Pt com área geométrica de 1 cm² como eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo de Pt de área maior. Posteriormente, as medidas foram realizadas usando-se como eletrodos de trabalho Ru e PtRu eletrodepositados em uma placa de Au com aproximadamente 1cm² de área geométrica. As medidas voltamétricas e cronoamperométricas foram feitas usando-se um Banho Ultratermostático SOLAB SL 152/10 com o objetivo de verificar a influência da temperatura sobre os voltamogramas e cronoamperogramas. As medidas de temperatura consistiram numa faixa de 25 a 55 (±1)°C. Em alguns casos, como explicados posteriormente, optou-se por inserir as temperaturas de 15 e 60° C.

Um cromatógrafo líquido modelo Varian Pro Star 335 LC detector EL 07049043 foi utilizado para separar e, assim, quantificar os produtos de oxidação do etileno glicol. A caracterização dos eletrodepósitos foi feita com um microscópio JEOL com EDX com detector de SiLi e feixe de elétrons de 20KeV.

4.3 Procedimentos experimentais

4.3.1 Preparação dos eletrodepósitos de Pt e Ru

Ambas as eletrodeposições foram feitas sobre placas de ouro de 1 cm². Para a eletrodeposição de platina, o eletrodo foi imerso numa solução de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ 20 mM) durante 5 minutos, tendo como aplicação constante um potencial 0,2 V. Na eletrodeposição de rutênio, o eletrodo fora imerso numa solução de cloreto de rutênio (RuCl₃ 20 mM) e o tempo utilizado na deposição e o potencial aplicado foram os mesmos usados na preparação dos eletrodepósitos de platina.

4.3.2 Preparação dos eletrodepósitos de PtRu

As eletrodeposições foram feitas sobre placas de ouro de 1 cm². Cada eletrodo, distintamente, foi imerso numa mistura de soluções de H₂PtCl₆ e RuCl₃ durante 5 minutos, tendo como aplicação constante um potencial 0,2 V. Foram preparados 5 eletrodepósitos com misturas em concentração diferentes de cada reagente, com objetivo de se obter proporções distintas para cada eletrodo. O volume total para as misturas utilizadas foi de 5 mL. Assim, obtiveram-se eletrodos com as seguintes proporções dos metais empregados: Pt₉₄Ru₀₆; Pt₉₀Ru₁₀; Pt₈₈Ru₁₂; Pt₈₃Ru₁₇; Pt₇₇Ru₂₃.

As respectivas concentrações das soluções utilizadas estão descritas na tabela a seguir:

Tabela 2. Soluções usadas nas deposições de eletrodos de PtRu em diferentes proporções.

Eletrodo	Proporção				
PtRu (% teórico)	atômica por EDX	Concentração Pt (mmol/L)	Volume Pt (mL)	Concentração Ru (mmol/L)	Volume Ru (mL)
90:10	94:06	20	4,5	2	0,5
80:20	90:10	4	4,0	18	1
70:30	88:12	6	3,5	16	1,5
60:40	83:17	8	3,0	14	2,0
75:25	77:23	40	1,5	14	3,5

Os resultados obtidos por EDX podem ser verificados conforme a figura 3.

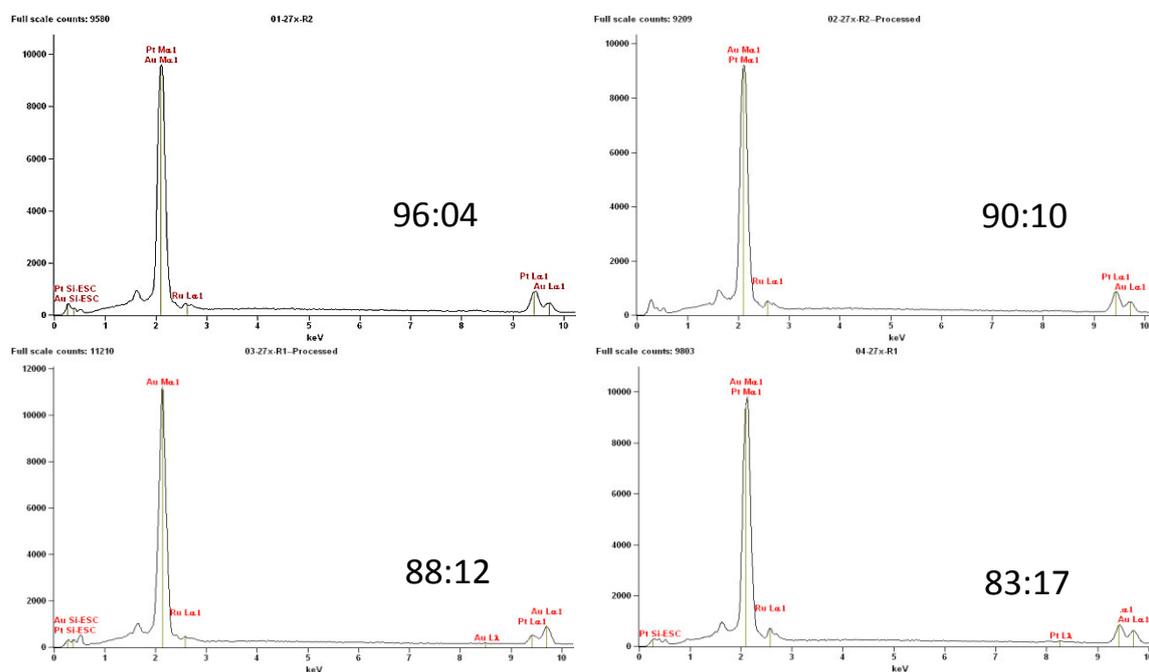


Figura 3. Espectros de EDX das camadas de PtRu eletrodepositadas a um potencial de 0,2 V, no tempo de 5 minutos.

4.3.3 Preparação das amostras a serem analisadas por cromatografia líquida.

Após a eletrooxidação do etileno glicol, as amostras contendo o álcool oxidado foram submetidas a um processo de partição. A figura 3 mostra um esquema das etapas de como o procedimento foi executado.

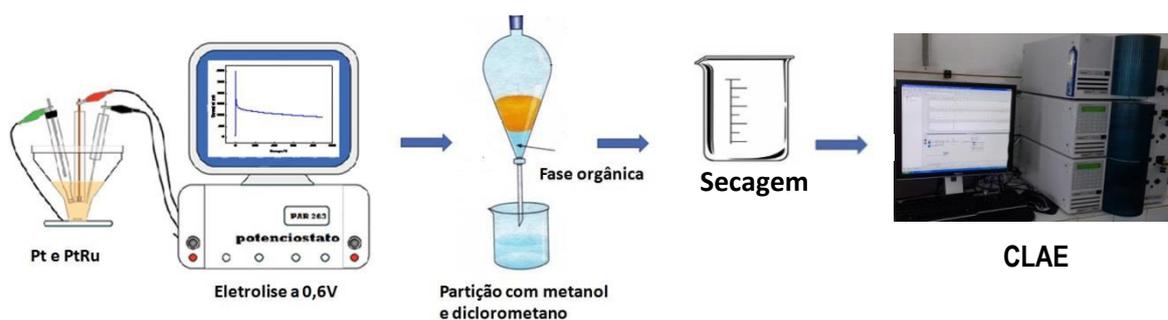


Figura 4. Sistema de preparação da amostra a ser analisada por CLAE

Para execução da partição citada, fez-se uma mistura de metanol e diclorometano na proporção de 7:3 com o objetivo de separar a fase orgânica da fase aquosa. A fase orgânica, após particionada foi submetida a 10 minutos de secagem na capela, esperando-se a evaporação total do solvente. Após a secagem, fez-se a adição de metanol com o intuito de dissolver com o solvente os resíduos deixados (pós-secagem). Uma alíquota da fase orgânica foi injetada e a amostra contendo os possíveis produtos foi, então, analisada. O processo de partição foi feito em triplicata. A seguir tem-se a descrição do método usado na análise por cromatografia líquida.

Tabela 3 – Descrição do Método Cromatográfico

Método isocrático – Cromatógrafo Líquido (Modelo Varian Pro Star 335 LC)	
Tipo de coluna	C 18, 15 x4,6 mm, 5 micras, 100 A
Modo de injeção	Manual
Pressão	120 Bar
Fluxo	1 ml/min
Volume injetado	10 µL
Proporção dos Solventes	70% metanol 30% água
Tempo total de corrida cromatográfica	Padrões: 30 min Amostras: 5 min
Faixa do comprimento de onda registrada	200 nm – 300 nm
Tipo do detector	Detector de arranjo de diodos (DAD) 07049043

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Influência da temperatura nos voltamogramas da Pt

Na Figura 5 é apresentado o voltamograma da Pt a $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ M}$ de NaOH. A voltametria cíclica foi realizada no intervalo de potencial entre $0,05 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$. Na região entre $0,05$ e $0,4 \text{ V}$ os picos caracterizam a adsorção e dessorção do hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina que ocorrem na proporção de 1:1, isto é, um átomo de hidrogênio adsorve sobre um átomo de platina. Dessa forma, foi possível calcular a área do eletrodo a partir da estimativa destes picos.

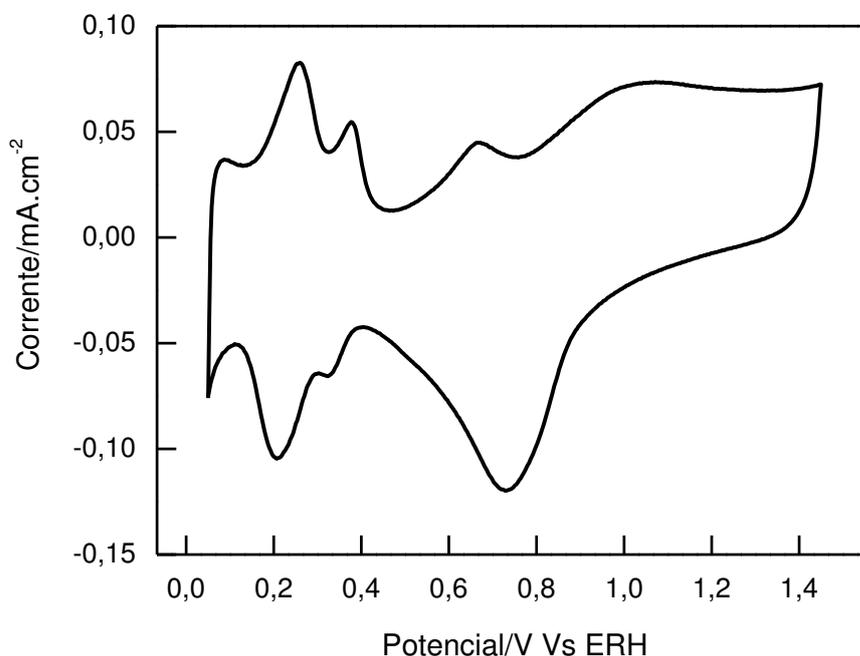


Figura 5. Voltamograma Cíclico obtido para um eletrodo de Platina Policristalina em meio de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Temperatura ambiente.

Conforme pode ser verificado na figura 6, entre 0,4 e 0,7 V, na varredura anódica, têm-se acomodação de íons na dupla camada elétrica, O pico que se verifica próximo a 0,7 V é característico da presença da hidroxila. Entre 0,8 e 1,5 V vs ERH ocorre oxidação da platina, seguido da dissociação de água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo, o que pode ser observado com o primeiro pico que aparece em 0,8 V, na região de formação de óxidos. No sentido reverso tem-se a redução total da platina em torno de 0,7 V

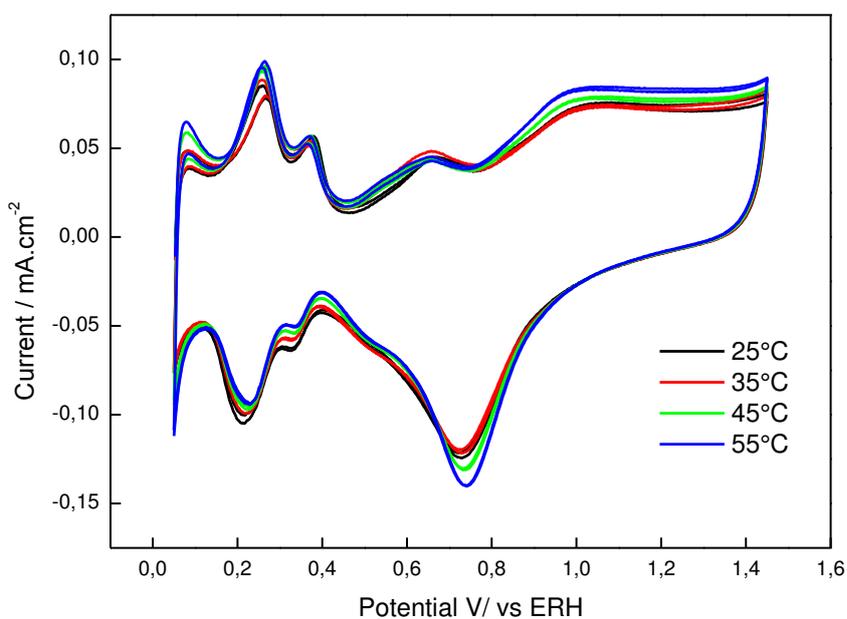


Figura 6. Voltamograma da Pt em 0,5 M de NaOH a 0,05 V.s⁻¹ em diferentes temperaturas.

A influência da temperatura no eletrodo de referência de hidrogênio é bastante conhecida na literatura [46], pois tem a capacidade de deslocar o ERH. Dessa forma, conforme figura 6, percebe-se um deslocamento para potenciais mais positivos com o aumento da temperatura na região de adsorção/dessorção de

hidrogênio em intervalos de 0,05 e 0,4 V. No potencial de 0,7 V a redução total da platina ocorre a potenciais mais negativos à medida que a temperatura aumenta.

5.2 Influência da temperatura na eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Pt

Na figura 7 são apresentados os resultados obtidos para as varreduras lineares (fig.7 (a)) e para medidas de estabilidade de corrente (fig. 7(b)) para oxidação de EG ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. Neste último caso, o experimento foi realizado um salto de potencial de 0,05 V para 0,6 V durante o tempo de 900 s. As medidas cronoamperométricas para Pt foram feitas em triplicata.

Na fig. 7 (a) podemos observar um efeito positivo com o aumento da temperatura, o início da oxidação do EG é deslocado para potenciais menos anódicos quando comparado com o resultado obtido a temperatura ambiente atingindo um máximo ao redor de 0,80 V. Basicamente a oxidação de espécies orgânicas na superfície de eletrodos de Pt está associada a formação de espécies oxigenadas nos sítios catalíticos a potenciais anódicos. Essas espécies são oriundas da dissociação de moléculas de água e proporcionam a oxidação de adsorbatos. No entanto, em meio alcalino já existe uma grande quantidade de OH^- em solução que podem se adsorver nos sítios catalíticos.

Por outro lado, na fig. 7 (b) é observado um efeito positivo até uma temperatura de 45 °C, acima desta ocorre uma brusca queda na corrente.

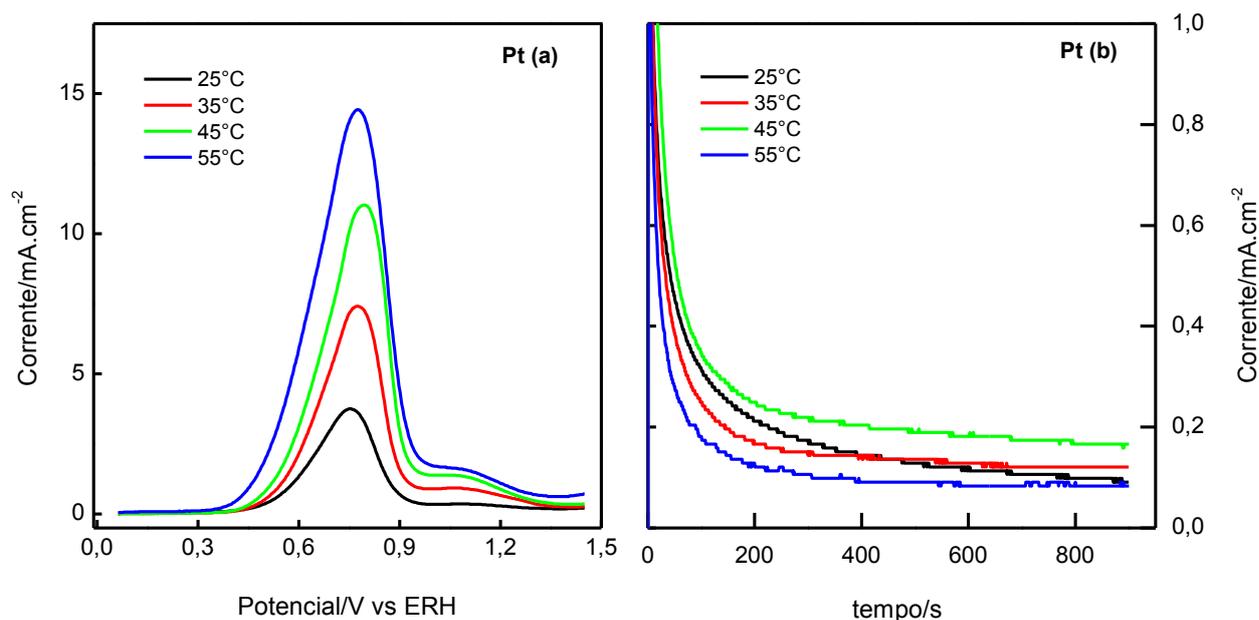


Figura 7. (a) Varreduras lineares obtidas para um eletrodo liso de Platina Policristalina em NaOH (0,5 mol L⁻¹) + EG (0,5 mol L⁻¹) a 0,05 V s⁻¹ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,5 mol L⁻¹) + NaOH (0,5 mol L⁻¹) a diferentes temperaturas. E= 0,60 V. t = 900 s.

Conforme a literatura [31], a oxidação do etileno glicol é difícil de ocorrer a baixas temperaturas, o que sinaliza um forte indicativo para que o aumento da corrente seja diretamente proporcional ao aumento da temperatura no sistema. Em todas as temperaturas o decaimento de corrente ocorre até em torno de 300s, ficando estável a partir dos 500s até o tempo máximo de 900s. Os decaimentos dos valores de corrente estão associados à cinética da reação de oxidação do EG bem como a adsorção de intermediários de reação que por ventura bloqueiam os sítios catalíticos de Pt. A partir dos valores de corrente fornecidos pelas medidas cronoamperométricas foi possível calcular por meio da equação de Arrhenius ($\ln K = \ln A - E_a/RT$) a energia de ativação (E_a) [47], obtendo-se um valor de 24,29

KJ mol⁻¹ muito baixa se comparada aos valores obtidos para metanol [27,41-42]. Podemos inferir, portanto, que os resultados mostram que a elevação da temperatura contribui significativamente para o aumento da carga de formação de espécies oxigenadas que favorecem até certo ponto a cinética reacional da oxidação do etileno glicol.

5.3 Os Eletrodepósitos

Os estudos com eletrodepósitos são importantes porque permitem o controle de parâmetros a partir de medidas experimentais. Aspectos como o tempo e potencial de deposição, bem como a própria rugosidade dos eletrodos, podem ser controlados. Neste trabalho os critérios de interesse dizem respeito às correntes fornecidas durante a oxidação do glicol e o percentual de rutênio e platina nos eletrodepósitos feitos.

5.3.1 Eletrodepósitos de Pt

O eletrodepósito de platina foi feito em uma placa de ouro obtendo-se, assim, área ativa de 12,11cm². As medidas de cronoamperometria foram feitas para verificar a atividade catalítica da Pt depositada.

No gráfico da figura 8 é possível perceber o deslocamento do potencial anódico para valores mais baixos (figura 8a) atingindo valor menor próximo a 0,2 V e atinge um potencial máximo de 1,05 V. Quando comparamos aos valores obtidos para o eletrodo de Pt policristalina, verifica-se que o potencial menos anódico do eletrodo liso está acima de 0,3 V enquanto o valor do eletrodepósito está abaixo do

mesmo. Assim, a platina depositada consegue oxidar o etileno glicol a um potencial menor potencial.

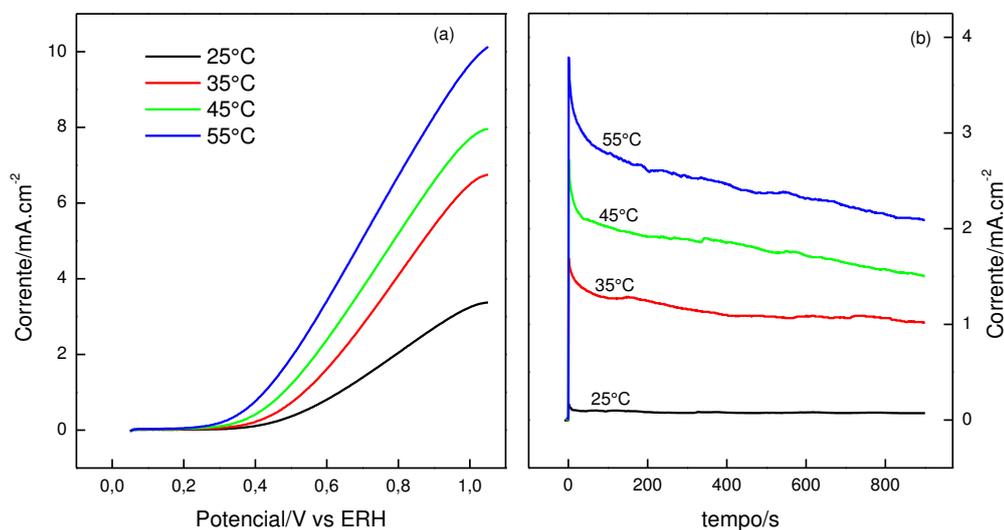


Figura 8. (a) Varreduras lineares obtidas para um eletrodo de Platina eletrodepositada em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. $E = 0,60 \text{ V}$. $t = 900 \text{ s}$.

Com relação aos valores de corrente observados nas medidas de cronoamperometria, pode-se observar que os valores de corrente para platina depositada sofreram aumento significativo em virtude do aumento da área do mesmo. Esses são dez vezes maiores que aqueles obtidos em um eletrodo liso de platina. O eletrodo rugoso de platina tem ação catalítica mais eficiente do que o eletrodo liso. Isto se deve ao fato do aumento da rugosidade superficial do eletrodo aumentar a formação de CO_2 , o que indica uma facilidade da quebra da ligação C-C nesse tipo de superfície [48].

5.3.2 Eletrodepósito de Ru

O Ru tem sido considerado como o catalisador mais ativo e seletivo dentre os metais do grupo 8, além de formar espécies oxigenadas a baixos potenciais. Esta característica, no entanto, depende da sua composição em eletrodos bimetálicos, pois o mesmo também possui a capacidade de gerar bloqueio nos sítios ativos, o que dificulta a oxidação de espécies do interesse físico-químico.

O Eletrodeposição de rutênio foi feito com objetivo de verificar a atividade catalítica do mesmo na eletrooxidação do etileno glicol. Como observado na figura 9, a atividade catalítica desse metal não é favorável para que o álcool em estudo seja oxidado em eletrodos com 100% de Ru.

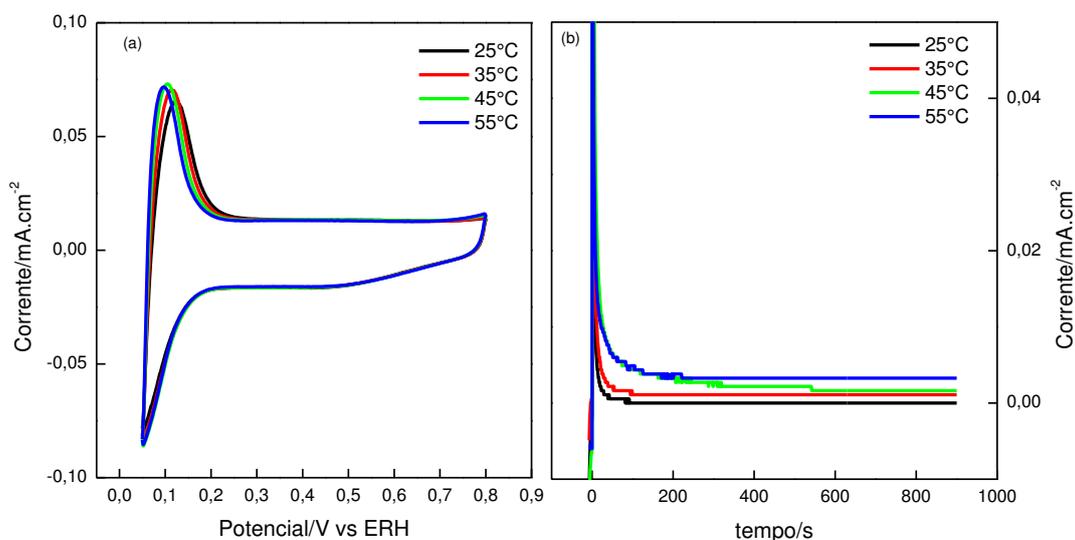


Figura 9. Voltamograma (a) do Ru em NaOH 0,5 mol/L a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. $E = 0,60 \text{ V}$. $t = 900 \text{ s}$.

No cronoamperograma é possível perceber que as correntes fornecidas na oxidação do glicol em superfície de rutênio são consideravelmente baixas, na

ordem de 10^{-6} para as temperaturas de 45 e 55°C enquanto na temperaturas de 25°C não há registro de corrente e à temperatura de 35°C os valores são extremamente baixos, assim, a 35°C consideramos os valores de correntes desprezíveis. O voltamograma mostra que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção/dessorção das espécies OH presentes no meio, deslocando-o para potenciais mais próximos de zero.

5.3.3 A eletrooxidação do etileno glicol em eletrodepósitos de PtRu

Na figura 10, são apresentados os voltamogramas para os eletrodos de PtRu.

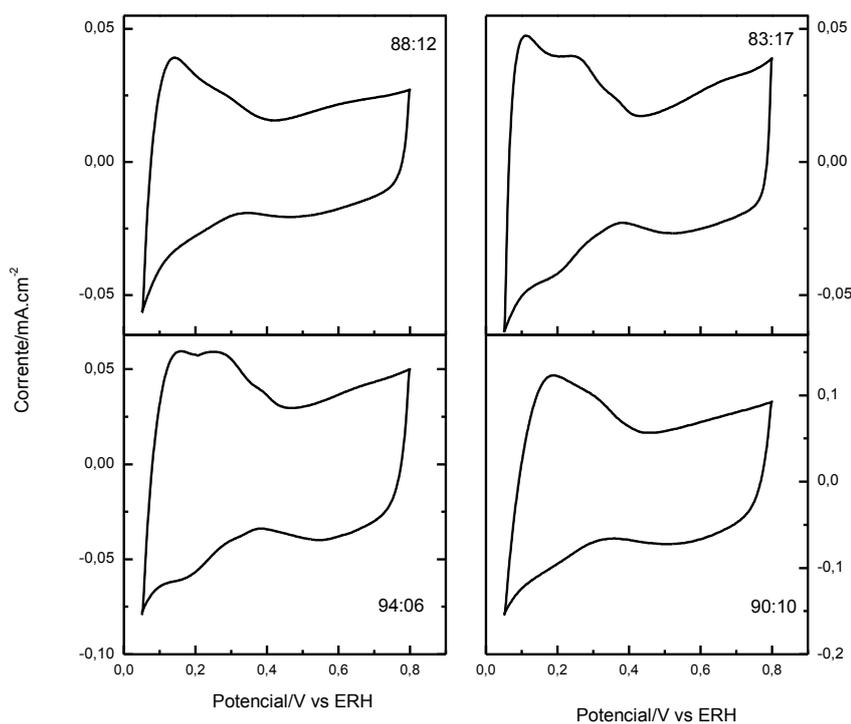


Figura 10. Voltamogramas Cíclicos para eletrodos de PtRu em 0,5 M de NaOH. $V = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na figura 11 são apresentadas as varreduras lineares de potencial (Fig. 11 (a)) bem como curvas de corrente versus tempo (Fig. 11 (b)) para a oxidação de EG sobre um eletrodo de PtRu (77:23) a diferentes temperaturas e em meio alcalino.

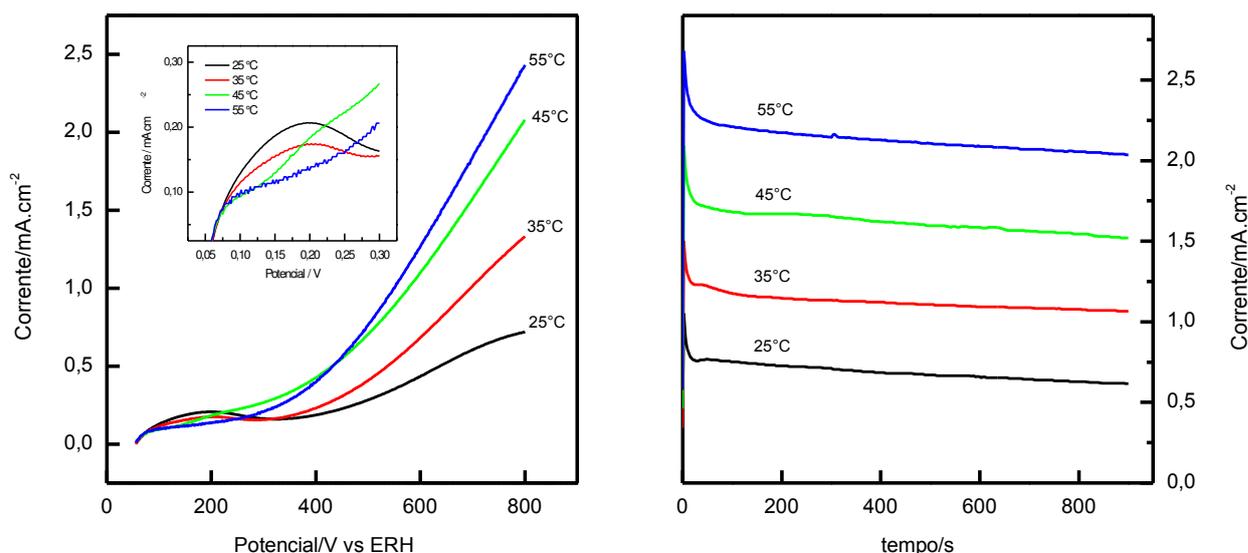


Figura 11. (a) Varreduras Lineares obtidas para um eletrodo de PtRu (77:23) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes temperaturas. $E= 0,60 \text{ V}$. $t = 900 \text{ s}$.

Assim como na Pt, figura 7a, observamos na Fig. 11 (a) um deslocamento do início da oxidação para potenciais menos anódicos com a temperatura. Além disso, na região de baixos potenciais (0,05V-0,30 V) ocorre uma diminuição da área da região de hidrogênio. Na fig. 11 (b) as curvas cronoamperométricas mostram uma boa estabilidade na corrente bem como um aumento significativo em seus valores. Comparando os resultados obtidos com a Pt (Fig. 7 (b)) a temperatura ambiente a altas temperaturas, veremos que valores são seis vezes maiores para o eletrodo de

PtRu a temperatura ambiente e cerca de 20 vezes maior para altas temperaturas. Nesta situação a energia de ativação encontrada foi da ordem de 32 kJ mol^{-1} . Na Fig.12 estão representadas as respostas para as curvas de corrente em função do tempo para outros eletrodos de PtRu preparados neste trabalho. Assim, observou-se uma boa estabilidade na corrente catalítica ao longo do tempo de eletrólise estudado.

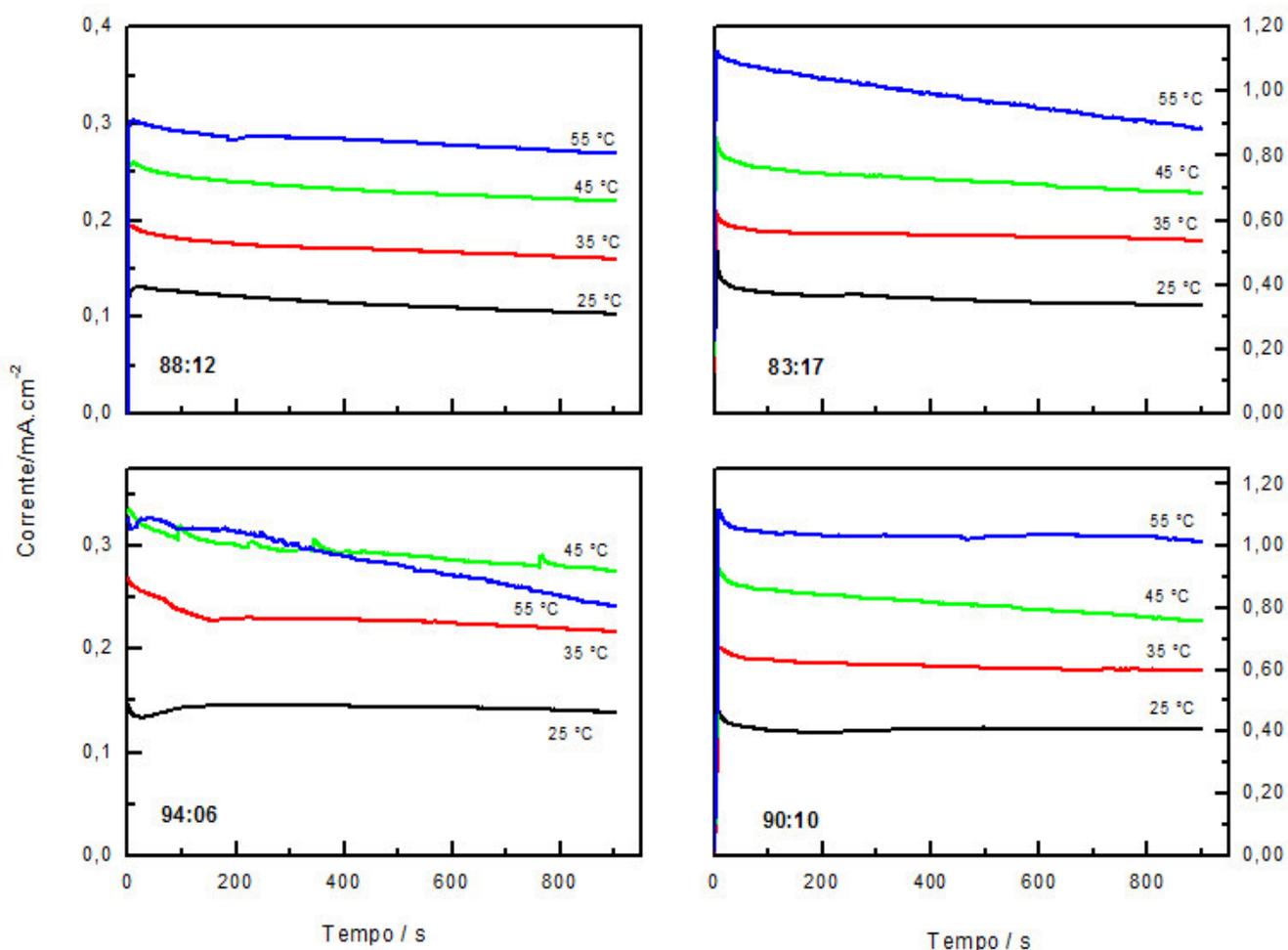


Figura 12. Curvas Corrente versus Tempo para a oxidação de EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodos de PtRu a diferentes temperaturas. $E = 0,60 \text{ V}$. $T = 900 \text{ s}$.

Com a finalidade de se observar o comportamento da energia de ativação com a porcentagem de Ru no eletrodo, os valores de energia foram calculados separadamente e comparados com o valor obtido para um eletrodo liso de Pt e para um eletrodepósito de Pt. Os dados são apresentados na tabela que segue.

Tabela 4. Energia de Ativação em função da porcentagem de Ru no eletrodo para a oxidação de EG ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodos de PtRu. $E = 0,60 \text{ V}$. $T = 900 \text{ s}$.

Eletrodo	Ea (KJ.mol⁻¹)
Pt (liso)	24,29
Pt eletrodepósito	30,25
Pt ₉₄ Ru ₆	22,62
Pt ₉₀ Ru ₁₀	15,04
Pt ₈₈ Ru ₁₂	20,47
Pt ₈₃ Ru ₁₇	30,00
Pt ₇₇ Ru ₂₃	32,02

Os dados mostram claramente uma queda brusca no valor da energia de ativação quando uma quantidade de 10 % de Ru é incorporada a Pt. A partir deste valor ocorre um aumento gradual e lento da mesma. Este resultado mostra uma contradição, embora o Ru favoreça a catálise da reação de oxidação de EG o aumento da quantidade de Ru acaba por aumentar a energia de ativação do

processo. Com relação ao eletrodo contendo 6% de rutênio verificou uma queda no valor da energia e ativação quando comparado à Pt eletrodepositada, contudo, se compararmos o mesmo eletrodo com aqueles que possuem um percentual maior de rutênio verificaremos que o valor da energia de ativação está acima do que se esperava obter, visto que os demais seguem um aumento gradativo da mesma no processo catalítico. Acredita-se que isto seja devido aos valores de corrente obtidos à temperatura de 55° C que foram menores do que aqueles observados às temperaturas de 25 a 45°C na figura 12. Dessa forma, um valor de corrente a 15° C foi inserido para que o valor da energia de ativação fosse estimado.

5.4 Identificação e quantificação dos produtos parciais de oxidação do etileno glicol por Cromatografia Líquida de alta eficiência

Com o objetivo de identificar e quantificar os produtos gerados na oxidação do glicol medidas cromatográficas foram realizadas. Primeiramente, as amostras que continham os possíveis produtos foram analisadas para registro do tempo de retenção de cada um na coluna de análise conforme pode ser verificado na figura 12. O primeiro pico que aparece diz respeito ao glicolato com 1 minuto de tempo de retenção, seguido do glicolaldeído retido no tempo de 1,5 minutos. As análises das amostras contendo os possíveis produtos do etileno glicol foram analisadas e o tempo de retenção para cada pico observado nos cromatogramas foi comparado com aqueles observados para os padrões.

A partir dos dados obtidos dos padrões analisados, foi possível identificar e quantificar, respectivamente, quais produtos foram gerados na oxidação do glicol

em eletrólito suporte NaOH 0,5 mol/L e quantos mols destas espécies foram produzidas. Para a quantificação destes produtos, foi construída uma curva de calibração onde a quantidade matéria do glicolaldeído e do glicolato foi estimada.

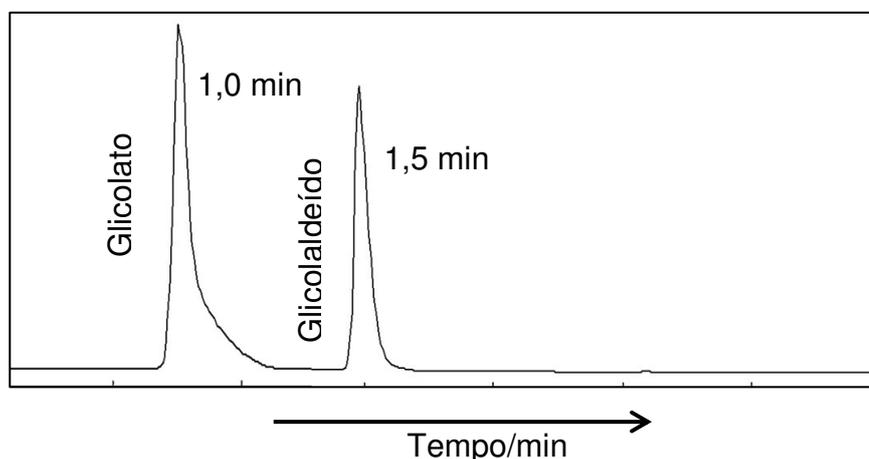


Fig 13. Cromatograma obtido para padrão de glicolato e glicolaldeído. Corrida de 15 minutos.

As medidas de cromatografia líquida demonstraram claramente que a modificação da superfície do catalisador modifica a formação de produtos. Os resultados obtidos foram referentes à eletrooxidação do etileno glicol em dois eletrodos distintos: Pt e PtRu (77:23). A curva de calibração para determinação das espécies formadas seguiu o sistema mostrado na figura 14.

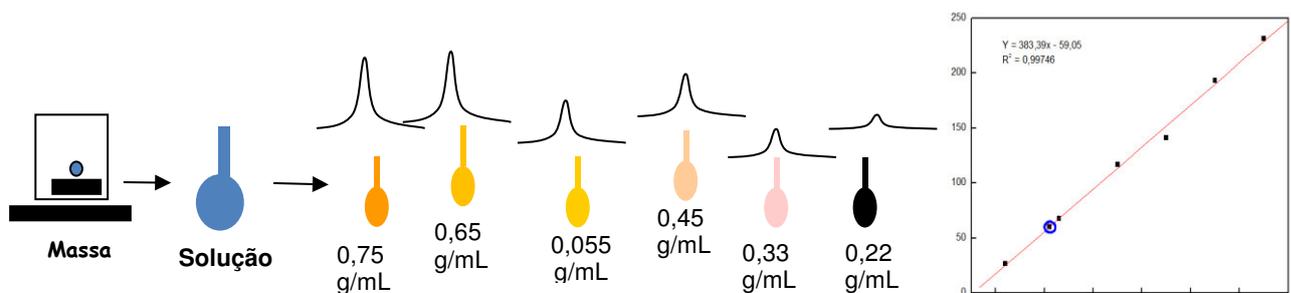
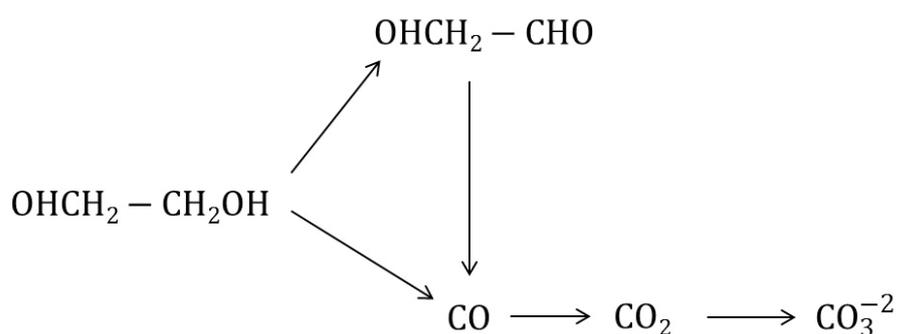


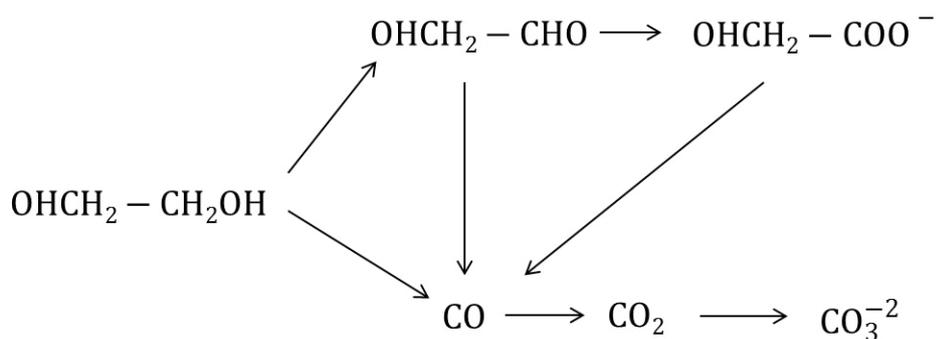
Figura 14. Processo para construção da curva de calibração.

Sobre a superfície de Pt foi detectada apenas a formação de glicolaldeído, enquanto que em PtRu a presença de glicolaldeído e glicolato foi confirmada. Embora não tenha sido detectado, como produto solúvel durante a eletrólise sobre eletrodos de Pt e PtRu, não se pode descartar a presença de carbonato. A seguir, têm-se as possíveis rotas de formação destes produtos citados.

Sobre o eletrodo de Pt



Sobre o eletrodo de PtRu (77:23)



O número de mols encontrado para a quantidade de glicolaldeído produzido sobre o eletrodo liso de Pt corresponde a $3,84 \times 10^{-9}$ mols. Já em PtRu houve a formação de $11,44 \times 10^{-9}$ mols de glicolaldeído e $12,65 \times 10^{-9}$ mols de glicolato. Todos os valores de quantificação obtidos para os produtos gerados em Pt e PtRu diz respeito à temperatura de 25°C (± 1). É possível perceber a partir dos

resultados obtidos que a adição de Ru ao eletrodo favorece a via de formação do glicolato.

Dados de quantificação também foram obtidos para os mesmos eletrodos à temperatura de 55°C. Em Pt encontrou-se $21,0 \times 10^{-9}$ mols de glicolaldeído. Já com relação ao glicolato, não foi possível determinar quantos mols foram formados devido à concentração do mesmo ser muito baixa, o que tornou inviável sua quantificação. Em PtRu foi confirmada a formação de $17,31 \times 10^{-9}$ mols de glicolaldeído e $23,21 \times 10^{-9}$ mols de glicolato. Para melhor comparação, a tabela a seguir mostra o efeito da temperatura na formação destas espécies, indicando que com o aumento da temperatura o número de mols gerado é aumentado.

Tabela 4. Número de mols quantificado para os produtos parciais de oxidação do etileno glicol identificados por CLAE

Eletrodo	Temperatura	Nº de mol quantificado
Pt	25° C	Glicolaldeído: $3,84 \times 10^{-9}$ mols Glicolato: não quantificado
	55° C	Glicolaldeído: $21,0 \times 10^{-9}$ mols Glicolato: não quantificado
PtRu (77:23)	25° C	Glicolaldeído: $11,44 \times 10^{-9}$ mols
		Glicolato: $12,65 \times 10^{-9}$ mols
	55° C	Glicolaldeído: $17,31 \times 10^{-9}$ mols Glicolato: $23,21 \times 10^{-9}$ mols

6 CONCLUSÃO

O rutênio, quando utilizado sozinho, não possui atividade catalítica na eletrooxidação do etileno glicol. Contudo, quando combinado com Pt aumenta a atividade catalítica da mesma. Dentre todos os eletrodos usados na eletrooxidação do etileno glicol em meio alcalino, teve-se melhores resultados para o eletrodo de Pt₇₇Ru₂₃. Os eletrodepósitos mais rugosos quanto à quantidade de rutênio parecem ser mais ativos para a oxidação do etileno glicol e o aumento na atividade catalítica é atribuída ao "mecanismo bifuncional".

Para todos os eletrodos de PtRu o aumento da temperatura contribui significativamente para que a corrente também aumentasse e as proporções de Ru no eletrodo afetam diretamente a atividade catalítica do eletrodo. Com exceção do que foi verificado no eletrodo contendo 6% de Ru à temperatura de 55°C. Observou-se, assim, que a oxidação do glicol sobre os bimetálicos de PtRu, em cinco proporções distintas, ocasiona um deslocamento de potencial de oxidação para valores menos anódicos, aumentando também a densidade de corrente.

Através da técnica de cromatografia foi possível identificar e quantificar os produtos formados na eletrooxidação do etileno glicol. Sobre o eletrodo liso de platina, 25°C, foi confirmada a presença de glicolaldeído com número de mols equivalente a $3,84 \times 10^{-9}$ nmols cm² e $21,0 \times 10^{-9}$ nmols cm² à temperatura de 55°C. Nestas temperaturas, foi inviável determinar o número de mols formado para o glicolato em virtude dos baixos valores de concentração obtidos. No eletrodo de PtRu (77:23), determinou-se, a 25°C, $11,44 \times 10^{-9}$ nmols de glicolaldeído e $12,65 \times 10^{-9}$ nmols de glicolato. À temperatura de 55°C determinou-se: $17,31 \times 10^{-9}$ e $23,21 \times 10^{-9}$ nmols de glicolaldeído e glicolato, respectivamente. A partir desses dados foi

possível inferir que a adição do rutênio à platina favorece a via de formação do glicolato, fazendo com que o número de mols dessa espécie seja aumentado quando ocorre a elevação da temperatura do sistema.

Embora o rutênio adicionado à platina aumente sua atividade catalítica, confirmou-se, também, um aumento gradativo da energia de ativação do processo à medida que o percentual do rutênio é elevado. Logo, pode-se estimar que um eletrodo com mais de 40% de rutênio requerá uma alta energia de ativação para que a reação de oxidação de etileno glicol ocorra. Isto conseqüentemente poderá ocasionar uma queda nos valores de corrente, diminuindo a atividade catalítica da Pt.

REFERÊNCIAS

1. ZHOU, W. J. et al. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1, p. 797-803, 2004.
2. Silva, Adilson Luís Pereira. Eletrooxidação de etileno glicol sobre eletrodos de Pt/C, Pt(RuO₂)/C e PtRu/C. 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2007.
3. TICIANELLI, Edson Antônio; GONZALEZ, Ernesto Rafael. Eletroquímica: princípios e aplicações. – 2. ed. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
4. Lamy, Claude; Lima, Alexander; Lerhun, Veronique; Delime, Fabien; Coutanceau, Christophe; Léger, Jean-Michel. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Power Source**, v. 105, p. 283 – 296, 2002.
5. Chojak, Halseid M.; Z. Jusys; R.J. Behm. Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 644, p.103-109, jun. 2010.
6. Sitta, E.; Nascimento, M. A.; Varela, H. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, 15195-15206, 2010.
7. Lamy, C.; Belgir, E. M.; Léger, J.M.; Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry** 31:799 -808, 2001.
8. De Lima, R. B.; Camara, G. A.; Iwasita, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, Holanda, v. 6, n.8, p. 812-815, 2004.
9. De Lima, R. B.; Camara, G. A.; 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 and Interfacial Electrochemistry* (Cessou em 1992. Cont. ISSN 1572-6657 **Journal of Electroanalytical Chemistry**), Holanda, v. 585, p. 128-131, 2005
10. SILVA, Marcelo Rodrigues da; ÂNGELO, Antonio Carlos Dias; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Carbon supported nickel hydroxide: a low cost catalyst for alcohol electro-oxidation in alkaline medium. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2027-2031, 2010.
11. SITTA, Elton; NAGAO, Raphael; VARELA, Hamilton. The Electro-Oxidation of Ethylene Glycol on Platinum over a Wide pH Range: Oscillations and Temperature Effects. **PloS one**, v. 8, n. 9, p. e75086, 2013.

12. SITTA, Elton; BATISTA, Bruno C.; VARELA, Hamilton. The impact of the alkali cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on Pt. **Chemical Communications**, v. 47, n. 13, p. 3775-3777, 2011.
13. LIMA, Roberto Batista de. Estudo da eletrooxidação de etileno glicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu. 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.
14. Martins, Leandro, and Dilson Cardoso. "Production of ethyleneglycols and derivatives by catalytic reactions of ethylene oxide." **Química Nova** 28.2 (2005): 264-273.
15. Medeiros, Pedro Samuel Gomes, Cleiton Rubens Formiga Barbosa, and Francisco de Assis Oliveira Fontes. "Propriedades Termofísicas de Fluidos Secundários À Base De Álcool Para Termoacumulação." **HOLOS** 4 (2010): 74-87.
16. <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/47/2013/11/etilenoglicol.pdf>
17. Martins, Leandro, and Dilson Cardoso. "Production of ethyleneglycols and derivatives by catalytic reactions of ethylene oxide." **Química Nova** 28.2 (2005): 264-273.
18. HOLZLE, L. R. B. Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.
19. de Arruda Sobrinho, Aparecido. Estudos de propriedades termodinâmicas e estruturais dos líquidos etilenoglicol e glicerol utilizando simulação computacional. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.
20. Neto, A. O.; Dias, R. R.; Tusi, M.M.; Linardi, M.; Spinacé, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 87-91, 2007.
21. Gavillon, J., Simonetto, H., Azevedo, C., Hoppe, L., Kaehler, J., Russomano, T., e Canalli, V. Development of a PEM fuel cell prototype. 2004. *VI INDUSCON*.
22. Villullas, H. M.; Mattos-Costa, F. I.; Nascente, P. A. P.; Bulhões, L. O.S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**. 49, p.3909 -3916, 2004.
23. Chen, Wei-Chung; Li, Pei-Yun; Chou, Chih-Hong; Chang, Jen-Lin; Zen, Jyh-Myng. A nonenzymatic approach for selective and sensitive determination of

glycerol in biodiesel based on a PtRu-modified screen-printed edge band ultramicroelectrode. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 295–299, jan. 2015.

24. Sitta, Elton; Nascimento, Melke A.; Varela, Hamilton. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 46, p. 15195-15206, 2010.
25. Christensen, P.A.; Hamnett, A. The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base – an in situ FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.260, p.347-359, 1989.
26. Sitta, E.; Varela, H. Beta Oscillations in the Electro-oxidation of Ethylene Glycol on Platinum. **Electrocatalysis**, Volume 1, Number 1, Page 19, 2010.
27. Mukerjee, S.; Urian, R. C.; **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3219-3231, 2002.
28. Figueiredo, Marta C.; Sorsa, Olli; Aran-Ais, Rosa M.; et al. Trimetallic catalyst based on modified by PtRu irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 69-77, 2015.
29. Neto, A. O.; Dias, R. R.; Tusi, M.M.; Linardi, M.; Spinacé, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 87-91, 2007.
30. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.6622-6629, 2007.
31. SILVA, Marcelo Rodrigues da; ÂNGELO, Antonio Carlos Dias; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Carbon supported nickel hydroxide: a low cost catalyst for alcohol electro-oxidation in alkaline medium. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2027-2031, 2010.
32. Chen, Wei-Chung; Li, Pei-Yun; Chou, Chih-Hong; Chang, Jen-Lin; Zen, Jyh-Myng. A nonenzymatic approach for selective and sensitive determination of glycerol in biodiesel based on a PtRu-modified screen-printed edge band ultramicroelectrode. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 295–299, jan. 2015.
33. Wendt, H.; Spinacé, E. V.; Linardi, M.; **Quím. Nova**, vol. 28, nº 6, 1066-1075, 2005.
34. PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
35. DOS SANTOS, Valderi Pacheco; Tremiliosi Filho, Germano. 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). **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 856-863, 2001.

36. Koper, M. T. M.; Lukkien, J. J.; Jansen, A. P. J.; Van Santen, R. A. lattice gas model for CO electrooxidation on Pt-Ru bimetallic surfaces. **J. Phys. Chem.**, v. 103, p. 5522 – 5529, 1999.
37. Ochal, Piotr et al. CO stripping as an electrochemical tool for characterization of RuPt core-shell catalysts. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 655, n. 2, p. 140-146, 2011.
38. Gonçalves, A. L. et al. Utilização de técnicas eletroquímicas na investigação da corrosão do Al e da liga Al-0, 3% Si. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14188-14194, 2015.
39. Maldaner, Liane et al. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1559-1568, 2010.
40. EDX-ww2.dbd.pucio.br/pergamum/tesesabertas/0721806_2012_cap_4.pdf
41. Zignani, S. C.; Baglio, V.; Sebastian, D.; et al. Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electro-catalysts using metal-oxide additives. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 183-191, 2016.
42. Batista, E.A.; Hoster, H.; Iwasita, T. Analysis of FTIRS and thermal effects during methanol oxidation on UHV- cleaned PtRu alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554-555, p. 265- 271, 2003.
43. Krausa, M.; Viesllich, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-314, 1994.
44. Mc Breen, J.; Mukerjee, S. In-situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 3399-3404, 1995.
45. Silva, Márcio F., et al. "Electrooxidation of ethanol on Pt and PtRu surfaces investigated by ATR surface-enhanced infrared absorption spectroscopy." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23.5 (2012): 831-837.
46. Previdello, Bruno Alarcon Fernandes. Oxidação de Etanol em Temperaturas Elevadas. Diss. Universidade de São Paulo, 2009.
47. Jimenez, Ricardo Sarti; BOSCO, Sandra Maria Dal; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita—influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
48. Carvalho, Enilda de Oliveira. Eletrocatalise da reação de oxidação de etanol em eletrodepósitos de PtRu. Um estudo do efeito da rugosidade na atividade catalítica. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química.

Fundação de Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Mato Grosso do Sul, 2014.

49. De Lima, R. B.; Iwasita, T.; Vielstich, W. . On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. *Electrochimica Acta*, Holanda, v. 49, p. 85-91, 2003.
50. Almeida, Gro et al. Efeito da variação da composição dos nanofios Pt– Ru/C na oxidação eletroquímica de metanol. **Blucher Chemical Engineering proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13636-13643, 2015.