

# Eletrooxidação de etileno glicol sobre eletrodos Pt/C e Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C em soluções aquosas ácidas

Adilson Luís P. Silva<sup>1\*</sup> (PG), Manuel de Jesus S. Farias<sup>2</sup> (PG), Jaldyr de Jesus G. V. Júnior<sup>2</sup> (PG), Marcelo L. Calegare<sup>2</sup> (PQ), Francisco Jean B. Rabelo<sup>1</sup> (PQ), Auro A. Tanaka<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - Universidade Federal do Maranhão (adilson@ufma.br)

<sup>2</sup> Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo

Palavras Chave: Eletrocatalise, monóxido de carbono, etileno glicol, PtRuO<sub>2</sub>/C

## Introdução

O etileno glicol está entre os álcoois com alta densidade de energia e a sua oxidação completa para CO<sub>2</sub> ocorre com a liberação de 10 F/mol. Assim como para o etanol, esta oxidação completa requer uma etapa reacional com a quebra da ligação C-C, que se constitui num dos desafios para o desenvolvimento de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível de baixa temperatura. Na eletrooxidação do etileno glicol, muitos dos produtos formados em reações paralelas preservam intacta a ligação C-C, como o glicolaldeído e o ácido glicólico. Entretanto, a presença das hidroxilas em carbonos vizinhos no etileno glicol torna esta ligação ligeiramente ativada quando comparada a outras moléculas, como o etanol. Este fato é de fundamental importância, já que a clivagem da ligação C-C é uma etapa importante no mecanismo para se obter maior eficiência faradaica. Assim sendo, estudos da eletrooxidação do etileno glicol também são importantes para possíveis modelagens e interpretações da oxidação de outras moléculas orgânicas. Neste contexto, o presente trabalho apresenta um estudo da eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodos Pt/C e Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C em soluções aquosas ácidas, utilizando para isso as técnicas eletroquímicas convencionais de voltametria cíclica e cronoamperometria.

## Resultados e Discussão

Os catalisadores estudados foram Pt/C-10% da E-TEK e Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C-10% obtido pelo método sol-gel<sup>1</sup>. Os eletrodos de trabalho foram preparados pela deposição dos catalisadores sobre um eletrodo de carbono vítreo com membranas de Náfion®. Os experimentos foram executados em soluções ácidas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> na presença e ausência de etileno glicol. Os resultados de voltametria cíclica sobre o eletrodo Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C-10% mostraram um deslocamento de cerca de 100 mV do potencial inicial da eletrooxidação do etileno glicol para valores menos positivos quando comparados com os obtidos sobre o Pt/C-10%. Isto se deve provavelmente à maior facilidade do rutênio na formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos que a platina, como reportado na literatura para a eletrooxidação do etanol<sup>2</sup>. Estes dados foram

concordantes com os obtidos nos experimentos realizados a 0,6 V vs. ERH durante 15 minutos, com a técnica de cronoamperometria. Tais experimentos realizados em soluções contendo 2,0 mol L<sup>-1</sup> de etileno glicol, mostraram uma densidade de corrente estacionária máxima da ordem de 8,5 µA cm<sup>-2</sup> para o Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C, o que representou um aumento de 8 vezes quando comparada com a registrada sobre Pt/C. Por outro lado, os resultados com stripping de CO<sub>ad</sub> não atestaram este fato. Os primeiros sinais da oxidação de CO sobre Pt/C foram observados em potenciais próximos a 0,35 V, enquanto que sobre Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C em potenciais próximos a 0,47 V e com máximo de corrente em 0,8 V. Contudo, este desempenho inferior não deve ser atribuído a uma menor atividade catalítica do eletrodo Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C para a oxidação de CO em baixos potenciais, pois uma análise mais detalhada requer experimentos com técnicas mais específicas, como as espectroscópicas. Assim sendo, os resultados indicam que o RuO<sub>2</sub> também promove a oxidação do etileno glicol por vias reacionais paralelas sem a ruptura da ligação C-C, com possíveis formações de glicolaldeído e ácido glicólico<sup>3</sup>. Neste sentido, o RuO<sub>2</sub> viabiliza rotas reacionais rápidas, mas com baixa eficiência faradaica para a formação de CO<sub>2</sub>. Os experimentos de stripping do CO<sub>ad</sub> também revelaram uma maior área ativa do eletrodo Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C, o que também justificaria o melhor desempenho do catalisador preparado pelo método sol-gel para a oxidação do etileno glicol.

## Conclusão

O catalisador Pt<sub>0,75</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,25</sub>/C preparado pelo método sol-gel apresentou atividade eletrocatalítica superior à do precursor Pt/C da E-TEK para a eletrooxidação de etileno glicol em soluções aquosas ácidas.

## Agradecimentos

Ao CNPq e à FINEP pelos apoios financeiros e bolsas concedidas.

<sup>1</sup>Calegare, M. L.; Suffredini, H. B.; Machado S. A. S.; Avaca, L. A., *J. Power Sources*, **2006**, *156*, 300-305.

<sup>2</sup>Watanabe, M.; Motoo, S., *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, *60*, 267-273.

<sup>3</sup>Lima, R. B.; Paganin, V.; Vielstich, W., *Electrochimica Acta*, **2003**, *49*, 85-91.