



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

# RELATÓRIO 3

## OXIDAÇÃO DE ETANOL COM ELETRODO DE PT/C ER PD/C

Vinícius dos Passos de Souza · 23202330859

CTQ-012 – Eletroquímica e Eletroanalítica  
Docente · Mauro Coelho dos Santos

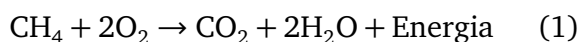
Santo André  
2 de abril de 2025

## Resumo

A busca por alternativas aos combustíveis fósseis impulsiona o estudo de células a combustível, onde a oxidação de álcoois é uma abordagem promissora para geração de energia. Neste relatório, exploramos métodos para comparar a atividade catalítica de diferentes materiais, aplicando-os a eletrodos de Pt/C e Pd/C. Os resultados obtidos confirmam tendências esperadas, demonstrando a eficácia das metodologias utilizadas. A análise comparativa contribui para a compreensão da eficiência dos catalisadores estudados.

## 1 Introdução

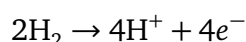
O crescimento populacional e os avanços tecnológicos impulsionaram uma demanda crescente por energia. Tradicionalmente, essa necessidade tem sido suprida pelo uso de combustíveis fósseis, cuja conversão em energia ocorre via processos de combustão. Um exemplo clássico é a queima do metano ( $\text{CH}_4$ ), que segue a equação:



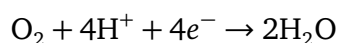
Embora esse processo seja eficiente na geração de energia, ele também resulta na emissão de  $\text{CO}_2$ , um dos principais contribuintes para o aquecimento global. Diante disso, alternativas mais sustentáveis foram investigadas, incluindo as células a combustível.

As células a combustível convertem energia química diretamente em eletricidade, eliminando a necessidade de combustão. O conceito surgiu no século XIX, quando William Grove [1] descobriu a eletrólise da água. O princípio básico dessas células envolve a recombinação de hidrogênio e oxigênio para formar água, liberando energia que pode ser convertida em eletricidade. O processo pode ser descrito pelas seguintes reações:

- **Oxidação:**



- **Redução:**



A Figura 1 ilustra o funcionamento de uma célula a combustível a hidrogênio.

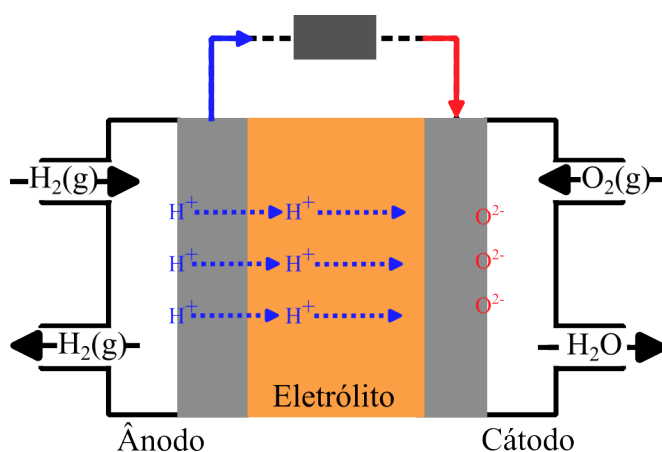


Figura 1: Ilustração do funcionamento de uma célula a combustível a hidrogênio. Autoria própria.

Apesar de promissoras, as células a combustível baseadas em hidrogênio enfrentam desafios, como a necessidade de armazenamento em baixas temperaturas e altas pressões. Além disso, grande parte do hidrogênio utilizado é obtida de fontes fósseis, retirando toda a sustentabilidade que era proposta.

Nesse contexto, os álcoois, como o etanol, surgem como alternativas viáveis, uma vez que possuem maior facilidade de armazenamento e menor risco de transporte. Nestas reações iremos partir da ideia usada para água, no entanto, teremos como reação global de oxidação do etanol em meio alcalino:



No qual podemos ver que é gerado como subproduto  $\text{CO}_2$ , no entanto é feito sem a necessidade de queima. Assim, ainda se fazendo mais ambientalmente amigável que o uso de combustíveis fósseis.

Embora esse processo ofereça vantagens, sua eficiência é limitada devido à formação de subprodutos intermediários, como acetato, em conjunto com a necessidade de eletrodos catalíticos eficientes de menor custo, uma vez que geralmente os eletrodos são feitos de metais nobres como Pt e Pd. Portanto, pesquisas continuam na busca por catalisadores alternativos e pelo entendimento aprofundado das reações envolvidas [2].

## 1.1 Padrão esperado em voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada para investigar processos de oxidação eletroquímica. A Figura 2 ilustra um perfil típico esperado para a oxidação de etanol em meio alcalino.

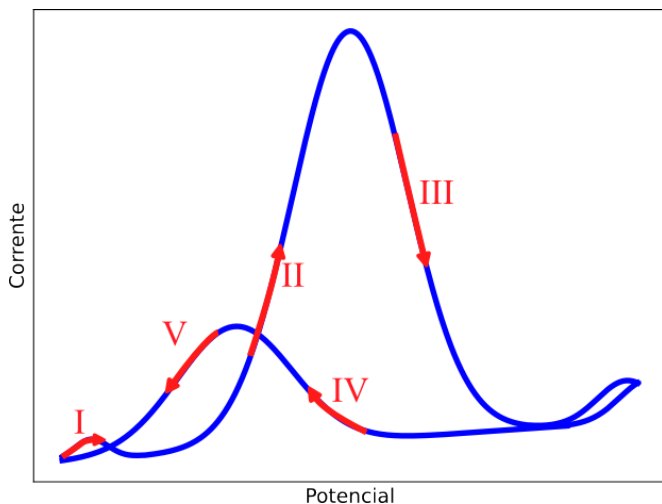


Figura 2: Perfil esperado para voltametria cíclica de etanol em meio alcalino. Baseado em perfis da literatura [2, 3].

Os principais processos observados na voltametria são:

- I) **Dessorização de  $\text{H}_2$  e adsorção de moléculas:** Liberação do hidrogênio presente no

eletrodo.

- II) **Oxidação de moléculas no meio:** Processo desejado, no qual o etanol é oxidado gerando corrente.
- III) **Formação de óxidos na superfície:** Alguns produtos da oxidação podem se ligar ao eletrodo, reduzindo os sítios ativos.
- IV) **Oxidação de espécies intermediárias:** Na varredura reversa, observa-se a oxidação de produtos intermediários.
- V) **"Reenvenenamento" da superfície:** Diminuição da taxa de oxidação devido ao acúmulo de produtos na superfície do eletrodo.

No entanto, a reação em si que está ocorrendo não pode ser determinada exclusivamente por meio da medição de voltametria cíclica. Em geral, para identificar os processos envolvidos, são realizadas voltametrias em janelas de potencial específicas, das quais pequenas amostras da solução são retiradas, armazenadas e posteriormente analisadas por espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infra Red*). Apesar dessa limitação, as voltametrias cíclicas ainda fornecem informações muito úteis, como uma ideia da atividade catalítica do sistema.

## 1.2 Comparação entre dados experimentais

Para avaliar a eficiência de novos materiais catalíticos, são analisados dois parâmetros na voltametria cíclica:

1. Potencial do pico de oxidação  $E_{\text{pico}}$ .
2. Potencial de início de oxidação  $E_0$ .

Para determinar o  $E_{\text{pico}}$ , basta identificar o potencial correspondente ao valor máximo de corrente na região de oxidação. Já a medição do  $E_0$  pode variar, pois a definição do ponto exato em que a oxidação se inicia depende da interpretação do gráfico. Para obter uma estimativa mais precisa, é comum utilizar um método baseado em

extrapolação: ajusta-se uma reta à região de crescimento da corrente no voltamograma e estende-se essa reta até que ela intercepte a base das correntes. Em geral, o valor base das correntes é extrapolado a partir dos primeiros pontos da curva para garantir uma definição mais precisa do ponto em que a reta de subida intercepta a corrente. O potencial correspondente a essa interseção é então considerado como  $E_0$ .

Também são realizadas análises da corrente de pico de oxidação, pois esta fornece informações sobre a velocidade da reação, no qual quanto maior seu valor maior a velocidade. A qual se torna mais geral quando a corrente é representada em termos de densidade de corrente, normalizada pela área eletroativa ou pela massa do material depositado. No entanto, essa medida isolada não é suficiente para avaliar a eficiência da atividade catalítica, razão pela qual não é amplamente utilizada para comparar diferentes materiais. Em contrapartida, o potencial de início de reação ( $E_0$ ) é um parâmetro mais relevante, pois um material com menor  $E_0$  requer menos energia para iniciar a oxidação, tornando-se uma opção mais promissora para aplicações eletroquímicas.

No entanto, para medições de cronoamperimetria, a densidade de corrente final pode ser utilizada como uma medida da atividade catalítica, uma vez que valores mais elevados indicam maior atividade [4]. Além disso, a durabilidade do material pode ser avaliada comparando-se as correntes inicial e final, onde menores variações indicam maior estabilidade e resistência ao envenenamento.

## 2 Metodologia

Neste relatório, analisamos a oxidação do etanol em eletrodos de Pt/C e Pd/C por meio de medidas de voltametria cíclica. Para isso, utilizamos um sistema eletroquímico composto pelos seguintes elementos:

- **Eletrodo de trabalho:** Eletrodo de carbono vítreo.

- **Contra-eletrodo:** Eletrodo de platina (Pt).
- **Eletrodo de referência:** Eletrodo de Ag/AgCl.
- **Eletrólito:** Solução 1 mol/L de KOH na qual foi adicionada solução 2 mol/L de etanol.
- **Recipiente:** Célula eletroquímica de vidro com três compartimentos, garantindo separação adequada dos eletrodos e minimizando contaminação.

Com esses componentes, formamos uma célula de três eletrodos, representada na Figura 3. A disposição dos eletrodos é fundamental para garantir medições precisas, especialmente a posição do eletrodo de referência, que deve estar equidistante do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo. Essa configuração reduz erros de medição associados à resistência da solução. Além disso, uma distância adequada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo minimiza efeitos de acoplamento capacitivo, que poderiam comprometer a precisão das medições eletroquímicas [5].

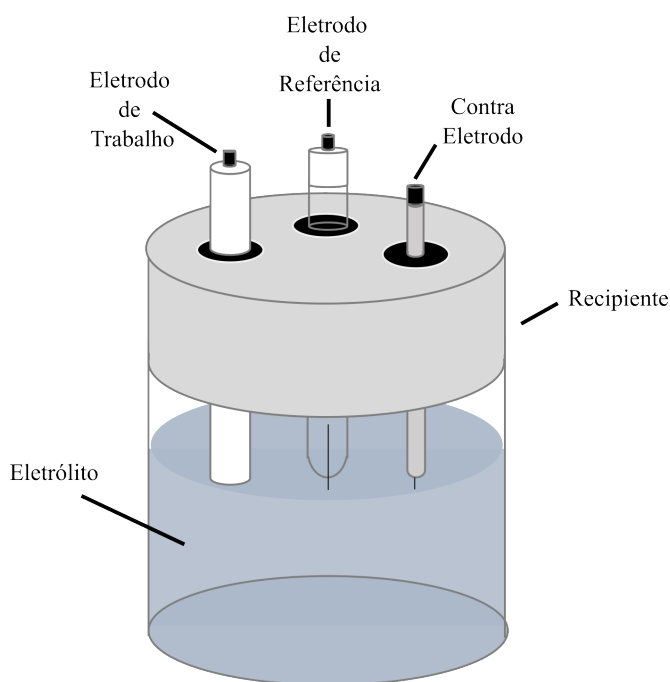


Figura 3: Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. Autoria própria.

Para realizar as medições, utilizamos os seguintes equipamentos:

- **Potenciostato Autolab PGSTAT302N:** Instrumento responsável por aplicar o potencial e medir a corrente do sistema.
- **Computador:** Conectado ao potenciostato para aquisição e análise dos dados utilizando o software Nova.
- **Tanque com gás inerte:** Utilizado para purgar o eletrólito, reduzindo a concentração de  $H_2$  na solução. Isso minimiza interferências que poderiam gerar sinais de fundo nas medições.

Com a célula montada e os equipamentos preparados, seguimos as etapas para realizar as voltametrias cíclicas:

1. Purgação do eletrólito com gás inerte.
2. Limpeza do eletrodo de trabalho, realizando algumas voltametrias em alta velocidade de varredura em solução sem etanol.
3. Realização das medições experimentais.

A voltametria cíclica é uma técnica essencial na eletroquímica. Antes da medição, é fundamental definir a janela de potencial e a velocidade de varredura adequadas. Para isso, consultamos a literatura, visto que esses parâmetros variam conforme o eletrodo de referência utilizado [5].

No nosso caso, para estudar a oxidação do etanol em KOH nos eletrodos de Pt/C e Pd/C, buscamos na literatura um intervalo de potencial apropriado ou realizamos testes experimentais para determiná-lo. Durante as medições, identificamos que a faixa de -1 V a 0.4 V permitia observar todos os processos discutidos na Seção 1.1.

Todos os dados experimentais e análises estão disponíveis no GitHub.

### 3 Resultados e Discussão

Com as ideias fundamentais e o procedimento experimental estabelecidos, foram realizadas voltametrias cíclicas para o eletrodo de Pt/C, resultando nos dados apresentados na Figura 4 (A). O comportamento obtido está de acordo com o esperado e pode ser comparado com a referência da Figura 2, evidenciando os principais processos envolvidos, incluindo o pico de oxidação primário e o subsequente pico de oxidação dos intermediários.

Dado esse comportamento alinhado às expectativas, prosseguimos com as medições conforme discutido na Seção 1.2. A Figura 4 (B) ilustra o potencial correspondente à corrente máxima de oxidação,  $E_{\text{pico}}^{\text{Pt}}$ , bem como o potencial de início da oxidação,  $E_0$ . Este último foi determinado traçando uma reta tangente ao início da oxidação e identificando seu ponto de interseção com a curva de corrente. Os valores obtidos são:

$$\begin{aligned} E_{\text{pico}}^{\text{Pt}} &= -0.13 \text{ V}, \\ E_0^{\text{Pt}} &= -0.62 \text{ V}. \end{aligned}$$

Estes resultados estão dentro do esperado, com o potencial de início de oxidação próximo de -0.6 V, conforme reportado na literatura [6], em KOH para eletrodo de Ag/AgCl. No entanto, observa-se no perfil voltamétrico a presença de pequenos picos logo no início da varredura de retorno ao potencial inicial. Esses picos podem estar relacionados à possível contaminação da solução, levando à ocorrência de reações parasitas com as espécies presentes nesses potenciais.

A partir dos resultados, também poderíamos discutir a corrente. No entanto, uma comparação mais precisa com a literatura exigiria o conhecimento da massa de Pt depositada ou a realização de uma voltametria em meio contendo apenas KOH, permitindo o cálculo da área eletroativa. Para efeito de completude, a corrente de pico foi calculada como

$$i_{\text{pico}}^{\text{Pt}} = 5.1 \text{ mA},$$

Contudo, devido à falta de informações sobre o preparo do eletrodo, não é possível fazer uma análise conclusiva.

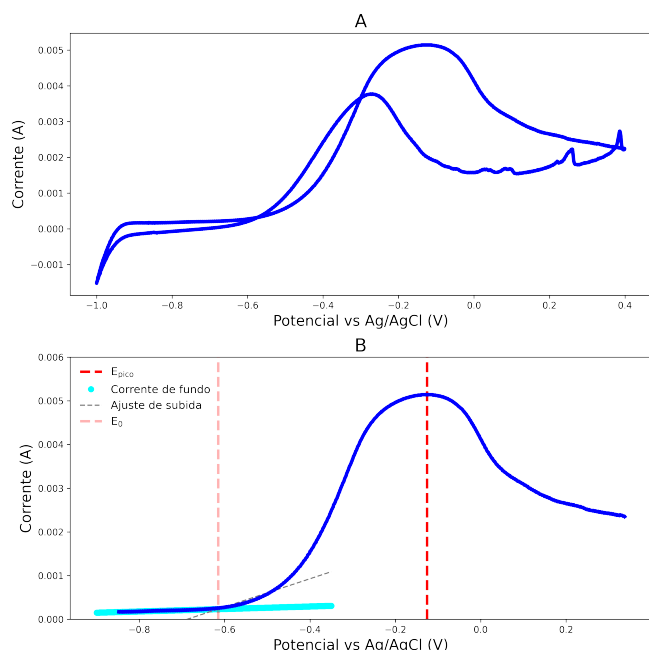


Figura 4: (A) Voltametria cíclica para um eletrodo de Pt/C a 20 mV/s em KOH com etanol. Dados de autoria própria, disponíveis no GitHub.

Com essas medições, estabelecemos uma base sólida para comparar a atividade de oxidação entre diferentes materiais. Para exemplificar essa abordagem, realizamos o mesmo experimento com outro eletrodo e comparamos os resultados obtidos.

Seguindo o mesmo procedimento, foram realizadas medições para o eletrodo de Pd/C, cujos dados estão apresentados na Figura 5 (A). O comportamento observado é semelhante ao de Pt/C, e os valores obtidos encontram-se dentro da faixa esperada conforme a literatura [7]:

$$E_{pico}^{Pd} = -0.10 \text{ V},$$

$$E_0^{Pd} = -0.71 \text{ V}.$$

Assim como para o eletrodo de Pt/C, também calculamos a corrente de pico, obtendo

$$i_{pico}^{Pd} = 5.6 \text{ mA}.$$

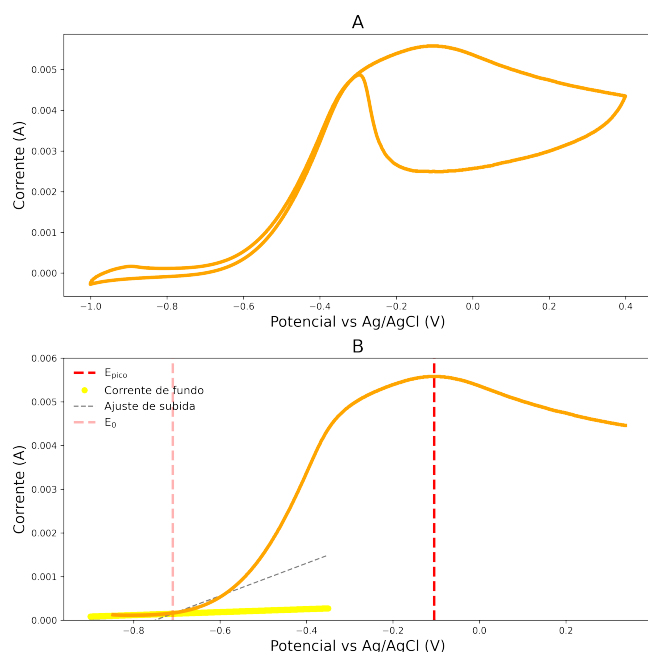


Figura 5: (A) Voltametria cíclica para um eletrodo de Pd/C a 20 mV/s em KOH com etanol. Dados de autoria própria, disponíveis no GitHub.

Ao comparar os potenciais  $E_{pico}$ , observamos que o eletrodo de Pd/C apresenta um valor ligeiramente menor, indicando que a energia necessária para atingir o máximo da reação é reduzida em relação ao Pt/C. Além disso, o potencial de início da oxidação ( $E_0$ ) também é menor, sugerindo que Pd/C pode ser um material mais eficiente para a oxidação do etanol. No entanto, a diferença entre os potenciais é relativamente pequena, tornando ambos os materiais altamente promissores para essa aplicação.

Conforme discutido na Seção 1.2, outra abordagem para a comparação seria a análise dos valores de corrente de pico. No entanto, como não temos as voltametrias dos eletrodos em meio sem etanol, nem da massa de metal depositada em cada eletrodo, não é possível calcular a densidade de corrente. Isso compromete uma comparação precisa, pois a quantidade de metal pode variar entre os eletrodos. Ainda assim, observa-se uma grande similaridade nos valores de corrente de pico, o que pode indicar que ambos os eletrodos foram preparados com quantidades semelhantes

de metal. Por outro lado, um dos eletrodos pode conter uma massa significativamente maior, de modo que, mesmo apresentando uma menor velocidade de reação, resultaria em correntes similares. Contudo, como este experimento foi baseado em voltametria cíclica, a análise dos potenciais já é suficiente para a comparação, fazendo com que a discussão da corrente não traga tanta informação.

## Referências

- [1] William Robert Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine*, 14:127–130, 1839.
- [2] Ye Wang, Shouzhong Zou, and Wen-Bin Cai. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on pt- and pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts*, 5(3):1507–1534, 2015.
- [3] Lays S.R. Silva, Iasmim G. Melo, Cristiano T. Meneses, Franz E. Lopez-Suarez, Katlin I.B. Eguiluz, and Giancarlo R. Salazar-Banda. Effect of temperature on the ethanol electrooxidation at ptnirich@ptrichni/c catalyst in acidic and alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 857:113754, 2020.
- [4] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applica-*

## 4 Conclusão

Neste relatório apresentamos a ideia base de como analisar dados de oxidação de elementos, como por exemplo etanol, dados de diferentes materiais depositados em eletrodos. Em especial, nas medidas experimentais feitas pudemos ver que o Pd/C tem menor potencial de início e de oxidação que a Pt/C. Sendo assim, é um material mais desejado para aplicação na oxidação do etanol em meio alcalino.

tions. John Wiley and Sons, New York, USA, 2nd edition, 2001.

- [5] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2):197–206, 2018.
- [6] E.M. Belgsir Christophe Coutanceau Jean-Michel Léger C. Lamy, S. Rousseau. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. *Elsevier ScienceDirect Journals*, 49(22-23):3901, 2004.
- [7] M.D. Obradović, Z.M. Stančić, U.Č. Lačnjevac, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, V.R. Radmilović, and S.Lj. Gojković. Electrochemical oxidation of ethanol on palladium-nickel nanocatalyst in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189:110–118, 2016.