



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JOÃO PAULO TENÓRIO DA SILVA SANTOS**

**USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A  
OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE Pt/Ti PARA  
ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

Salvador

2017

**JOÃO PAULO TENÓRIO DA SILVA SANTOS**

**USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A  
OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE Pt/Ti PARA  
ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria Cristina Fernandes

Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Salvador

2017

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Universitário de Bibliotecas da UFBA para ser confeccionada pelo autor

Tenório da Silva Santos, João Paulo  
USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A OBTENÇÃO DE  
ELETRODEPÓSITOS DE Pt/Ti PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL / João  
Paulo Tenório da Silva Santos. -- Salvador, 2017.  
92 f. : il

Orientadora: Valeria Cristina Fernandes.  
Coorientadora: Vinicius Del Colle.  
Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade Federal da  
Bahia, Química, 2017.


1. Eletrodeposição de platina. 2. substratos de titânio. 3.  
eletro-oxidação de etanol. 4. planejamento fatorial. 5.  
metodologia de superfície de resposta. I. Fernandes, Valeria  
Cristina. II. Del Colle, Vinicius. III. Título.


TERMO DE APROVAÇÃO

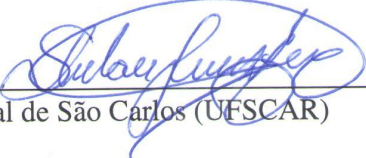
JOÃO PAULO TENÓRIO DA SILVA SANTOS

“USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE Pt/Ti PARA ELETROOXIDAÇÃO DE ETANOL”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Valéria Cristina Fernandes   
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos   
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)  
Universidade Federal da Paraíba

Salvador, 31 de julho de 2017.

**As minhas avós Ildeia e Iolanda, aos meus pais,  
Magda e Lindomar, meus irmãos, João Victor e  
João Pedro.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Profa. Valéria Cristina Fernandes pela orientação e contribuição no amadurecimento profissional e pessoal.

A Profa. Adriane Viana do Rosário por toda a disponibilidade profissional e pessoal ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Sérgio Ferreira por ter me apresentado a Quimiometria, valiosa ferramenta que foi utilizada neste trabalho e, enquanto coordenador do Programa de Pós-Graduação, pela disposição em ajudar quando foi necessário.

A Profa. Lúcia Helena Mascaro Sales e ao Prof. Ernesto Chaves Pereira da UFSCar por cederem o espaço de seus laboratórios no LIEC.

Ao Prof. Sherlan Lemos da UFPB pela parceria e importantes contribuições quimiométricas.

A Luciana e Michel pelos serviços prestados na secretaria da Pós.

Ao Murilo Gromboni pelas análises e discussões sobre DRX.

A todas e todos os amigos e amigas do GBMat, Luiza, Gabi, Camile, Gala, Wilson, Gibaut, Rodrigo, Maurício, Henrique, Jéssica, Pedro e Profa. Luciana.

Ao Dinho por todo apoio e compreensão ao longo desses dois anos.

As minhas avós Ildeia e Iolanda, meus pais, irmãos e demais familiares que de alguma forma me impulsionaram para chegar até aqui.

Aos amigos e amigas que de longe estiveram me apoiando de alguma forma.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao GBMat pelo espaço concedido.

Ao Centro de Pesquisas Gonçalo Muniz – FIOCRUZ.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LAMUME (Instituto de Física – UFBA).

A todos e todas que de alguma forma me incentivaram.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação gráfica do Princípio de Sabatier.....	16
Figura 1.2 – <i>Plot</i> do tipo vulcano correlacionando os diferentes valores de densidade de corrente para a ligação metal-hidrogênio.....	17
Figura 1.3 – Prospecção feita a partir da pesquisa das palavras-chave: <i>factorial design and electrode material</i> .....	22
Figura 3.1 – Célula Eletroquímica utilizada em todos os experimentos eletroquímicos constituída de 3 eletrodos e entrada para gás. ET=eletrodo de trabalho, CE=contra eletrodo, ER=eletrodo de referência e EG=entrada para gás.....	28
Figura 4.1 – Caracterização eletroquímica do eletrodo de Ti antes (em vermelho) e após o processo de eletrodeposição de Pt (20 ciclos de deposição, em preto). <i>Inset</i> – eletrodo de Ti puro de em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	31
Figura 4.2 – Caracterização eletroquímica dos eletrodepósitos obtidos em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Varredura anódica ( $\rightarrow$ ) e varredura catódica ( $\leftarrow$ ).....	32
Figura 4.3 – Regressão linear dos valores de $A_{EA}$ em relação ao NCD.....	35
Figura 4.4 – Varredura anódica ( $\rightarrow$ ) para o processo de eletrooxidação de etanol. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	36
Figura 4.5 – Caracterização morfológica do substrato de Ti utilizado. Em (a) ampliação de 3.500 vezes e em (b) de 20.000 vezes.....	38
Figura 4.6.1 – Micrografias e espectros de EDS dos diferentes eletrodepósitos obtidos: (a) NCD = 20 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) NCD = 40 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (c) NCD = 60 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (d) NCD = 80 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (e) NCD = 100 ciclos e VD = $100 \text{ mVs}^{-1}$ .....	39
Figura 4.6.2 – Espectros de EDS dos diferentes eletrodepósitos obtidos: (a) NCD = 20 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) NCD = 40 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (c) NCD = 60 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (d) NCD = 80 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (e) NCD = 100 ciclos e VD = $100 \text{ mVs}^{-1}$ .....	40
Figura 4.7 – Caracterização morfológica dos eletrodepósitos obtidos, 20 e 100 ciclos de deposição. Em (a) x 1.000; (b) x 10.000; (c) x 20.000.....	42
Figura 4.8 – Espectro de EDS obtido para o depósito de 20 ciclos.....	43
Figura 4.9 – Espectro de EDS obtido para o depósito de 100 ciclos.....	44

Figura 4.10 – Varreduras anódicas para eletrodepósito de Pt sobre Ti com 20 ciclos de deposição (Preto) e para um eletrodo de Ti puro (Vermelho) em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + EtOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $20 \text{ mV s}^{-1}$ . <i>Inset</i> – eletrodo de Ti puro.....	45
Figura 4.11 – Caracterização dos depósitos obtidos em cada experimento definido no planejamento experimental, em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $100 \text{ mVs}^{-1}$ .....	47
Figura 4.12 – Caracterização dos depósitos obtidos em cada experimento definido no planejamento experimental, em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Replicata.....	48
Figura 4.13 – Varredura anódica para o processo de eletro-oxidação de etanol. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	48
Figura 4.14 – Varredura anódica para o processo de eletrooxidação de etanol. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Replicata.....	49
Figura 4.15 - Grafico de Pareto obtido a partir da matriz do planejamento fatorial.....	51
Figura 4.16 – Representação gráfica dos valores preditos vs. valores observados.	53
Figura 4.17 – Cronoamperogramas obtidos para o processo de Eletrooxidação de EtOH $1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ durante 600 s.....	54
Figura 4.18 – Densidades de corrente obtidas após 600 s de reação em cada potencial.....	55
Figura 4.19 – Caracterizações morfológicas dos eletrodepósitos: NCD = 20 ciclos e VD = 100 e 200 $\text{mV s}^{-1}$ , respectivamente. Em (a) x 20.000; (b) x 50.000; (c) x 100.000.....	56
Figura 4.20 – Caracterizações morfológicas dos eletrodepósitos: NCD = 40 ciclos com VD = 100 e 200 $\text{mV s}^{-1}$ , respectivamente. Em (a) x 20.000; (b) x 50.000; (c) x 100.000.....	57
Figura 4.21 – Difratomogramas referentes aos eletrodepósitos obtidos do planejamento fatorial.....	59
Figura 4.22 – Gráfico da relação entre a densidade de corrente de pico máxima ( $j_{\text{máx}}$ ) e a área superficial (S).....	61
Figura 4.23 – Proporcionalidade entre os planos cristalográficos identificados nos eletrodepósitos e a relação com a densidade de corrente de pico máxima observada.....	63
Figura 4.24 – Superfície de resposta para o planejamento $2^2$ descrito na Tabela 4.6.....	64



Figura 4.25 – Caracterizações eletroquímicas realizadas por VC em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na velocidade de $100 \text{ mV s}^{-1}$ , dos eletrodepósitos obtidos a partir das condições experimentais definidas na metodologia baseada na região de máxima resposta.....	65
Figura 4.26 – Caracterizações eletroquímicas realizadas por VC em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na velocidade de $100 \text{ mV s}^{-1}$ , dos eletrodepósitos obtidos a partir das condições experimentais definidas na metodologia de caminho de máxima resposta. Replicata.....	66
Figura 4.27 – Densidades de corrente para a Eletrooxidação de EtOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $20 \text{ mVs}^{-1}$ .....	67
Figura 4.28 – Densidades de corrente para a Eletrooxidação de EtOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ a $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Replicata.....	67
Figura 4.29 – Cronoamperogramas para a eletrooxidação de EtOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , no potencial de $850 \text{ mV}$ durante $600 \text{ s}$ de reação.....	70
Figura 4.30 – Densidades de corrente após $600 \text{ s}$ de reação para as diferentes condições estabelecidas.....	70
Figura 4.31 – Cronoamperogramas para a eletrooxidação de EtOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em diferentes potenciais durante $600 \text{ s}$ de reação cada.....	71
Figura 4.32 – Densidades de corrente após seiscentos segundos para diferentes valores de potencial.....	72
Figura 4.33 – Caracterizações morfológicas antes e após o processo de eletrooxidação de EtOH para o eletrodepósito com NCD = 40 ciclos e VD = $100 \text{ mV s}^{-1}$ ..	73
Figura 4.34 – Caracterizações morfológicas antes e após o processo de eletrooxidação de EtOH para o eletrodepósito com NCD = 30 ciclos VD $150 \text{ mV s}^{-1}$ .....	74
Figura 4.35 – Caracterizações morfológicas antes e após o processo de eletrooxidação de EtOH para o eletrodepósito com NCD = 10 ciclos e VD = $218 \text{ mV s}^{-1}$ .....	75
Figura 4.36 – Espectro de EDS da amostra NCD: 40 ciclos VD: $100 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) Antes e (b) Após o processo de eletrooxidação.....	76
Figura 4.37 – Espectro de EDS da amostra NCD: 30 ciclos VD: $150 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) Antes e (b) Após o processo de eletrooxidação.....	77
Figura 4.38 – Espectro de EDS da amostra NCD: 10 ciclos VD: $218 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) Antes e (b) Após o processo de eletrooxidação.....	78

Figura 4.39 – Gráfico de Pareto da análise do planejamento composto central $2^2 +$ estrela.....	82
Figura 4.40 – Gráfico da variação da resposta densidade em função dos efeitos principais para o planejamento composto central $2^2 +$ estrela.....	83
Figura 4.41 – Gráfico da variação da resposta densidade em função do efeito de interação entre a velocidade de varredura e o número de ciclos (NCD) para o planejamento composto central $2^2 +$ estrela.....	84
Figura 4.42 – Superfície de resposta para o planejamento composto central $2^2 +$ estrela.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Descritiva das condições experimentais univariadas para a obtenção dos eletrodepósitos de Pt sobre os eletrodos de Ti.....	29
Tabela 4.1 – Valores de carga de dessorção ( $Q_H$ ) e áreas eletroquimicamente ativas ( $A_{EA}$ ) calculada para os diferentes eletrodepósitos Pt/Ti obtidos.....	35
Tabela 4.2 – Valores de carga de dessorção ( $Q_H$ ) e áreas eletroquimicamente ativas ( $A_{EA}$ ) calculada para os diferentes eletrodepósitos Pt/Ti obtidos. ....	37
Tabela 4.3 – Porcentagem em massa dos elementos identificados nas análises de EDS dos eletrodepósitos apresentados na Figura 4.5.....	41
Tabela 4.4 – Definição dos fatores e seus respectivos níveis de máximo e mínimo.	46
Tabela 4.5 – Planejamento fatorial completo utilizado.....	47
Tabela 4.6 – Planejamento fatorial $2^2$ utilizado e as suas respectivas respostas.....	50
Tabela 4.7 – Análise da Variância (ANOVA) demonstrando os fatores significativos para o processo.....	52
Tabela 4.8 – % em massa dos elementos detectados nas análises de EDS das eletrodepósitos apresentadas na Figura 4.18.....	58
Tabela 4.9 – Valores de densidade de corrente de pico máxima ( $j_{m\acute{a}x}$ ), valores de tamanho médio de cristalito, área superficial, e relação entre os planos cristalográficos.....	60
Tabela 4.10 – Definição dos experimentos empregados no estudo do caminho de máxima inclinação.....	64
Tabela 4.11 – Resultados dos experimentos executados no caminho de máxima inclinação.....	68
Tabela 4.12 – Eletrodepósitos utilizados nos experimentos de Cronoamperometria.....	69
Tabela 4.13 – Porcentagens (%) em massa de Pt e Ti nos eletrodepósitos.....	79
Tabela 4.14 – Valores de $A_{EA}$ antes e depois do processo de eletrooxidação de EtOH.....	79
Tabela 4.15 – Resultados dos experimentos executados no planejamento composto central $2^2$ + estrela.....	81
Tabela 4.16 – ANOVA para a resposta densidade obtida da execução do planejamento composto central $2^2$ + estrela.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

VC – Voltametria Cíclica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

DRXIR – Difração de Raios-X com Incidência Rasante

NCD – Número de Ciclos de Deposição

VD – Velocidade de Deposição

$A_{EA}$  – Área Eletroquimicamente Ativa

$j$  – Densidade de Corrente

$j_{max}$  – Densidade de Corrente de pico Máxima

ANOVA – Análise da Variância

S – Áreas Superficiais das Eletrodepósitos

SQ – Soma Quadrática

TC – Tamanho Médio de Cristalito

$\lambda$  – Comprimento de Onda

D – Tamanho do Cristalito

$K$  – Constante Usada para Nanopartículas Esféricas

$\beta$  – Largura a meia altura de pico

## RESUMO

Este trabalho descreve o uso de ferramentas quimiométricas aplicadas ao estudo da obtenção de eletrodepósitos de platina sobre substratos de titânio. Os eletrodos de Pt/Ti foram obtidos pela técnica de voltametria cíclica e utilizados para a eletro-oxidação de etanol em meio ácido utilizando voltametria cíclica e cronoamperometria. Os eletrodepósitos de Pt foram caracterizados com o auxílio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de raios-X com incidência rasante (DRXIR). O processo de eletrodeposição foi inicialmente investigado em função do número de ciclos de deposição (NCD), e foi identificado que eletrodepósitos com menores números de ciclos de deposição apresentaram maiores valores de densidade de corrente de pico máxima ( $j_{max}$ ) para o processo de eletro-oxidação de etanol. As ferramentas quimiométricas (Planejamento Fatorial do tipo  $2^2$  e Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)) foram utilizadas para investigar a influência do número de ciclos de deposição e da velocidade de varredura de deposição (VD) na obtenção dos eletrodepósitos. O planejamento fatorial indicou que, os maiores  $j_{max}$  são alcançados com NCD = 20 ciclos e VD = 200 mV s<sup>-1</sup>. Esse efeito é devido à irregularidade da superfície do substrato que causa o crescimento desigual dos planos cristalográficos (200) e (220), os mais eletrocataliticamente ativos, em relação ao de maior intensidade, no caso o (111) e menos ativo. Os resultados da MSR indicaram que eletrodepósitos obtidos com números de ciclos menores que 15 são aqueles em que são alcançados os maiores valores de  $j_{max}$ , entretanto, são pouco reprodutíveis. Sendo assim, a melhor condição experimental pode ser obtida com NCD = 20 ciclos e VD de 200 mV s<sup>-1</sup>. Os eletrodos de Pt/Ti obtidos na melhor condição apresentam boa reprodutibilidade e boa atividade catalítica para o processo de eletro-oxidação de EtOH.

Palavras-chave: Eletrodeposição de platina, substratos de titânio, eletro-oxidação de etanol, planejamento fatorial, metodologia de superfície de resposta.

## ABSTRACT

This work describes the use of chemometric tools applied to the study of platinum electrodeposits on titanium substrates. Pt/Ti electrodes were obtained by cyclic voltammetry and used for the electro-oxidation of ethanol in acid medium using cyclic voltammetry and chronoamperometry. Pt electrodeposits were characterized by the use of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and grazing-incidence X-ray diffraction (GIXRD). The electrodeposition process was initially investigated as a function of the number of deposition cycles (NDC), and it was identified that electrodeposits with lower numbers of deposition cycles presented higher values of maximum peak current density ( $j_{\max}$ ) for the ethanol electro-oxidation. The chemometric tools (Factorial Design Type  $2^2$  and Response Surface Methodology) were used to investigate the influence of number of deposition cycles and deposition rate (DR) on electrodeposition. The factorial design indicated that the largest  $j_{\max}$  were reached with NDC = 20 cycles and DR = 200 mV s<sup>-1</sup>. This effect is due to the surface irregularity of the substrate, which causes uneven growth of the crystallographic planes (200) and (220), the most electrocatalytically active, in relation to the higher intensity plane (111), however less active. The results of the RSM indicated that electrodeposits obtained with numbers of cycles lower than 15 are those in which the highest values of  $j_{\max}$  were reached but are not very reproducible. Thus, the best experimental condition can be obtained with NDC = 20 cycles and DR = 200 mV s<sup>-1</sup>. The Pt/Ti electrodes thus obtained have shown good reproducibility and the best catalytic activity for the ethanol electro-oxidation process.

Key-words: Platinum electrodeposition, Titanium substrates, Ethanol Electrooxidation, Factorial Design, Response Surface Methodology.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 Quimiometria.....	17
1.2 Eletrodeposição de metais.....	23
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
2.1 Geral.....	26
2.2 Específicos.....	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1 Soluções e Reagentes.....	27
3.2 Célula Eletroquímica e Eletrodos.....	27
3.3 Procedimentos experimentais.....	28
3.3.1 Tratamento dos substratos de Ti para o processo de eletrodeposição de Pt.....	28
3.3.2 Eletrodeposição de Pt sobre os substratos de Ti.....	29
3.3.3 Caracterizações eletroquímicas dos diferentes eletrodepósitos obtidos.....	30
3.3.4 Caracterizações Morfológicas e Microestruturais.....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
4.1 Caracterização eletroquímica dos diferentes eletrodos de Pt/Ti obtidos por voltametria cíclica (estudo preliminar).....	31
4.1.1 Cálculo da área eletroquimicamente ativa ( $A_{EA}$ ).....	34
4.2 Eletro-oxidação de Etanol.....	36
4.3 Caracterizações Morfológicas por MEV e EDS dos diferentes eletrodos Pt/Ti obtidos (estudo preliminar).....	37
4.4 Planejamento fatorial aplicado na obtenção de eletrodos de Pt/Ti.....	45
4.4.1 Definição dos experimentos utilizando planejamento fatorial.....	45
4.4.2 Caracterização Eletroquímica por Cronoamperometria (melhor condição de depósito observada após o planejamento).....	53
4.4.3 Caracterizações Morfológicas dos Eletrodepósitos obtidos do Planejamento Fatorial.....	55
4.4.4 Caracterização por Difração de Raios-X com incidência rasante dos eletrodepósitos obtidos do planejamento fatorial.....	58
4.5 Caracterização Eletroquímica por Cronoamperometria.....	69
4.6 Planejamento composto central ( $2^2$ + estrela).....	80
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo da reação de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas (PMOs), principalmente etanol e metanol, é um tema de grande relevância e interesse na área de eletrocatalise. A importância está relacionada com a possibilidade do uso dessas moléculas como combustível em dispositivos eletroquímicos de conversão de energia, ou seja, em dispositivos que possuem a capacidade de transformar energia química, a partir da eletro-oxidação dessas moléculas, em energia elétrica. Neste contexto, as células a combustível do tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) são, sem dúvida, os dispositivos mais promissores e surgem no intuito de atender ao apelo da sociedade por tecnologias que estejam intimamente ligadas à preservação ambiental, ao desenvolvimento de veículos híbridos ou elétricos e à geração de energia distribuída [1].

Apesar da sua simplicidade, as PEMFCs são os dispositivos que possuem a maior capacidade de geração de energia. Basicamente, esse tipo de célula é constituído por um cátodo, um ânodo e uma membrana trocadora de íons [2]. O princípio de operação de uma PEMFC consiste na oxidação do gás hidrogênio a íons  $H^+$ , que são transportados através de uma membrana (eletrólito polimérico) até o cátodo. No cátodo, ocorrerá a redução do gás oxigênio e haverá a recombinação com os íons  $H^+$  transportados via eletrólito. Como produto dessa reação de oxirredução ocorrerá a formação de água, liberação de calor e trabalho elétrico poderá ser gerado pelos elétrons que percorrem o circuito externo da célula

O combustível mais eficiente para este tipo de célula é ainda o hidrogênio ( $H_2$ ). O gás hidrogênio é um vetor energético, ou seja, não está disponível na natureza devendo ser extraído de uma fonte primária. Este processo de extração eleva o custo de produção e, conseqüentemente, os valores finais alcançados não são competitivos para o uso deste vetor em larga escala. Além disso, é altamente inflamável, de difícil transporte, distribuição e armazenamento [1, 3, 4]. Por estas razões, tem-se buscado combustíveis alternativos ao hidrogênio. Dentre esses combustíveis estão os álcoois, principalmente, o metanol e o etanol. A utilização do etanol como combustível neste tipo de dispositivo é de merecido destaque, pois sua eletro-oxidação apresenta uma alta densidade energética, aproximadamente de



8 kW h kg<sup>-1</sup>, que pode ser comparada a densidade de hidrocarbonetos (10 kW h kg<sup>-1</sup>) e da gasolina (11 kW h kg<sup>-1</sup>). Além disso, é um combustível estratégico, pois pode ser bioproduzido a partir de agricultura sustentável, já é utilizado como combustível automotivo e o Brasil um grande produtor mundial [5]. Ademais, o Brasil detém toda a tecnologia de produção, armazenamento e transporte desse tipo de combustível. Quando a célula é alimentada diretamente com etanol recebe o nome de Célula a Combustível de Álcool Direto (DAFC, sigla em inglês) [6].

Para o melhor aproveitamento desse tipo de dispositivo, faz-se necessário o aprimoramento e/ou otimização de cada componente presente nesse tipo de tecnologia, principalmente no que se refere à camada catalítica que tem como função promover a efetiva reação eletroquímica. Em outras palavras, para que ocorra a eletro-oxidação do combustível que alimenta o dispositivo, se faz necessária a presença de um catalisador eficiente e capaz de produzir altos valores de densidades de corrente. Neste contexto, a Pt é um dos materiais eletrocatalíticos mais estudados. Esse metal possui propriedades eletrocatalíticas de destaque, além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos.

Seguindo o princípio de Sabatier é possível verificar que a Pt é o melhor metal para a adsorção de hidrogênio, ou seja, é o metal que mais se aproxima ao ponto de ótimo de Sabatier. O princípio de Sabatier propõe que para se ter um bom catalisador é necessário que a energia de ligação entre o metal e pelo menos um dos reagentes seja de intensidade intermediária, ou seja, nem fraca o bastante para não adsorver os reagentes e não provocar a ativação dos mesmos e nem tão forte a ponto de os produtos não serem dessorvidos de sua superfície [7]. O princípio de Sabatier pode ser representado graficamente pela taxa de reação em função, por exemplo, da energia de ligação do reagente pelo material catalítico. Tais gráficos passam por um ponto de máximo parecendo, aproximadamente, com um triângulo ou uma parábola invertida, e são chamados de curvas de “vulcão” devido a sua forma. A Figura 1.1 representa, de forma geral, esse princípio.

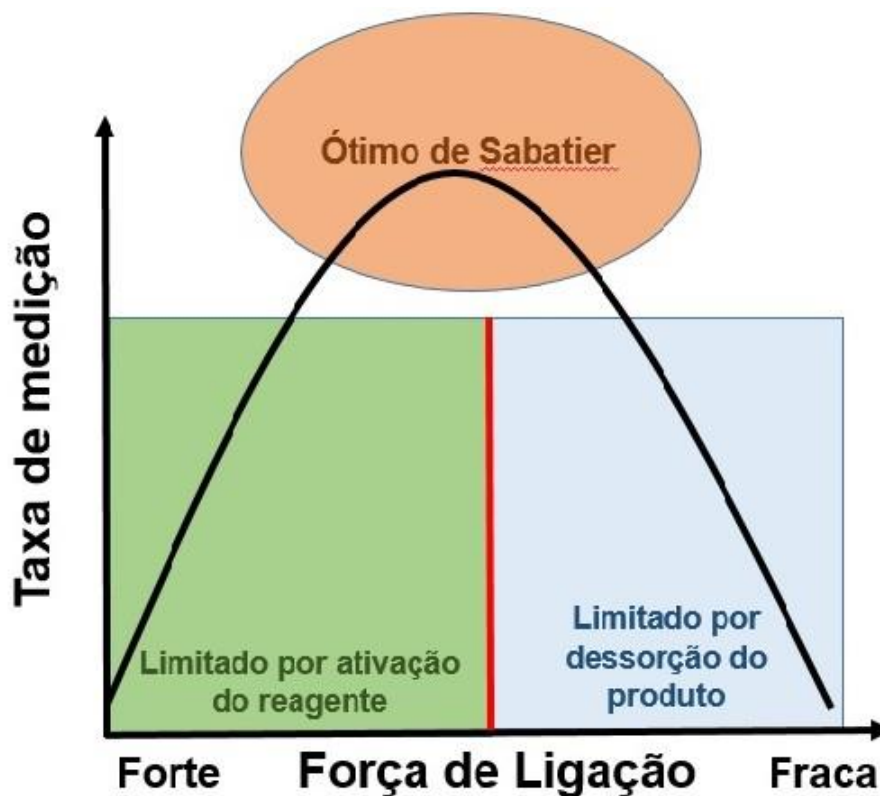


Figura 1.1 – Representação gráfica do Princípio de Sabatier. Adaptado da Referência [7].

O excelente desempenho da Pt na reação de oxidação eletrocatalítica de hidrogênio e na redução catódica de evolução de hidrogênio é correlacionado com a atividade eletrocatalítica de outros metais e a força da entalpia de adsorção de hidrogênio sobre esses metais está representada na curva de “vulcão” da Figura 1.2. Cabe ressaltar que a curva representativa para o processo de oxidação de etanol, ou melhor, a adsorção das moléculas de etanol sobre catalisadores formados por Pt e outros metais, não terá o mesmo comportamento representado na Figura 1.2 para a adsorção de moléculas de H<sub>2</sub> [8].

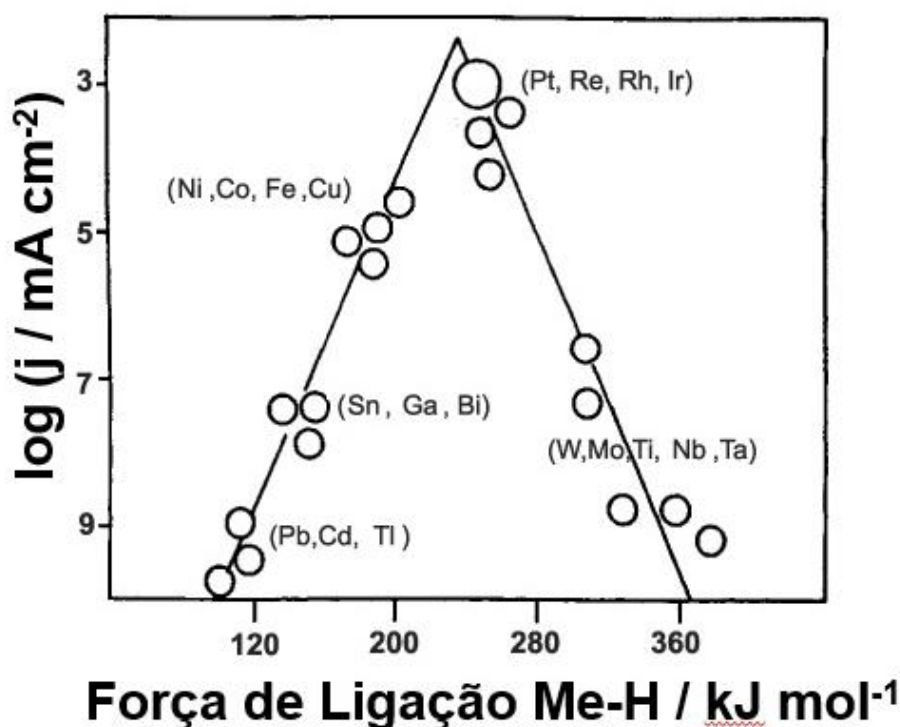


Figura 1.2 – Curva do tipo vulcão correlacionando os diferentes valores de densidade de corrente em função da energia de ligação metal-hidrogênio. Adaptado da Referência [8].

Apesar das propriedades eletrocatalíticas singulares, o uso da Pt em larga escala é dificultado por se tratar de um metal nobre, com reservas limitadas e, conseqüentemente, de custo elevado. Assim, alternativas que diminuam a quantidade de Pt utilizada nos eletrodos se tornou mais um interesse na área de eletrocatalise e, por isso, se faz necessária a busca de ferramentas que possibilitem a diminuição e/ou otimização das quantidades de Pt empregada nos materiais catalíticos sem que haja perdas na eficiência do processo em estudo. Dessa forma, o uso de ferramentas quimiométricas pode ser uma boa opção para o processo de obtenção e/ou otimização de materiais catalíticos de maior eficiência.

### 1.1 Quimiometria

Quimiometria é definida como uma área que fornece ferramentas que utilizam conhecimentos matemáticos, estatísticos e outros conhecimentos da lógica formal para aquisição e análise de dados químicos [9]. É utilizada, principalmente, para otimizar procedimentos e condições experimentais e adquirir a maior quantidade de

informações possíveis do sistema em estudo. A quimiometria pode ser considerada uma interface entre a química e a matemática [10].

O uso de ferramentas quimiométricas apresenta diversas vantagens em relação as formas univariadas de fazer experimentos. A principal vantagem está na possibilidade de avaliar simultaneamente diferentes variáveis utilizando um número reduzido de experimentos. Conseqüentemente, o uso de análises multivariadas diminui o custo experimental e traz informações quanto à interação entre os fatores selecionados, bem como se essa interação é significativa para a resposta escolhida [11].

Uma forma de avaliar a influência de determinadas variáveis sobre um sistema é utilizar a técnica quimiométrica de planejamento fatorial completo de dois níveis. Esse tipo de planejamento é empregado para explorar inicialmente o domínio experimental escolhido, procurar por similaridades, diferenças e tendências. Além disso, tem como vantagem o fato de não precisar de programas estatísticos rigorosos para avaliar os dados obtidos no desenvolvimento dos experimentos [12].

A seguir são apresentados alguns conceitos fundamentais para a aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos:

- **Os fatores:** que são as variáveis escolhidas para avaliar a sua influência na resposta;
- **As respostas:** que são as variáveis que aparecem como resultados do processo que está sendo estudado. Essas respostas podem ou não ser afetadas pelos fatores,
- **Domínio experimental:** que é faixa que se escolhe para avaliar os fatores;
- **Nível:** que é a forma como os valores dos fatores variam (um superior e outro inferior) [12].

São definidos no planejamento os fatores considerados significantes para a resposta experimental. Neste tipo de análise, o número de experimentos é definido pela expressão:  $n=2^k$ , onde **n** é o número de experimentos e **k** é o número de fatores. Para esses fatores é preciso definir o domínio experimental, ou seja, um intervalo de trabalho que deve ser escolhido de forma criteriosa [12].

Para conhecer melhor a relação entre fatores e respostas, o planejamento fatorial pode ser investigado por meio de técnicas quimiométricas mais sofisticadas. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode ser utilizada para análises mais detalhadas do sistema em estudo.

A MSR consiste em um conjunto de técnicas que fazem uso de regressão múltipla. Esse tipo de metodologia é utilizado para determinar pontos críticos dos experimentos (pontos de máximo, mínimo, estacionários ou de sela).

Dentre as técnicas de MSR está a técnica de Planejamento Composto Central, que é uma técnica fruto da combinação do desenho de um planejamento fatorial completo de dois níveis ( $2^k$ ) e, por vezes, um desenho do tipo de estrela ( $2k+1$ ). Por meio dessa combinação será gerado outro desenho ( $2^k+2k+1+C_0$ ), onde  $k$  é o número de fatores em estudo e  $C_0$  é o número de pontos centrais. Essa combinação permite encontrar o modelo quadrático para o sistema em estudo e a estimativa do erro será realizada através dos experimentos em replicata do ponto central [12].

As ferramentas quimiométricas são largamente utilizadas na área de química analítica, tanto que é considerada até como uma subárea desse campo de estudo. É possível encontrar uma vasta bibliografia envolvendo as técnicas quimiométricas para fins analíticos.

Já os estudos que utilizam quimiometria e aquisição de dados via técnicas eletroquímicas são escassos [13]. No entanto, verifica-se um crescente interesse nos últimos anos no uso de técnicas eletroquímicas associadas às ferramentas quimiométricas. Neste contexto, Jalalvand et al, realizaram uma ampla revisão bibliográfica de estudos e desafios relacionados à calibração multivariada em análises eletroquímicas. O estudo enfatizou um inegável avanço quanto à sensibilidade e seletividade quando a aquisição de dados é realizada de forma multivariada. Além disso, mostrou a importância da combinação de técnicas eletroquímicas e ferramentas multivariadas para a determinação mais precisa e quantitativa de analitos [13].

Selva e Paixão utilizaram pela primeira vez um eletrodo de diamante dopado com boro como sensor para a análise de pesticidas da classe dos carbamatos utilizando uma abordagem quimiométrica. A metodologia desenvolvida pelos autores

foi inovadora e permitiu a discriminação e classificação qualitativa de pesticidas no em meio aquoso [14].

Jalalvand e Hector realizaram uma revisão sobre o uso da técnica multivariada da curva de resolução-alternada dos mínimos quadrados (MCR-ALS, do inglês) para aquisição de dados a partir de técnicas eletroanalíticas. Nesse trabalho, os autores descreveram, do ponto de vista eletroanalítico e quimiométrico, como o uso da MCR-ALS possibilitou uma melhora na sensibilidade e seletividade de técnicas eletroanalíticas. Relatou, também, as diferentes aplicações da técnica em eletroquímica como, por exemplo, na minimização da adsorção elétrica, na separação da contribuição da corrente faradaica da corrente total, em estudos de complexação entre outros [15].

Abreu et al avaliaram o uso da técnica de calibração multivariada para a determinação simultânea de etanol e metanol em amostras do combustível álcool etílico hidratado por voltametria cíclica. O método desenvolvido possui uma ampla faixa de trabalho para ambos os álcoois e limite de detecção suficiente para avaliar adulterações com metanol [16].

O uso de ferramentas quimiométricas para a obtenção de sensores eletroquímicos também é muito relatado na literatura. Guilbault et al apresentaram uma revisão bibliográfica com foco no uso de calibração multivariada, classificação, reconhecimento de padrões e processamento de sinais a partir de dados gerados por sensores eletroquímicos e eletroanalíticos. O trabalho relata como as ferramentas quimiométricas ajudam no desenvolvimento de sensores com diversas aplicações [17].

Zhang et al desenvolveram um estudo da resposta eletroquímica de células cancerígenas. O estudo descreve o desenvolvimento de metodologia utilizando ferramentas quimiométricas para avaliar a origem da resposta voltamétrica do câncer de próstata em seres humanos [18].

O uso de regressão linear multivariada para determinação de metais também é relatado na literatura. Lemos et al aplicaram o método de regressão linear multivariada auxiliado por um algoritmo de projeções sucessivas (SPA-MLR, do inglês) ao estudo da determinação de metais em condições onde houveram complicações devido a interferência de processos como a formação de compostos

intermetálicos e sobreposição de picos. O uso de SPA-MLR possibilitou a escolha de variáveis que permitiram uma interpretação química do processo em estudo [19].

Em outro trabalho, Lemos e colaboradores utilizaram a mesma metodologia para a determinação de metais em amostras de combustíveis. O método desenvolvido demonstrou melhor predição de resultados em comparação ao método de referência de mínimos quadrados parciais [20].

Domínguez e Carbó descreveram uma metodologia eletroquímica simples para rastreamento e autenticação de variados tipos de chás mediante aplicação de técnicas quimiométricas bi e multivariadas. Essas técnicas permitiram a clara distinção das variedades de chás analisadas estabelecendo um método eficaz e simples de autenticação [21].

Stangret et al utilizaram a quimiometria no estudo experimental e computacional de espectroscopia no infravermelho de solventes. Os autores demonstraram, pela primeira vez, como o uso de ferramentas quimiométricas é benéfico na extração de informações dos espectros de infravermelho [22].

Estudos que utilizam ferramentas quimiométricas com enfoque puramente eletroquímico são menos frequentes se comparados aos relacionados à química analítica e eletroanálise. Nesse contexto, Santos et al investigaram a formação de  $\text{Co(OH)}_2$  durante a eletrodeposição de cobalto e utilizaram procedimento quimiométrico para investigar parâmetros como: composição da solução, temperatura e potencial de deposição. As ferramentas quimiométricas revelaram que a temperatura e a razão molar de  $[\text{Co}^{2+}:\text{H}_3\text{BO}_3]$  são as variáveis críticas que afetam o mecanismo da eletrodeposição de cobalto [23].

Pereira e Rosário otimizaram as propriedades eletrocromáticas de finos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  produzidos via rota sol-gel aplicando ferramentas quimiométricas. Nesse trabalho foi verificado que a composição da resina e a temperatura de calcinação influenciam significativamente as propriedades dos filmes obtidos. O planejamento fatorial de dois níveis permitiu identificar a melhor composição da resina [24].

Em outro estudo, Pereira e Terezo utilizaram planejamento fatorial fracionário para obtenção de eletrodos de  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Os autores utilizaram o planejamento fatorial fracionário para diminuir a quantidade de experimentos a serem realizados. Neste estudo foi identificado que a carga ( $\text{mC cm}^{-2}$ ) do eletrodo depende

principalmente da temperatura de calcinação e da composição da solução precursora [25].

O que difere esses últimos trabalhos dos relacionados anteriormente é o campo de aplicação das ferramentas quimiométricas. Em outras palavras, a quimiometria pode ser utilizada na otimização de experimentos baseados na modulação e mapeamento de condições experimentais ótimas para o desenvolvimento de materiais de eletrodos, como nos trabalhos de Pereira et al, ou ainda ser utilizada no desenvolvimento de experimentos para determinação de espécies de interesse analítico. Essa última aplicação talvez possa ser considerada a diferença sutil, entre a aplicabilidade da técnica em trabalhos de eletroquímica e eletroanalítica.

A Figura 1.3 apresenta a prospecção do número de publicações que relacionam o uso do planejamento fatorial na obtenção de materiais de eletrodos. Os números apresentados foram gerados a partir da busca das palavras-chave: *factorial design and electrode material* na base de dados *Web of Science*.

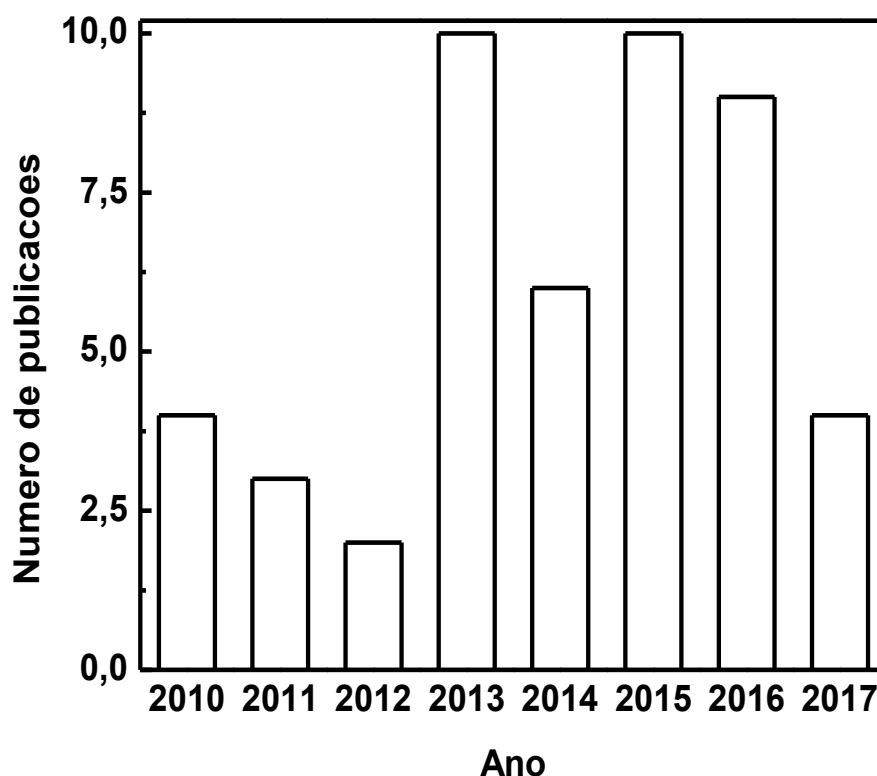


Figura 1.3 – Prospecção feita a partir da pesquisa das palavras-chave: *factorial design and electrode material*. Fonte: *Web of Science*.



Observando o gráfico da Figura 1.3 fica evidente a escassez de estudos que utilizam planejamento fatorial na obtenção de material de eletrodo. Refinando os dados por área publicada (*electrochemistry and energy fuels*), a pesquisa retorna o total de apenas 23 estudos. Ainda neste contexto, se o levantamento for realizado com base nos termos *factorial design and electrode material and ethanol electrooxidation* a pesquisa não retorna resultados. Assim, aliar métodos de obtenção de material de eletrodo com quimiometria é ainda um campo pouco explorado. O método de eletrodeposição de metais com fins eletrocatalíticos é vastamente estudado, mas pouco se tem utilizado ferramentas quimiométricas na otimização da eletrodeposição de metais.

## 1.2 Eletrodeposição de metais

A deposição de filmes metálicos é uma importante tecnologia devido principalmente sua ampla aplicabilidade industrial [26]. Nesse campo de estudo diversos métodos têm sido utilizados para a obtenção desse tipo de material como por exemplo: deposição química em fase vapor [27], *spin-coating* [28], método do ácido fórmico [29], deposição espontânea [30] e eletrodeposição [31].

O processo de eletrodeposição consiste na aplicação de corrente ou potencial elétrico a um eletrodo com a finalidade de reduzir um metal de interesse, inicialmente na forma iônica, na superfície de um substrato [32]. É uma técnica simples, econômica, viável e capaz de produzir filmes de boa qualidade para aplicação em diversos tipos de sistemas e/ou dispositivos. Além disso, a técnica permite alta e rápida taxa de deposição e a realização dos experimentos em condições brandas de pressão e temperatura [33]. Ademais é uma técnica versátil, uma vez que há a possibilidade, e tem sido bem descrito na literatura, da co-eletrodeposição de metais para diversas aplicações [34].

Outro atrativo desta técnica é a capacidade de produzir materiais com grande área, várias formas geométricas e ainda a possibilidade do controle da espessura e composição pelo ajuste das condições experimentais. Dessa forma, a morfologia e as propriedades físico-químicas dos eletrodepósitos podem ser facilmente controladas, seja ajustando a composição do eletrólito (meio ácido, básico ou

concentração do metal) ou por meio do ajuste dos parâmetros de deposição como, por exemplo, velocidade de varredura de potenciais, intervalo de potencial, corrente aplicada, etc [33].

A eletrodeposição de metais nobres tem sido extensivamente estudada e pode ocorrer tanto sobre substratos metálicos como em substratos não-metálicos [31, 33].

Nos últimos anos, houve um aumento nos estudos relacionados à obtenção de materiais catalíticos via eletrodeposição aplicados na avaliação de processos associados à eletro-oxidação de etanol.

Pollet e colaboradores avaliaram a eletrodeposição de Pt sobre diferentes substratos na presença e ausência de ultrassom. Nesse trabalho, os autores realizaram a eletrodeposição de Pt sobre carbono vítreo e camadas difusoras de gás. O uso de ultrassom permitiu que o processo de eletrodeposição fosse mais eficiente. Além disso, os eletrodos de carbono vítreo sob rotação e sonicação apresentaram aumento de até 8 vezes da área eletroquimicamente ativa quando comparados aos obtidos na ausência de ultrassom [35].

Mavrokefalos e colaboradores investigaram o processo de eletrodeposição de Pd em eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) aplicados a eletro-oxidação de etanol. A formação do material bimetálico Pd-Sn sobre DDB apresentou maior atividade eletrocatalítica para reação de eletro-oxidação de etanol em meio básico quando comparados ao material contendo apenas Pd. Além disso, o eletrodo bimetálico foi aquele em que houve menor efeito de envenenamento por espécies intermediárias formadas [36].

Chelaghmia e colaboradores eletrodepositaram Pt, Ni e Pt-Ni sobre substratos de carbono para investigar a eletro-oxidação de etanol em meio básico utilizando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. O eletrodo de Ni/C é ativo para eletro-oxidação de etanol. Esse processo ocorre simultaneamente com a oxidação de hidróxido de níquel em oxihidróxido de níquel. Os eletrodos de Pt-Ni/C apresentaram melhor atividade eletrocatalítica e melhor estabilidade do que os eletrodos de Pt/C. Sendo assim, Pt-Ni/C pode ser considerado um material promissor para o processo de eletro-oxidação de etanol em meio básico [37].

Eletrodos de Pt decorados com Nd-Fe-Mo foram avaliados para a eletro-oxidação de etanol em meio de ácido utilizando voltametria cíclica e

cronoamperometria. Quando comparado com o eletrodo puro de platina, a atividade eletrocatalítica do eletrodo decorado foi 47% maior devido ao efeito sinérgico do eletrodepósito com o substrato. Com base nas evidências experimentais, os autores conseguiram propor um novo modelo para a desidrogenação da molécula de etanol em meio de ácido [38].

Camara e colaboradores realizaram a investigação da eletro-oxidação de etanol utilizando eletrodepósitos de Pt e Pt-Ru suportados em Au. Nesse trabalho foi obtido um depósito de Au em um prisma de Si e depois os metais foram eletrodepositados. A eletro-oxidação foi investigada utilizando a técnica de absorção e reflexão de infravermelho em superfície com reflexão total atenuada (ATR-SEIRAS) *in situ*. Os autores construíram um modelo cinético simples que permitiu identificar que a camada de CO sobre a superfície do eletrodo independe da presença de Ru e é provável que a quebra da ligação C-C aconteça nos sítios da Pt [39].

Fungaro e colaboradores investigaram a eletro-oxidação de etanol em meio ácido utilizando polianilina e Pt suportados em carbono vítreo. Nesse trabalho, os autores realizaram a eletrodeposição de filmes de polianilina e em seguida eletrodepositaram Pt para eletro-oxidar etanol por voltametria cíclica. Foi relatado que a eletro-oxidação de etanol depende tanto da natureza da matriz polimérica como das partículas de Pt [40].

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

- Obtenção de eletrodepósitos de Pt sobre substratos de Ti para a eletro-oxidação de EtOH.

### **2.2 Específicos**

- Estudar, de forma univariada, a obtenção dos eletrodos de Pt/Ti e avaliar o desempenho dos eletrodos obtidos para o processo de eletro-oxidação de EtOH.
- Utilizar ferramentas quimiométricas para investigar a influência das variáveis que podem influenciar o processo de eletrodeposição..
- Verificar a correlação entre a morfologia e a microestrutura dos eletrodepósitos com o comportamento eletroquímico dos diferentes eletrodos obtidos para a eletro-oxidação de EtOH.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Soluções e Reagentes

O ácido sulfúrico (J. T. Baker), o etanol (NEON), o ácido oxálico (Merck) e o ácido hexacloroplatínico (IV) hidratado (Aldrich) foram utilizados como recebidos. Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. A água utilizada no preparo das soluções passou por um sistema de pré-filtração e posteriormente foi ultrapurificada com o auxílio de um purificador/deionizador da marca Gehaka (resistividade de 18 M $\Omega$ .cm). Em todos os experimentos utilizou-se uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. Para os eletrodepósitos foi utilizada uma solução de Pt 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados na presença de etanol (EtOH) na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

#### 3.2 Célula Eletroquímica e Eletrodos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional constituída de um copo de vidro Pyrex®, de capacidade volumétrica de 50 mL, com uma tampa, construída com orifícios para 3 eletrodos e para a entrada e saída de gás. A célula utilizada pode ser observada na Figura 3.1. Utilizou-se como eletrodo auxiliar uma placa de platina de 1 cm<sup>2</sup> de área geométrica e como eletrodo de referência um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS). O EHMS foi preparado a partir da aplicação de uma corrente catódica de 2 mA durante 400 s a um fio de platina embutido no tubo de vidro. Para a formação do hidrogênio gasoso, o fio de platina foi imerso na solução do eletrólito de suporte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>) e, posteriormente, foi inserido em um capilar de Luggin–Haber contendo o mesmo eletrólito. O eletrodo de referência foi preparado antes da realização de cada série de medidas.

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de Ti de 1 cm<sup>2</sup> de área geométrica. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio.

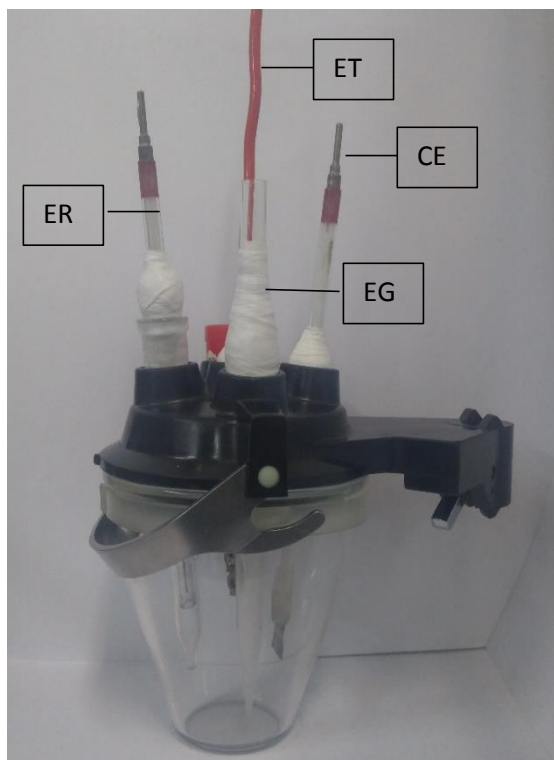


Figura 3.1 – Célula Eletroquímica utilizada em todos os experimentos eletroquímicos constituída de 3 eletrodos e entrada para gás. ET=eletrodo de trabalho, CE=contra eletrodo, ER=eletrodo de referência e EG=entrada para gás.

### 3.3 Procedimentos experimentais

#### 3.3.1 Tratamento dos substratos de Ti para o processo de eletrodeposição de Pt

Anteriormente ao processo de eletrodeposição da Pt, todos os substratos de Ti foram previamente tratados da seguinte forma:

- Lixamento manual, utilizando lixas de granulometria diferentes (220 e 600, respectivamente);
- Tratados em solução de ácido oxálico 10% a quente por 15 minutos;
- Enxaguados com água deionizada;
- Secados com soprador térmico.

### 3.3.2 Eletrodeposição de Pt sobre os substratos de Ti

Todos os eletrodepósitos foram obtidos por voltametria cíclica (VC) no intervalo de potenciais de -250 mV a 1000 mV, variando-se o número de ciclos de deposição. O estudo também foi realizado em diferentes velocidades de varredura de potenciais. As diferentes condições de eletrodeposição da Pt sobre os eletrodos de Ti foram previamente definidas de forma univariada. As condições utilizadas em termos de número de ciclos de deposição (NCD) e velocidade de varredura de potenciais (VD) podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Condições experimentais univariadas para a obtenção dos eletrodepósitos de Pt sobre os eletrodos de Ti.

<b>Experimento</b>	<b>NCD<sup>1</sup></b>	<b>VD<sup>2</sup></b>
<b>1</b>	<b>20 ciclos</b>	<b>100 mV s<sup>-1</sup></b>
<b>2</b>	<b>40 ciclos</b>	<b>100 mV s<sup>-1</sup></b>
<b>3</b>	<b>60 ciclos</b>	<b>100 mV s<sup>-1</sup></b>
<b>4</b>	<b>80 ciclos</b>	<b>100 mV s<sup>-1</sup></b>
<b>5</b>	<b>100 ciclos</b>	<b>100 mV s<sup>-1</sup></b>

<sup>1</sup>Número de ciclos de deposição; <sup>2</sup>Velocidade de varredura de potenciais.

Todos os experimentos foram conduzidos utilizando um pontenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT128N. Cabe ressaltar que após o estudo preliminar, as condições experimentais de obtenção dos eletrodepósitos Pt/Ti foram reavaliadas e posteriormente obtidas de forma multivariada com o auxílio de ferramentas quimiométricas. O uso de ferramentas quimiométricas permite a triagem e escolha das variáveis mais relevantes de um determinado sistema eletroquímico. Após este processo de avaliação, novos experimentos foram definidos permitindo dessa forma, um melhor conhecimento e otimização do sistema em estudo. Os detalhes desta etapa estão relatados no capítulo 4 dessa dissertação.

### **3.3.3 Caracterizações eletroquímicas dos diferentes eletrodepósitos obtidos**

#### **3.3.3.1 Caracterização eletroquímica por Voltametria Cíclica**

Os diferentes eletrodepósitos obtidos foram caracterizados por VC no intervalo de potenciais de 50 mV a 1500 mV nas seguintes velocidades de varredura: 200, 100, 50 e 20 mV s<sup>-1</sup>. Esta caracterização teve por função principal avaliar a tendência das respostas eletroquímicas e sua reprodutibilidade. Os experimentos de eletro-oxidação de EtOH também foram conduzidos por meio de VC, no intervalo de 50 mV a 900 mV com a velocidade de varredura de potenciais de 20 mV s<sup>-1</sup>.

#### **3.3.3.2 Caracterização eletroquímica por cronoamperometria**

A técnica de cronoamperometria foi utilizada para avaliar a atividade catalítica dos diferentes eletrodepósitos obtidos. A atividade foi verificada para o processo de eletro-oxidação de EtOH em diferentes potenciais (300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 mV). Todos os experimentos também foram conduzidos utilizando um pontenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT128N.

#### **3.3.4 Caracterizações Morfológicas e Microestruturais**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliação morfológica dos diferentes depósitos de Pt obtidos utilizando o equipamento JEOL JSM-6390 LV da Thermo Scientific. Também foi utilizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificar e estimar a porcentagem em massa dos elementos presentes nos eletrodepósitos. A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para determinar fases cristalinas dos eletrodepósitos por meio de um difratômetro PANalytical Empyrean com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) operando à 45 kV e 40 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 10-80° com velocidade de 0,02°/segundo usando a técnica de Difração de raios-X com incidência rasante (do inglês, GIXRD – *grazing incidence x-ray diffraction*) com ângulo rasante de 1°. As fases cristalográficas foram identificadas com o auxílio do *software Crystallographica Search-Match* (CSM).



Essas técnicas foram utilizadas com o objetivo de estabelecer uma correlação entre a morfologia observada e a resposta eletroquímica obtida.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização eletroquímica dos diferentes eletrodos de Pt/Ti obtidos por voltametria cíclica (estudo preliminar)

Os eletrodepósitos de Pt sobre substratos de Ti foram obtidos com diferentes números de ciclo de deposição (NCD) (20, 40, 60, 80 e 100 ciclos de deposição) e caracterizados pela técnica eletroquímica de VC, utilizando como eletrólito suporte uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e velocidade de varredura de potenciais de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Na Figura 4.1 estão representadas as curvas antes e após o processo de eletrodeposição de Pt sobre o substrato de Ti.

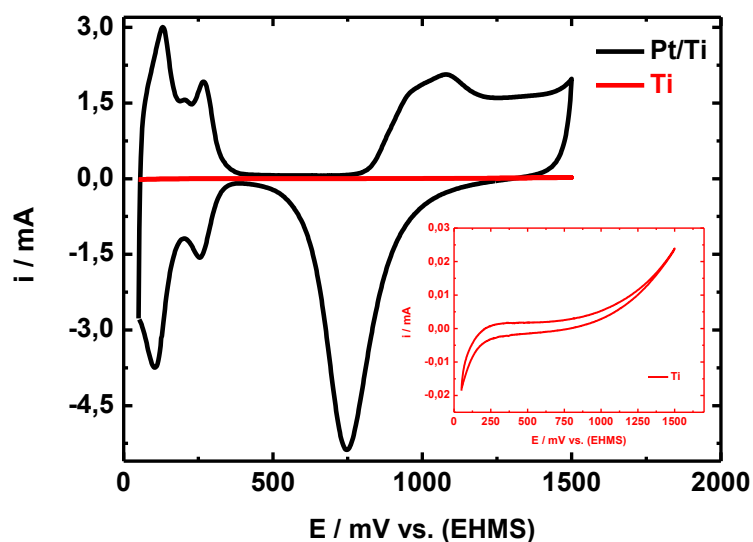


Figura 4.1 – Caracterização eletroquímica do eletrodo de Ti antes (em vermelho) e após o processo de eletrodeposição de Pt (20 ciclos de deposição, em preto). *Inset* – eletrodo de Ti puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 4.1 apresenta o comportamento eletroquímico do substrato de Ti antes (curva em vermelho) e após o processo de eletrodeposição de Pt (curva em preto). Comparando as curvas obtidas fica evidente a modificação do substrato de Ti com a Pt. O comportamento eletroquímico observado é condizente com uma típica

resposta eletroquímica de Pt policristalina em meio ácido. Esse comportamento está detalhado na discussão da Figura 4.2.

Os resultados obtidos nas caracterizações eletroquímicas dos diferentes eletrodepósitos são apresentados na Figura 4.2.

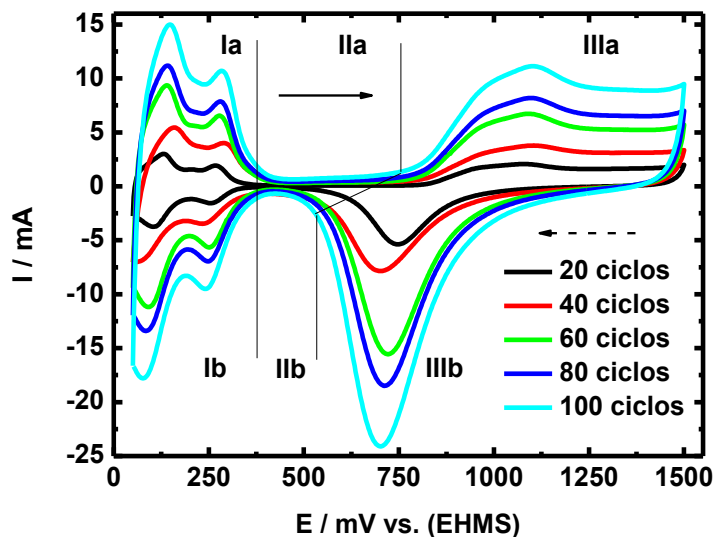


Figura 4.2 – Caracterização eletroquímica dos eletrodepósitos obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Varredura anódica ( $\rightarrow$ ) e varredura catódica ( $--->$ ).

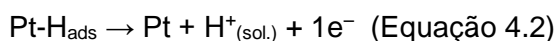
O comportamento voltamétrico apresentado nos voltamogramas cíclicos (VCs) demonstra que os eletrodepósitos possuem uma resposta típica da Pt em meio ácido, como descrito na literatura [41, 42, 43, 44].

Os picos bem definidos observados no intervalo de potenciais compreendido entre 50 e 400 mV são associados às reações de adsorção/dessorção de hidrogênio (regiões Ib e Ia, respectivamente). As equações abaixo representam esses processos de forma simplificada:

Varredura Catódica:



Varredura Anódica:

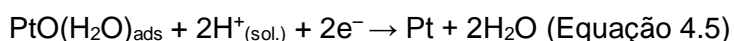
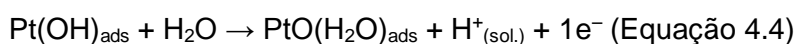
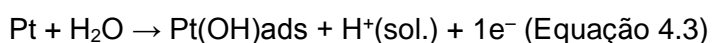


A Equação 4.1 descreve o processo de adsorção de hidrogênio sobre a platina (processo de redução) enquanto que a Equação 4.2 descreve o processo de

dessorção do hidrogênio adsorvido (processo de oxidação). São processos considerados reversíveis porque não há deslocamento de potencial, os valores de corrente, tanto na varredura anódica como na catódica, são equivalentes, bem como os valores de carga. Devido a estas características, como será descrito posteriormente, a região de hidrogênio é utilizada para estimar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo. É considerado que há a proporção de 1:1 entre átomos de hidrogênio adsorvidos à primeira monocamada de átomos de platina [41, 45].

Os intervalos entre 400 mV e 750 mV (região IIa) e entre 400 mV e 600 mV (região IIb) são associados ao carregamento da dupla camada elétrica. Nesse intervalo o eletrodo de trabalho funciona como um capacitor e há apenas a acomodação de cargas elétricas, ou seja, a reposta nessa região é do tipo capacitiva, não há a ocorrência de reações de oxirredução [41].

Na região de potenciais compreendida entre 750 e 1500 mV, na varredura anódica (região IIIa), há a formação de um ‘ombro’ no voltamograma, que é atribuído à formação de espécies oxigenadas de Pt (PtOH, PtO<sub>x</sub>). Na varredura catódica (varredura em direção à região de potenciais mais negativos), surge um pico em aproximadamente 750 mV. Esse pico é atribuído à redução das espécies oxigenadas de Pt que se formaram na varredura anódica. As seguintes equações representam os processos anteriormente relacionados [41]:



A Equação 4.3 representa o processo que ocorre no primeiro estágio de oxidação da platina, momento em que há a dissociação de moléculas de água e consequente formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo. As espécies oxigenadas formadas podem perder mais um elétron e como consequência ocorre a formação da espécie PtO(H<sub>2</sub>O)<sub>ads</sub> (Equação 4.4). Este processo é considerado como quase-reversível, pois, há o deslocamento de potenciais e dos máximos de correntes anódica e catódica. Entretanto as cargas de platina nos processos de redução e oxidação são idênticas. Por fim, no acentuado pico por volta de 750 mV acontece a redução das espécies, representado na Equação 4.5 [41].

A boa definição dos VCs de caracterização indicam que os eletrodepósitos obtidos são de boa qualidade. Todos os eletrodepósitos apresentam um comportamento típico da Pt policristalina. Além disso, observa-se um aumento da corrente com o aumento do número de ciclos de deposição.

#### 4.1.1 Cálculo da área eletroquimicamente ativa ( $A_{EA}$ )

Como descrito anteriormente, a região de hidrogênio pode ser utilizada para estimar a área eletroquimicamente ativa dos eletrodepósitos. A determinação da área eletroquimicamente ativa é de grande importância porque pode apresentar valores de maior magnitude do que a área geométrica dos substratos [48].

Uma maneira de determinar a área eletroativa de um eletrodo é a partir da densidade de carga associada à reação de dessorção de uma monocamada completa de ad-átomos de hidrogênio adsorvido ( $H_{ads}$ ). Essa monocamada é formada na região compreendida entre 50 mV e 400 mV (região Ia da Figura 4.2) e deve produzir uma densidade de carga de  $210 \mu C cm^{-2}$ , com cada ad-átomo de hidrogênio ocupando um único sítio da superfície da Pt e sofrendo a transferência de apenas um elétron. Dessa forma, a  $A_{EA}$  pode ser estimada pela determinação da carga associada ao processo de dessorção de hidrogênio ( $Q_H$ ), que é calculada integrando-se a área sobre a curva da região Ia da Figura 4.2. O valor de carga encontrado é dividido pelo valor teórico da carga de uma monocamada de hidrogênio ( $Q_S = 210 \mu C cm^{-2}$ ) sobre a Pt [42] de acordo com a Equação 4.6.

$$A_{EA} = \frac{Q_H}{Q_S} \text{ (Equação 4.6)}$$

Esse método apesar de aproximado reflete de forma real a área disponível para as reações eletroquímicas. Na Tabela 4.1 podem ser observados os valores de carga de dessorção e as referidas  $A_{EA}$  estimadas.

Tabela 4.1 – Valores de carga de desorção ( $Q_H$ ) e áreas eletroquimicamente ativas ( $A_{EA}$ ) estimada para os diferentes eletrodepósitos Pt/Ti obtidos.

<b>Eletrodepósitos Pt/Ti</b>		
<b>Número de ciclos de deposição (NCD)</b>	<b><math>Q_H</math> (C)</b>	<b><math>A_{EA}</math> (cm<sup>2</sup>)</b>
NCD 20	0,00891	42,45
NCD 40	0,01893	90,15
NCD 60	0,02915	138,80
NCD 80	0,03380	173,24
NCD 100	0,05205	247,85

A linearidade da relação entre a variável controlada, número de ciclos de deposição, e a área eletroquimicamente ativa ( $A_{EA}$ ) pode ser visualizada no gráfico da Figura 4.4, obtido após análise por regressão linear.

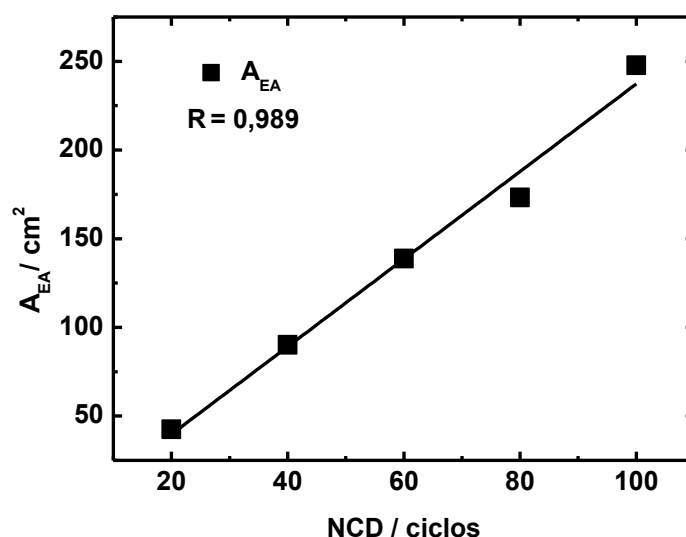


Figura 4.3 – Regressão linear dos valores de  $A_{EA}$  em relação ao NCD.

Observando o gráfico da Figura 4.4 pode-se verificar que as  $A_{EAs}$  aumentam linearmente com o aumento do número de ciclos de deposição. Fazendo uma regressão linear entre as variáveis controladas e medidas, obteve-se o coeficiente de correlação (R) de 0,989 para  $A_{EA}$ , indicando uma boa linearidade.

Os valores estimados da  $A_{EA}$  foram utilizados para normalizar as correntes obtidas no processo de eletro-oxidação de etanol. Dessa forma, quando a corrente obtida é normalizada, os valores encontrados serão referentes à densidade de corrente do processo, que é a quantidade de corrente elétrica por unidade de área eletroquimicamente ativa.

## 4.2 Eletro-oxidação de Etanol

A eletro-oxidação do etanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi realizada em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e as curvas da varredura anódica do processo podem ser observadas na Figura 4.4. Analisando-se os resultados obtidos foi possível verificar que o melhor resultado para a eletro-oxidação de etanol foi alcançado para o eletrodepósito obtido com 20 ciclos de deposição, uma vez que é observado para este eletrodepósito o maior valor de densidade de corrente.

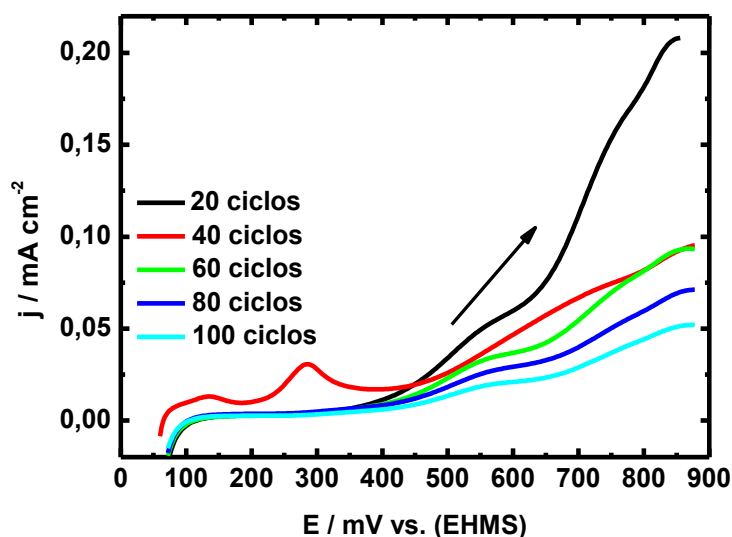


Figura 4.4 – Varredura anódica (→) para o processo de eletro-oxidação de etanol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

No processo de eletro-oxidação de etanol observa-se uma inibição dos picos associados ao processo de dessorção de hidrogênio. Este comportamento pode ser atribuído à adsorção das moléculas de etanol à superfície da platina [49]. Esse processo impede ou inibe o processo referente à adsorção de moléculas de hidrogênio.

O potencial de *onset* para as condições avaliadas é observado em aproximadamente 400 mV, exceto para a curva de 40 ciclos de deposição. Para essa curva é observado um processo entre 200 e 350 mV que pode ser atribuído ao processo de adsorção e desidrogenação das moléculas de etanol sobre a superfície do eletrodo [49]

O intervalo entre 450 mV e 650 mV pode estar associado à oxidação de espécies  $\text{CH}_x$  à  $\text{CO}$ . Em 850 mV é observado um máximo de corrente que pode ser atribuído à oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  à  $\text{CO}_2$  [50].

Na Tabela 4.2 podem ser observados os resultados de densidade de corrente de pico máxima ( $j_{\text{máx}}$ ) para os diferentes eletrodos de Pt/Ti obtidos.

Tabela 4.2 – Valores densidade de corrente de pico máxima ( $j_{\text{máx}}$ ) para os diferentes eletrodos de Pt/Ti obtidos.

<b>Eletrodepósitos Pt/Ti</b>	<b><math>j_{\text{máx}}</math> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>Número de ciclos de deposição (NCD)</b>	
NCD 20	0,200
NCD 40	0,095
NCD 60	0,093
NCD 80	0,071
NCD 100	0,051

### **4.3 Caracterizações Morfológicas por MEV e EDS dos diferentes eletrodos Pt/Ti obtidos (estudo preliminar)**

Em busca de respostas a respeito das diferenças eletroquímicas observadas durante a avaliação do processo de eletro-oxidação de etanol, caracterizações morfológicas do substrato antes do processo de eletrodeposição e dos diferentes eletrodepósitos de Pt foram realizadas.

Na Figura 4.5 pode ser observada a morfologia do substrato de Ti antes do processo de eletrodeposição.

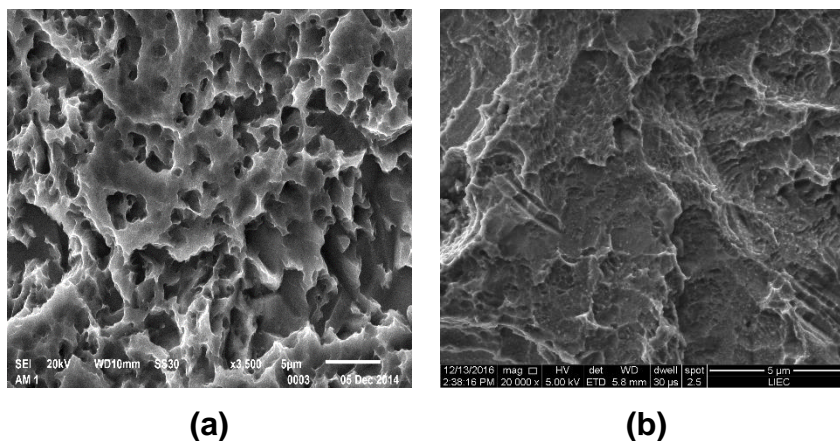


Figura 4.5 – Caracterização morfológica do substrato de Ti utilizado. (a) ampliação de 3.500 vezes e em (b) ampliação de 20.000 vezes.

Verifica-se que superfície do substrato apresenta uma estrutura porosa com distribuição irregular. A morfologia do substrato pode influenciar significativamente a morfologia final do eletrodepósito.

Na Figura 4.6.1 são apresentadas as micrografias e na Figura 4.6.2 os EDS<sub>s</sub> correspondentes para os diferentes eletrodepósitos obtidos.



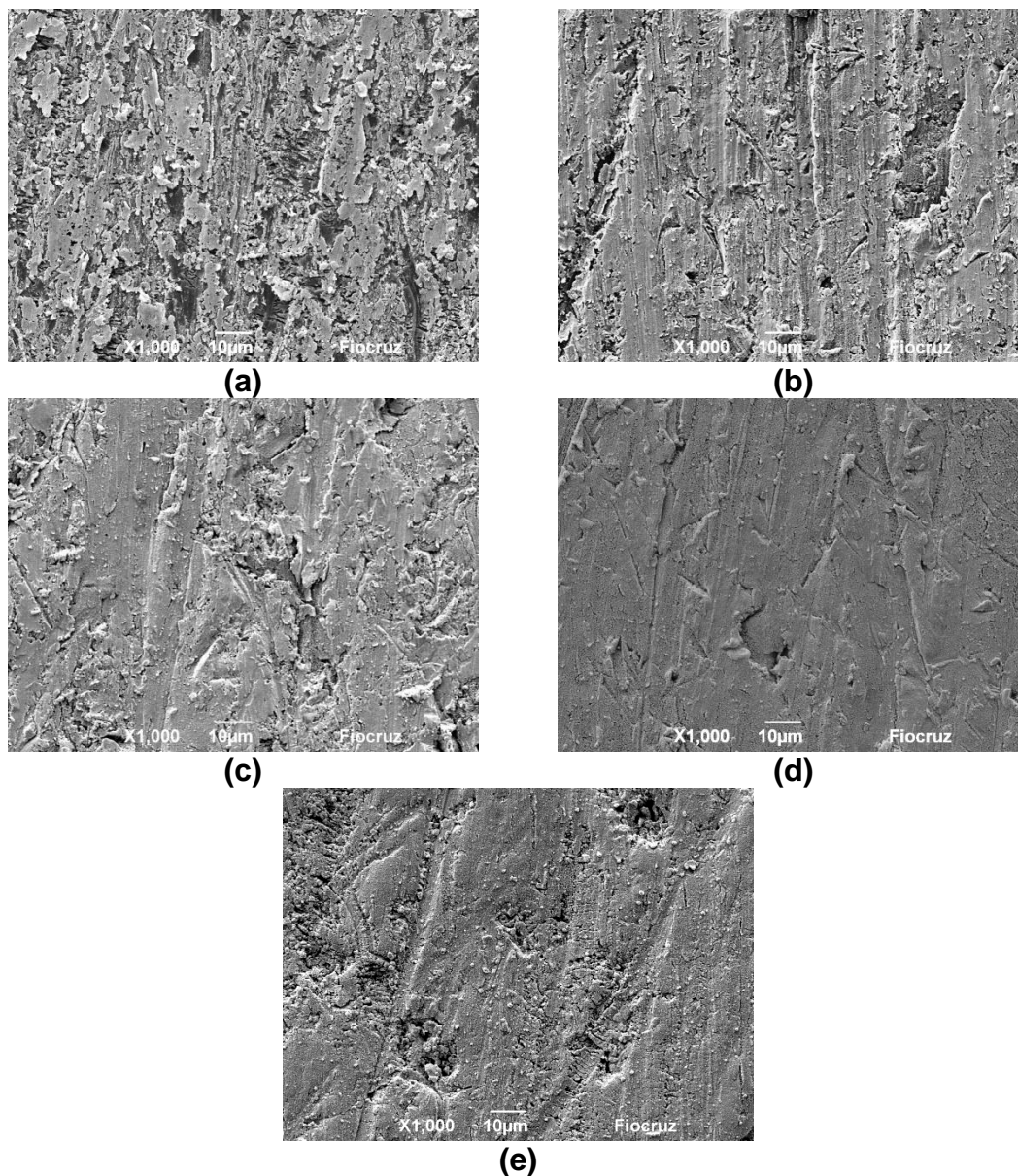


Figura 4.6.1 – Micrografias dos diferentes eletrodepósitos obtidos: (a) NCD = 20 ciclos e  $VD = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) NCD = 40 ciclos e  $VD = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (c) NCD = 60 ciclos e  $VD = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (d) NCD = 80 ciclos e  $VD = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (e) NCD = 100 ciclos e  $VD = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

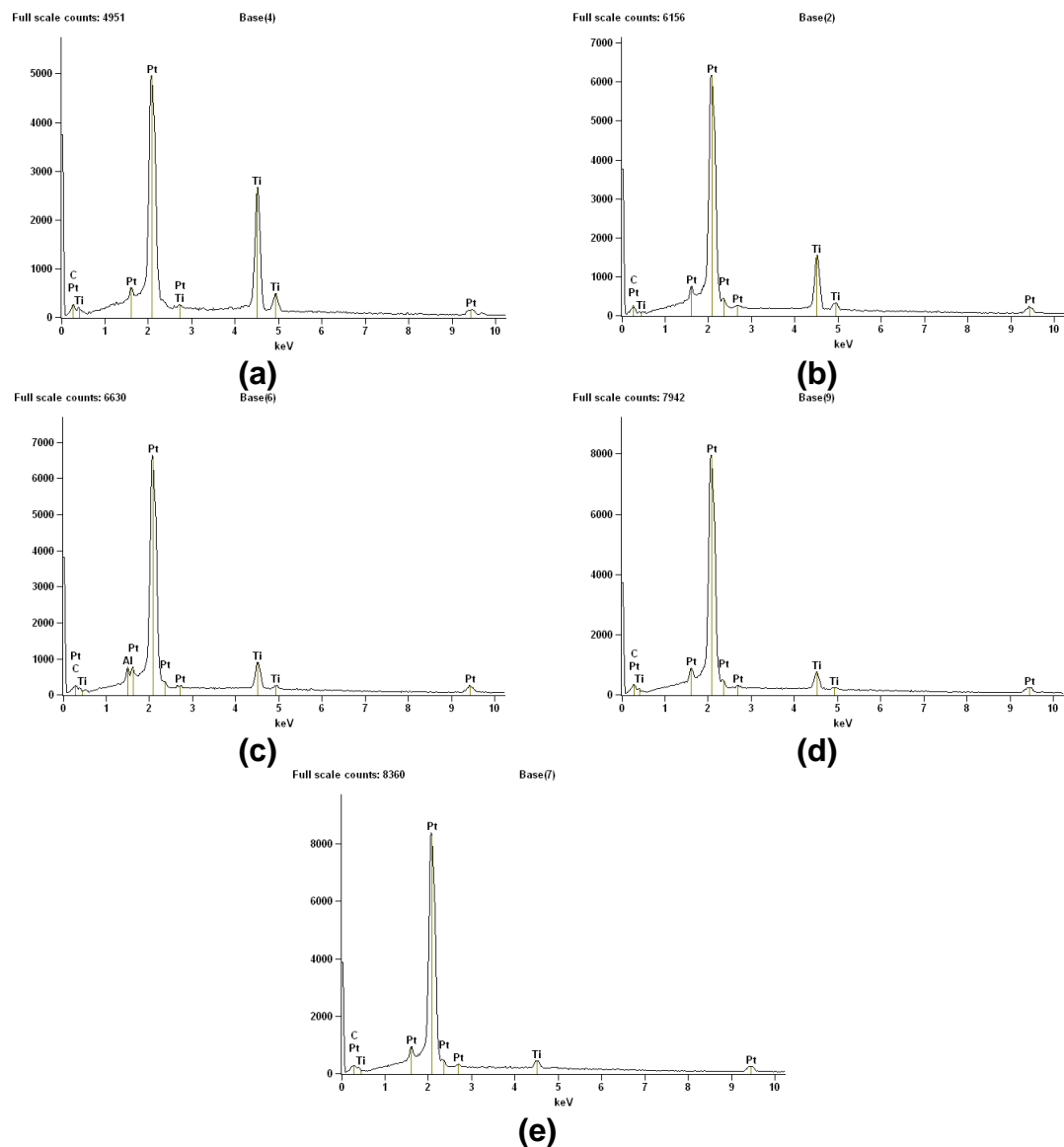


Figura 4.6.2 – Espectros de EDS dos diferentes eletrodepósitos obtidos: (a) NCD = 20 ciclos e VD = 100 mV s<sup>-1</sup>; (b) NCD = 40 ciclos e VD = 100 mV s<sup>-1</sup>; (c) NCD = 60 ciclos e VD = 100 mV s<sup>-1</sup>; (d) NCD = 80 ciclos e VD = 100 mV s<sup>-1</sup>; (e) NCD = 100 ciclos e VD = 100 mVs<sup>-1</sup>.

É observado, nas micrografias (Figura 4.6.1), um aumento do grau de recobrimento do substrato de Ti com o aumento do número de ciclos de deposição. Esse comportamento foi confirmado a partir das análises de EDS (Tabela 4.3). As análises de EDS foram realizadas para identificar os elementos químicos presentes nos eletrodepósitos (Figura 4.6.2) bem como, para estimar a porcentagem em massa desses elementos como descrito na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Porcentagem em massa dos elementos identificados nas análises de EDS dos eletrodepósitos apresentados na Figura 4.7.2.

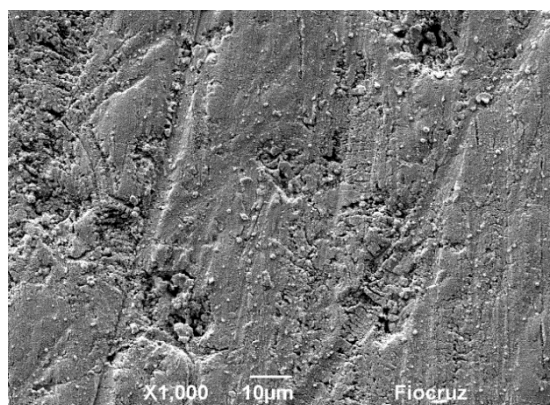
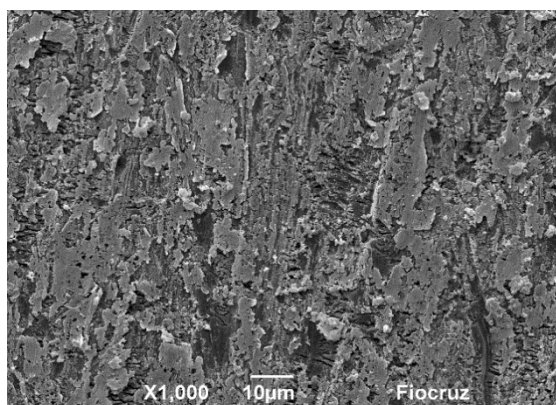
<b>Eletrodepósitos Pt/Ti</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>% massa</b>
<b>Número de ciclos de deposição (NCD)</b>	<b>massa Pt</b>	<b>massa Ti</b>	<b>outros elementos</b>
NCD 20, VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	62,51	32,82	4,67
NCD 40, VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	77,68	17,66	4,66
NCD 60, VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	83,14	10,17	6,68
NCD 80, VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	86,81	6,88	6,31
NCD 100, VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	90,91	3,09	6,00

Observa-se na Tabela 4.3 que ocorre um aumento da porcentagem em massa da Pt com o aumento do número de ciclos de deposição e conseqüentemente se observa uma diminuição dos valores da porcentagem em massa do Ti. O aumento da porcentagem em massa de Pt é de 68% quando se compara o eletrodepósito com menor número de ciclos (20) e maior número (100).

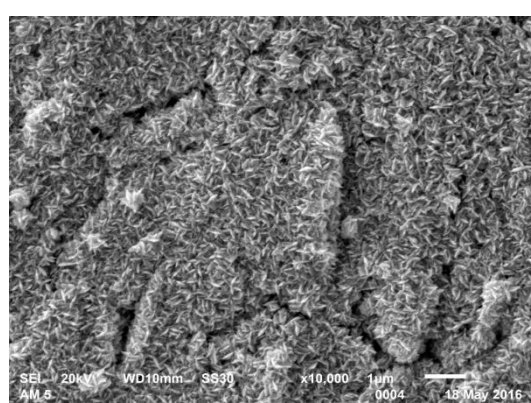
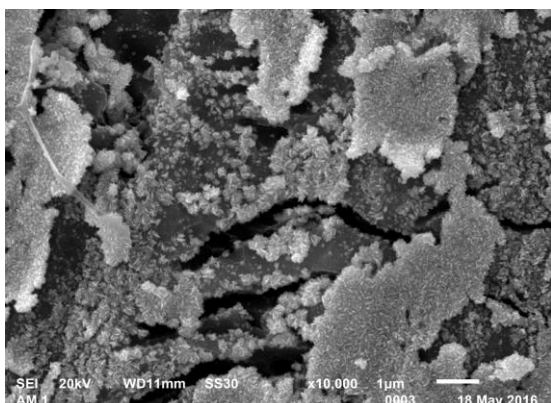
Na Figura 4.7 podem ser observadas as micrografias em maior ampliação para os eletrodepósitos obtidos com 20 e 100 ciclos de deposição.

**20 ciclos**

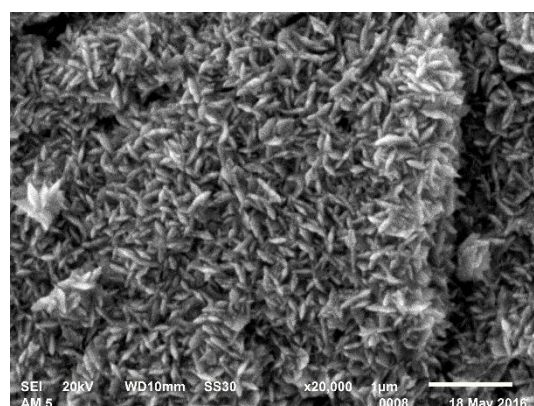
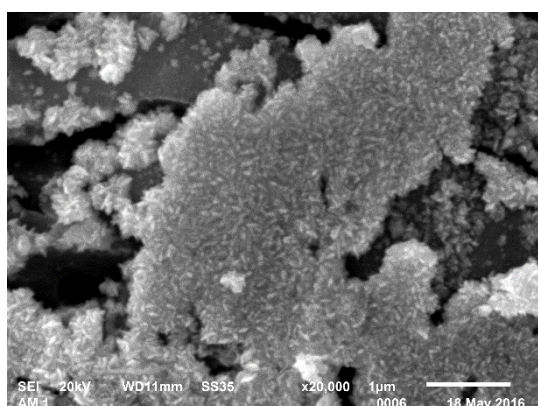
**100 ciclos**



**(a)**



**(b)**



**(c)**

Figura 4.7 – Caracterização morfológica dos eletrodepósitos obtidos, 20 e 100 ciclos de deposição. Em (a) 1.000 x; (b) 10.000 x; (c) 20.000 x.

Analisando as micrografias obtidas utilizando as diferentes condições de deposição, verifica-se que os eletrodepósitos apresentam aparentemente o mesmo

tipo de morfologia. Essa morfologia é similar à uma morfologia encontrada na literatura e denominada de multicasulo (do inglês, *multipod*) [51].

Observa-se que o tamanho das nanopartículas de Pt diferem. Os eletrodepósitos obtidos com 20 ciclos de deposição apresentam uma morfologia com nanopartículas de Pt com tamanhos menores. Ainda neste contexto, o eletrodepósito obtido com 100 ciclos apresenta maior grau de recobrimento da superfície do substrato em relação ao obtido com 20 ciclos de deposição onde se verifica claramente a superfície exposta do substrato de Ti. Como já descrito anteriormente as análises de EDS corroboram quanto ao grau de recobrimento observado nas micrografias, ou seja, a quantidade de Pt é bem maior nos depósitos de 100 ciclos além de estar distribuída de forma homogênea em toda a superfície do substrato. Os resultados de EDS são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9.

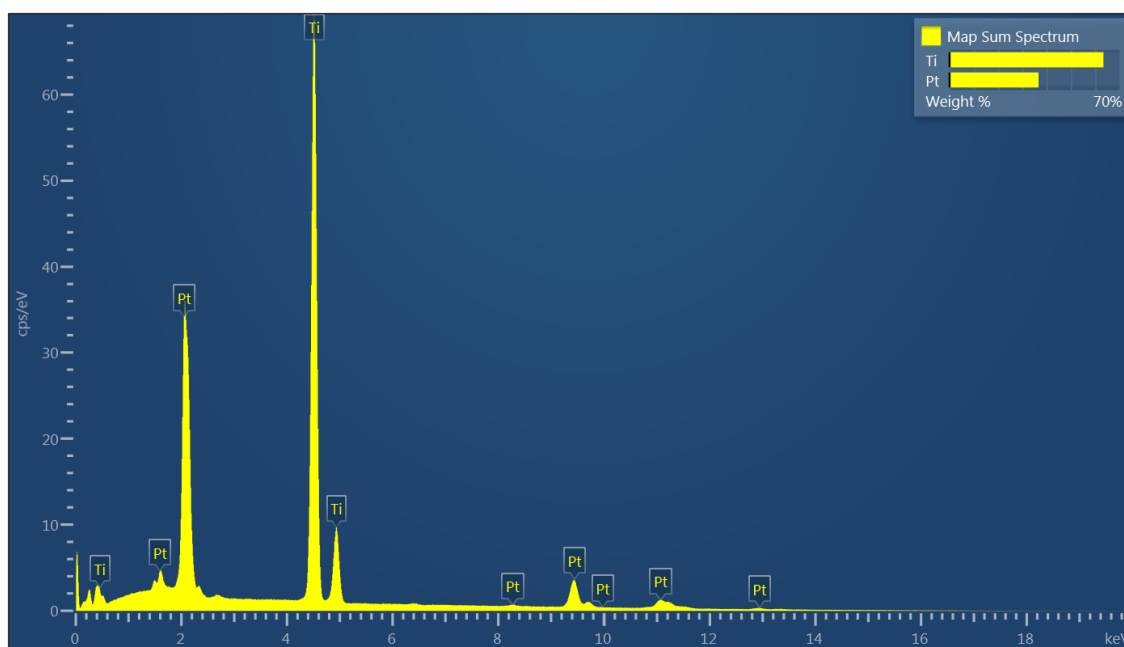


Figura 4.8 – Espectro de EDS obtido para o depósito de 20 ciclos.



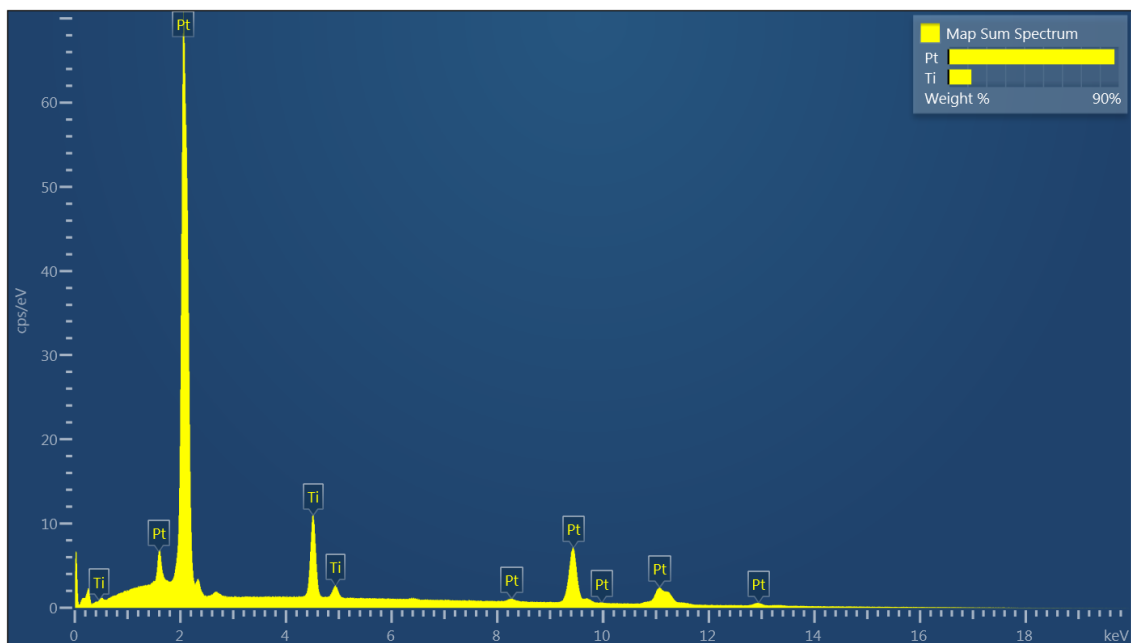


Figura 4.9 – Espectro de EDS obtido para o depósito de 100 ciclos.

Os espectros de EDS demonstram que há uma grande diferença entre a quantidade de Pt eletrodepositada com 20 e 100 ciclos de eletrodeposição, aproximadamente 36,60% de porcentagem em massa de Pt para 20 ciclos e 80,92% para 100 ciclos de deposição. No entanto, foi observado que o eletrodepósito de 20 ciclos, apesar de ter uma quantidade menor de platina, teve o melhor desempenho catalítico para o processo de eletro-oxidação de etanol (Figura 4.4). Esses resultados sugerem que possa haver uma relação entre a quantidade de Pt eletrodepositada e os sítios ativos disponíveis para o processo em estudo, uma vez que, eletrodepósitos com uma maior quantidade de Pt (100 ciclos de deposição) e maior  $A_{EA}$  não apresentaram os maiores valores de densidades de corrente.

Para descartar a possibilidade da contribuição do substrato de Ti no processo catalítico em estudo, realizou-se a caracterização e eletro-oxidação de etanol sobre o substrato de Ti, sem a modificação com Pt. A comparação do processo oxidativo do etanol antes e após a modificação do substrato de Ti com Pt pode ser visualizado na Figura 4.10.

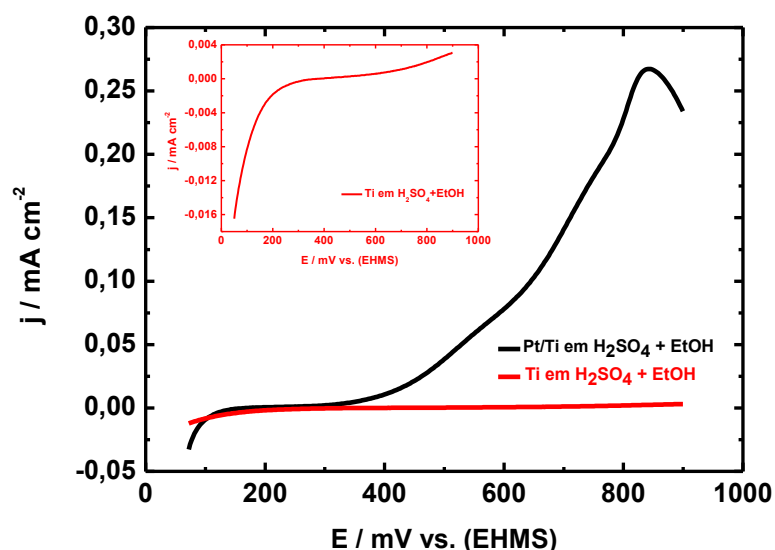


Figura 4.10 – Varreduras anódicas para eletrodeposição de Pt sobre Ti com 20 ciclos de deposição (Preto) e para um eletrodo de Ti puro (Vermelho) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EtOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . *Inset* – eletrodo de Ti puro.

Os resultados obtidos não apontaram atividade eletro-oxidativa do substrato de Ti para etanol, conforme observado na Figura 4.10.

#### 4.4 Planejamento fatorial (preliminar) aplicado na obtenção de eletrodos de Pt/Ti

##### 4.4.1 Definição dos experimentos utilizando planejamento fatorial

Observando-se as curvas de varredura anódica representadas na Figura 4.5 e os dados descritos na Tabela 4.2, do Item 4.2, fica evidente que os melhores resultados catalíticos para o processo em estudo foram observados para os eletrodos obtidos com 20 e 40 ciclos de deposição.

Dessa forma, o desafio desta etapa do trabalho, foi estabelecer a melhor condição experimental de obtenção dos eletrodos, principalmente, no que se refere a otimização e/ou diminuição da quantidade de platina. A diminuição e/ou otimização da quantidade do metal com propriedades eletrocatalíticas, no caso a Pt, se faz necessária devido ao seu elevado custo.

Com esse intuito, as condições experimentais para a obtenção dos eletrodepósitos de Pt foram definidas utilizando a técnica quimiométrica de planejamento fatorial  $2^k$ . Onde,  $k$  representa o número de fatores (também chamados de variáveis independentes) sob investigação em um determinado sistema.

Neste trabalho, dois fatores ( $k = 2$ ) foram escolhidos – o número de ciclos de deposição (NCD) e a velocidade de varredura de potenciais (VD) – configurando-se, portanto, um planejamento  $2^2$  o que gerou um total de 4 experimentos. Os níveis, inferior e superior, de cada um desses fatores se encontram na Tabela 4.4 e a definição do domínio experimental escolhido foi baseada nos resultados preliminares apresentados no Item 4.2.

Tabela 4.4 – Definição dos fatores e seus respectivos níveis de máximo e mínimo.

<b>Fator</b>	<b>Nível inferior (-1)</b>	<b>Nível superior (+1)</b>
NCD	20 ciclos	40 ciclos
VD	100 mV s <sup>-1</sup>	200 mV s <sup>-1</sup>

A resposta desse planejamento (também chamada de variável dependente) foi definida como a densidade de corrente de pico máxima ( $j_{max}$ ) obtida no processo de eletro-oxidação de etanol. Na Tabela 4.5 está representada a matriz, em sua forma codificada, do planejamento fatorial utilizado. Nessa tabela, são observadas as combinações dos níveis dos fatores que determinam as condições a serem empregadas nos quatro experimentos do planejamento fatorial escolhido. Para estimativa do erro, os experimentos foram realizados em duplicata.



Tabela 4.5 – Planejamento fatorial completo utilizado.

Experimento	NCD	VD
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Na Figura 4.11 estão apresentados todos os VCs de caracterização eletroquímica obtidos para cada experimento e suas respectivas replicatas podem ser visualizadas na Figura 4.12. Os VCs apresentaram uma boa reprodutibilidade com picos bem definidos e comportamento eletroquímico no intervalo de potencial esperado.

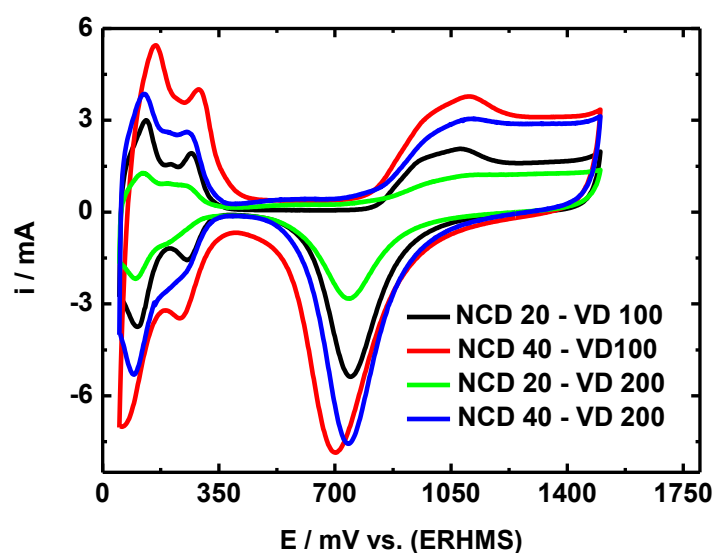


Figura 4.11 – Caracterização dos depósitos obtidos em cada experimento definido no planejamento experimental, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

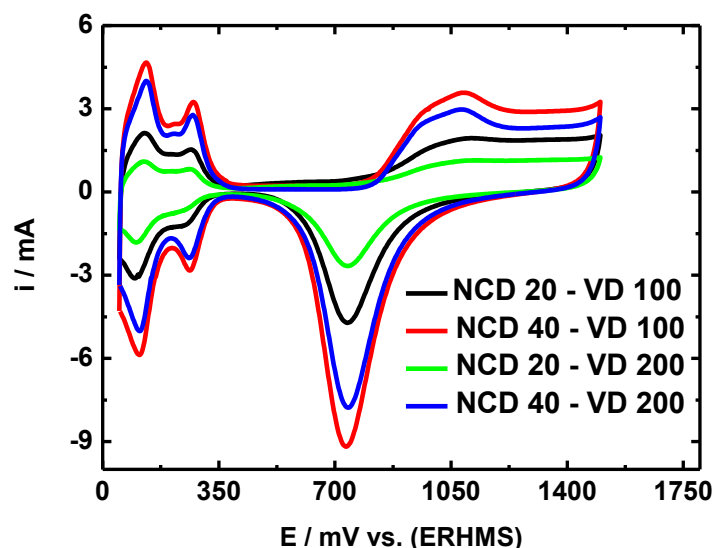


Figura 4.12 – Caracterização dos depósitos obtidos em cada experimento definido no planejamento experimental, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Replicata.

A atividade eletrocatalítica para a eletro-oxidação do etanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para as condições definidas no planejamento foi realizada em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e as curvas da varredura anódica do processo podem ser observadas na Figura 4.13 e as replicatas na Figura 4.14.

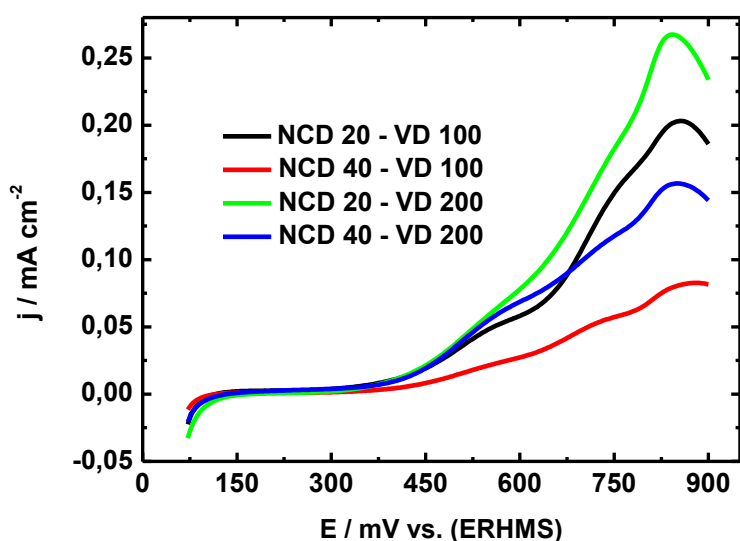


Figura 4.13 – Varredura anódica para o processo de eletro-oxidação de etanol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

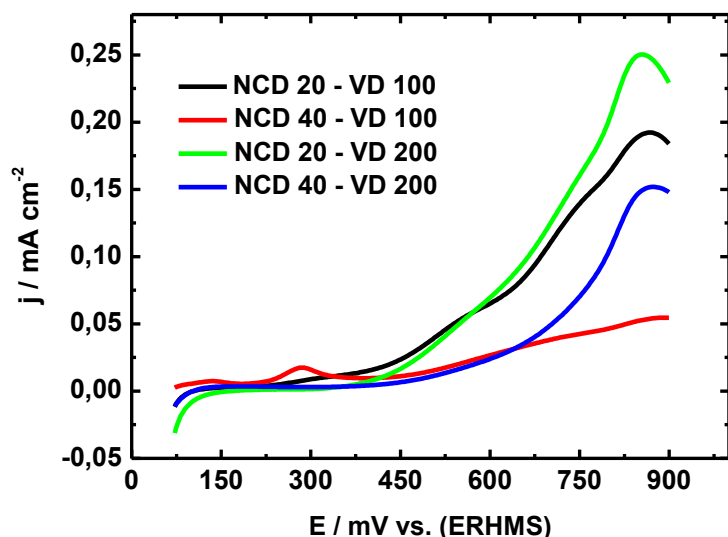


Figura 4.14 – Varredura anódica para o processo de eletro-oxidação de etanol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Replicata.

Os resultados obtidos e representados nas Figuras 4.13 e 4.14 mostram que, dentro do domínio experimental escolhido, o melhor resultado para a eletro-oxidação de etanol, ou seja, aquele que apresenta o maior valor de densidade de corrente de pico máximo ( $j_{\text{max}}$ ) foi obtido com depósitos com 20 ciclos de deposição utilizando uma velocidade de varredura de potenciais de  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Além disso, o comportamento eletroquímico observado para o processo de eletro-oxidação de EtOH é semelhante ao obtido nos experimentos que foram realizados de forma univariada e apresentados no Item 4.2. Observou-se, também, um pequeno deslocamento do potencial de *onset* para as curvas apresentadas na Figura 4.14. Entretanto, esse deslocamento não afetou o comportamento voltamétrico e nem a região de densidade de corrente de pico máxima.

As respostas obtidas nesta etapa do trabalho foram analisadas com o auxílio do programa STATISTICA, versão 8. Como já descrito anteriormente, o uso do planejamento fatorial permite que os efeitos de cada um dos fatores de um sistema sejam quantificados utilizando um número reduzido de experimentos o que pode representar uma economia de tempo e reagentes.

Na Tabela 4.6 é representada a matriz do planejamento experimental e os valores de densidade de corrente obtidos. Considerando os dois fatores avaliados e tomando a equação que define o número de experimentos,  $n = 2^k$ , com  $k = 2$ ,  $n = 4$ ,

foram realizados um total de 8 experimentos, incluindo a realização da replicata (experimentos de 5 a 8) de cada experimento.

Tabela 4.6 – Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> utilizado e as suas respectivas respostas.

Experimento	NCD	VD	Densidade
1	20 ciclos	100 mV/s	0.20 mA/cm <sup>2</sup>
2	40 ciclos	100 mV/s	0.055 mA/cm <sup>2</sup>
3	20 ciclos	200 mV/s	0.26 mA/cm <sup>2</sup>
4	40 ciclos	200 mV/s	0.17 mA/cm <sup>2</sup>
5	20 ciclos	100 mV/s	0.19 mA/cm <sup>2</sup>
6	40 ciclos	100 mV/s	0.082 mA/cm <sup>2</sup>
7	20 ciclos	200 mV/s	0.25 mA/cm <sup>2</sup>
8	40 ciclos	200 mV/s	0.15 mA/cm <sup>2</sup>

Os resultados destacados em azul, que estão apresentados na Tabela 4.6, são os experimentos com menor valor de densidade de corrente de pico máxima, enquanto os destacados em vermelho foram aqueles com maior valor da resposta de densidade de corrente. Como também observado anteriormente (experimentos preliminares), os eletrodos com uma maior área ativa e maior quantidade de Pt não apresentam o melhor resultado para a eletro-oxidação de etanol.

A partir dos resultados obtidos, foi construído o gráfico de Pareto (Figura 4.15). O gráfico de Pareto é uma ferramenta de fácil e rápida interpretação da importância dos efeitos. Ademais é um recurso que explicita mais facilmente os resultados de um planejamento fatorial, inclusive com relação a interação entre os fatores escolhidos [12]. Cada barra no gráfico corresponde ao efeito padronizado (efeito dividido pelo seu erro padrão) e é apresentada em ordem decrescente de magnitude. A linha vertical corresponde ao valor crítico de  $t$  e pode ser usada para avaliar quais efeitos são estatisticamente significativos.

Quaisquer barras que se estendam para além da linha, corresponderão a efeitos que são estatisticamente significativos a um nível de confiança estabelecido. Neste trabalho, um nível de confiança de 95% foi empregado em todas as análises.

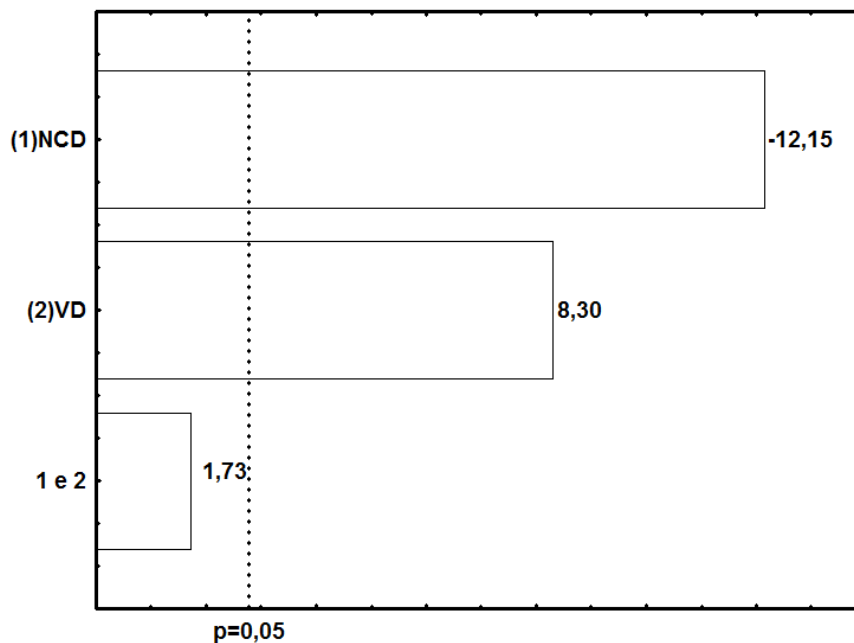


Figura 4.15 – Gráfico de Pareto obtido a partir da matriz do planejamento fatorial.

Os dados da Figura 4.15 mostram que os dois fatores escolhidos para o planejamento são significantes para a variável escolhida como resposta. Em outras palavras, o gráfico de Pareto mostra que os fatores NCD e VD são significativos para a variação da densidade de corrente de pico máxima do processo de eletro-oxidação do etanol.

Ao analisar o gráfico de Pareto, observa-se que o NCD apresenta maior valor, indicando que, dentro do domínio experimental estabelecido, este é o fator mais significativo. Os valores observados no gráfico devem ser considerados em módulo, pois, o sinal negativo que vem a frente do valor do efeito do NCD indica que a resposta será favorecida se o depósito for realizado utilizando a condição estabelecida no nível inferior (-1), no caso, 20 ciclos de deposição. Se o efeito for positivo, indica que a resposta será favorecida se o valor do nível superior (+1) for utilizado. Nesse caso, o aumento da velocidade de deposição a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  leva a um aumento na densidade de corrente.

De acordo com os dados fornecidos pelo gráfico de Pareto, a interação entre os dois fatores escolhidos não é significativa, o que é interessante, pois indica que é possível a obtenção de eletrodépósitos com boa capacidade eletro-oxidativa somente pela diminuição do número de ciclos ou pelo aumento da velocidade de varredura. Entretanto, fica claro que o conhecimento e controle simultâneo das

variáveis pode fornecer eletrodepósitos mais eficientes que somente pela mudança de uma ou outra variável.

Os dados do planejamento foram também submetidos à análise de variância (ANOVA) (Tabela 4.7). Todos os valores em vermelho na Tabela 4.7 indicam que o fator relacionado é significativo para o processo em estudo, corroborando com o gráfico de Pareto. Os valores de soma quadrática (SQ) apresentados na tabela para os efeitos NCD e VD tem soma muito próxima à soma quadrática total. Pode-se inferir, então, que o modelo linear obtido a partir do cálculo dos efeitos para este planejamento descreve bem o comportamento da reposta escolhida (no caso, a densidade de corrente).

Tabela 4.7 – Análise da Variância (ANOVA) demonstrando os fatores significativos para o processo.

	SQ <sup>1</sup>	gl <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	p <sup>5</sup>
(1) NCD	0,024531	1	0,024531	147,6667	0,000263
(2) VD.	0,011476	1	0,011476	69,0813	0,001145
1 e 2	0,000496	1	0,000496	2,9865	0,159029
Error	0,000665	4	0,000166		
Total SQ	0,037168	7			

<sup>1</sup>Soma quadrática; <sup>2</sup>Graus de liberdade; <sup>3</sup>Média quadrática; <sup>4</sup>F estatístico; <sup>5</sup>Valor de p.

Na Figura 4.16 está a representação dos valores obtidos e dos valores preditos. Os valores preditos são obtidos a partir do modelo matemático resultante da análise do planejamento fatorial. Os valores obtidos são os valores das respostas obtidas experimentalmente. Pode ser observado que o coeficiente de correlação (R) está bem próximo de 1 e que os valores obtidos estão em consonância com os valores preditos. Esses resultados confirmam a boa capacidade descritiva da variação da resposta densidade de corrente de eletro-oxidação que o modelo linear obtido com o planejamento apresenta.

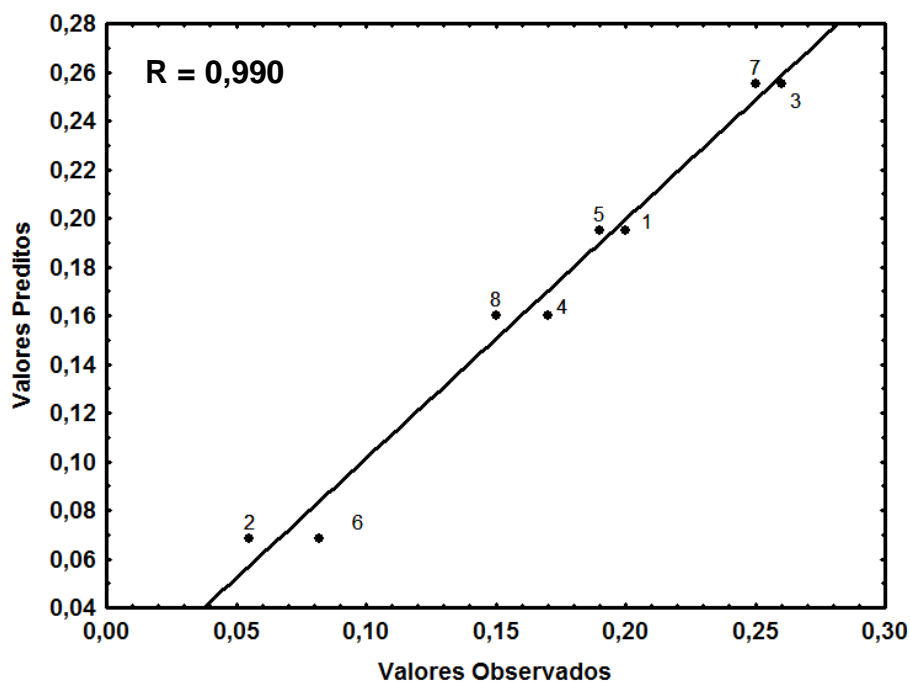


Figura 4.16 – Representação gráfica dos valores preditos vs. valores observados.

#### 4.4.2 Caracterização Eletroquímica por Cronoamperometria (melhor condição de depósito observada após o planejamento preliminar)

Levando em consideração o melhor resultado obtido no planejamento preliminar (20 ciclos a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ ), a técnica eletroquímica de cronoamperometria foi utilizada para avaliar o valor de densidade de corrente obtido. Foram definidos sete valores de potenciais que foram aplicados ao eletrodo de trabalho durante seiscentos segundos para a eletro-oxidação de EtOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As curvas cronoamperométricas obtidas são apresentadas na Figura 4.17.

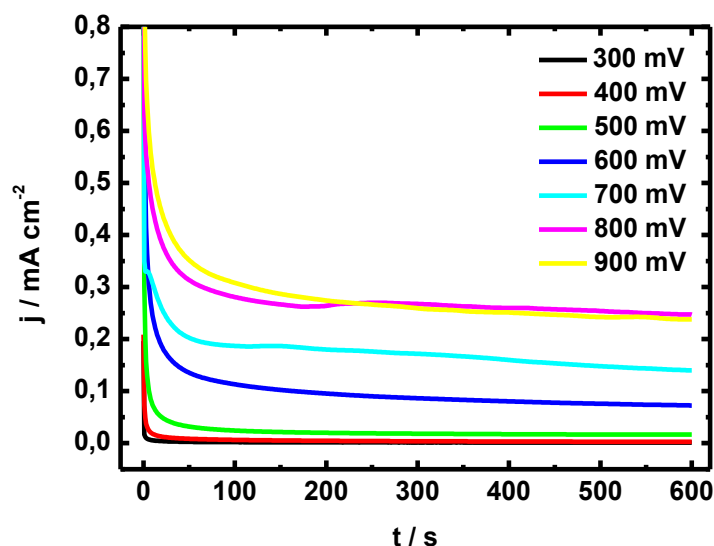


Figura 4.17 – Cronoamperogramas obtidos para o processo de eletro-oxidação de EtOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> durante 600 s.

A partir dos cronamperogramas apresentados na Figura 4.17, pode-se verificar um contínuo decréscimo da densidade de corrente em função do tempo para todos os potenciais avaliados. Além disso, as densidades de corrente observadas após o tempo de 600s foram maiores para as curvas obtidas nos potenciais de 800 e 900 mV. Este comportamento pode ser melhor avaliado na Figura 4.18 que apresenta os valores de densidade de corrente após o período de seiscentos segundos em função dos diferentes potenciais aplicados.



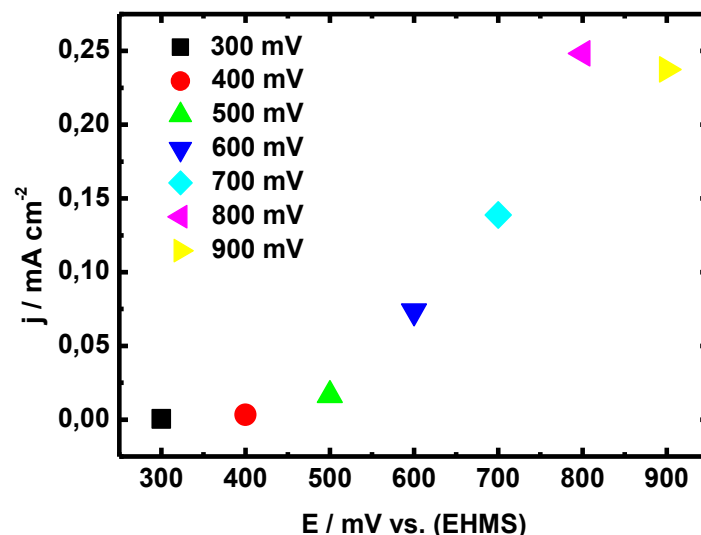


Figura 4.18 – Densidades de corrente obtidas após 600 s de reação em cada potencial.

Observando-se a Figura 4.18 constata-se que a densidade de corrente aumenta com o aumento do valor de potencial aplicado passando por um máximo em 800 mV. Esses resultados correlacionam-se com os resultados das varreduras anódicas das Figuras 4.5, 4.14 e 4.15, ou seja, o processo de eletro-oxidação inicia-se em potenciais mais positivos (após 400 mV) enquanto não se observa densidade de corrente significativa em região de potenciais menores que 400 mV.

#### 4.4.3 Caracterizações Morfológicas dos Eletrodepósitos obtidos do Planejamento Fatorial

Observa-se nas Figuras 4.19 e 4.20 que os eletrodepósitos apresentam morfologias similares as obtidas nos experimentos univariados. Essa morfologia foi verificada como sendo do tipo multicásulo [51] e ficou bem evidenciada na ampliação de 100.000 vezes. Também é possível verificar que os depósitos obtidos à 200 mV s<sup>-1</sup> parecem apresentar uma estrutura em glóbulos que foi, posteriormente, recoberta, evidenciando a morfologia multicásulo. Esse efeito fica bem evidenciado quando se compara os eletrodepósitos caracterizados com a ampliação de 50.000 vezes. Além disso, constatou-se que o eletrodo de Pt/Ti com 40 ciclos de deposição e velocidade de varredura de 100 mVs<sup>-1</sup> aparentemente apresenta nanopartículas

com tamanhos menores. As análises de EDS indicaram também que % em massa de Pt é maior nessa condição de deposição.

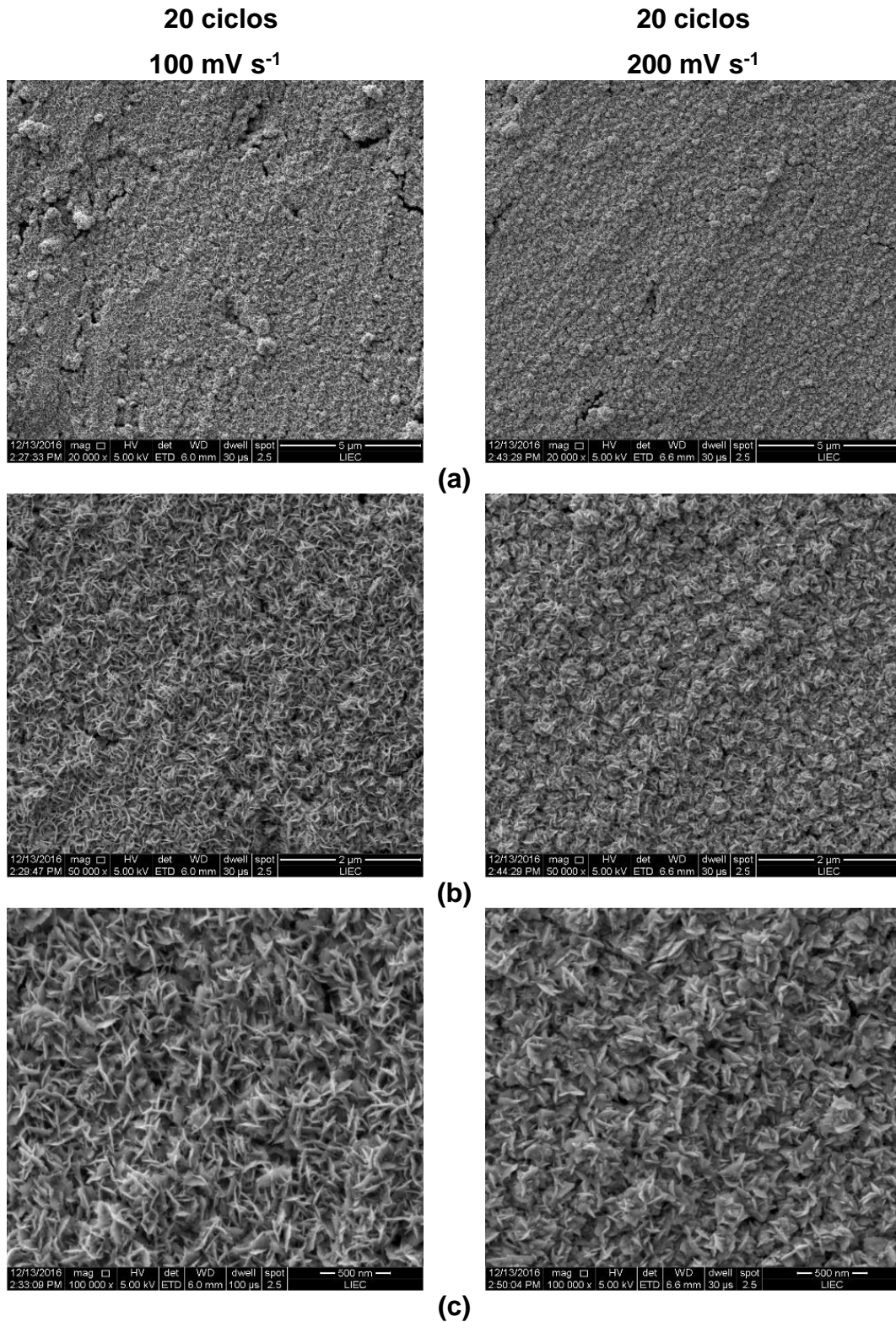
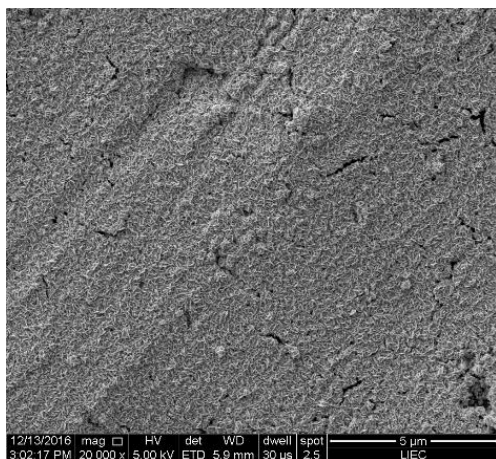
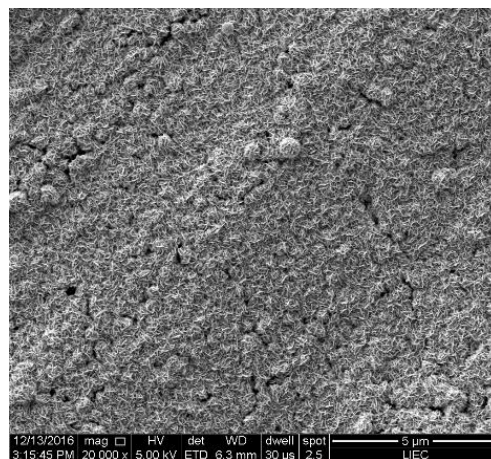


Figura 4.19 – Caracterizações morfológicas dos eletrodépósitos: NCD = 20 ciclos e VD = 100 e 200 mV s<sup>-1</sup>, respectivamente. Em (a) x 20.000; (b) x 50.000; (c) x 100.000.

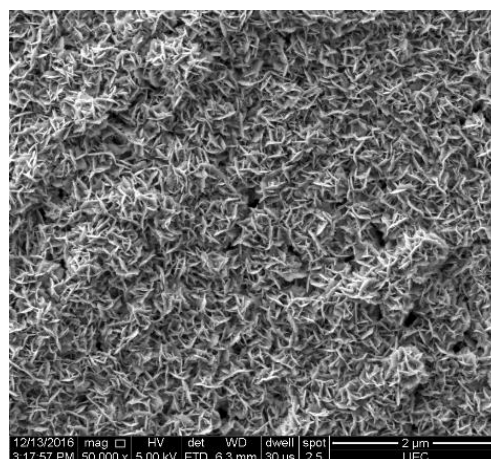
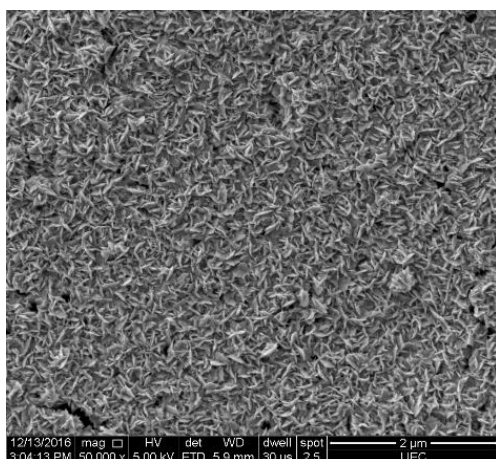
40 ciclos  
100 mV s<sup>-1</sup>



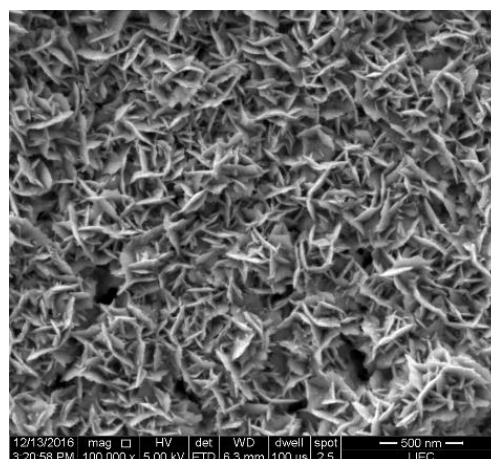
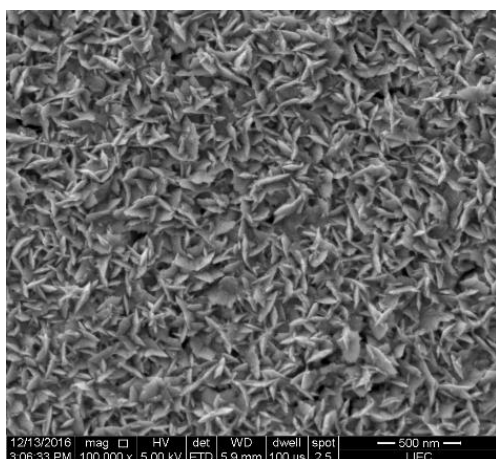
40 ciclos  
200 mV s<sup>-1</sup>



(a)



(b)



(c)

Figura 4.20 – Caracterizações morfológicas dos eletrodépósitos: NCD = 40 ciclos com VD = 100 e 200 mV s<sup>-1</sup>, respectivamente. Em (a) x 20.000; (b) x 50.000; (c) x 100.000.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de % em massa de Pt e Ti para os eletrodepósitos apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20.

Tabela 4.8 – Porcentagem em massa (%) dos elementos detectados nas análises de EDS das eletrodepósitos apresentadas na Figura 4.6.

<b>Condições</b>	<b>% em massa de Pt</b>	<b>% em massa de Ti</b>	<b>% em massa de outros elementos</b>
NCD 20 VD 100 mV s <sup>-1</sup>	62,51	32,82	4,67
NCD 20 VD 200 mV s <sup>-1</sup>	65,65	34,35	–
NCD 40 VD 100 mV s <sup>-1</sup>	77,68	17,66	4,66
NCD 40 VD 200 mV s <sup>-1</sup>	53,30	46,70	–

#### **4.4.4 Caracterização por Difração de Raios-X com incidência rasante dos eletrodepósitos obtidos do planejamento fatorial**

A análise de Raios-X com incidência rasante apresenta vantagens na verificação de amostras policristalinas que não podem passar por um processo de moagem. A técnica foi desenvolvida principalmente para análise de filmes finos. Os difratogramas para todos os eletrodepósitos do planejamento fatorial são apresentados na Figura 4.21.

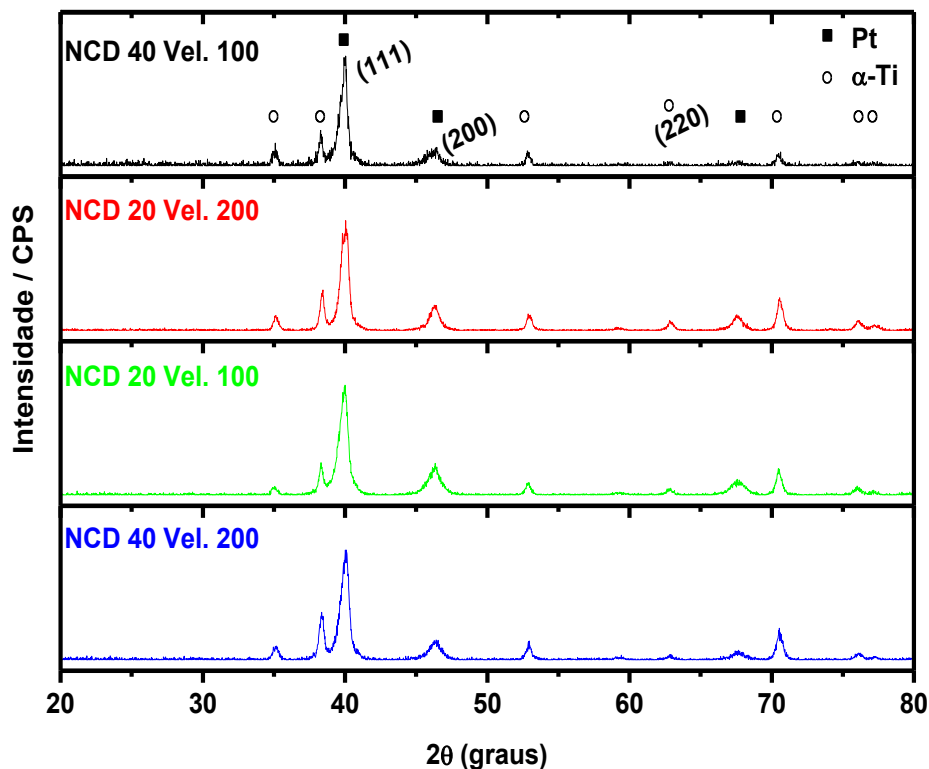


Figura 4.21 – Difratomogramas referentes aos eletrodepósitos obtidos do planejamento fatorial.

A análise dos difratogramas permitiu identificar os picos em  $2\theta = 39,77^\circ$ ,  $46,24^\circ$  e  $67,45^\circ$  correspondentes aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Também se observa uma pequena diferença nos alargamentos dos picos, o que indica que os eletrodepósitos têm tamanho médio de cristalitos diferentes. Verifica-se também diferenças nas intensidades relativas dos picos para cada eletrodepósito, o que pode indicar um efeito da morfologia do substrato no crescimento dos planos (200) e (220). Desta forma, diferentes parâmetros, a partir dos difratogramas, foram estimados para encontrar a relação destas diferenças com os valores de densidade de corrente obtidos (Tabela 4.6). Estes parâmetros estão representados na Tabela 4.9.

A estimativa do tamanho médio de cristalito ( $D$ ) dos diferentes eletrodepósitos foi obtida empregando-se a equação de Scherrer, assumindo-se partículas esféricas (Equação 4.7) [52].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \text{ (Equação 4.7)}$$

Onde, D é o tamanho médio de cristalito, K (0,9) é uma constante usada considerando as nanopartículas esféricas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å) e  $\beta$  é largura a meia altura do pico. O cálculo desses parâmetros foi realizado levando em consideração o plano cristalográfico de maior intensidade nos difratogramas, que neste caso foi o plano (111) em  $\theta = 39,77^\circ$ .

A área superficial foi estimada de acordo com a Equação 4.8.

$$S = \frac{6 \times 10^4}{\rho D} \text{ (Equação 4.8)}$$

Onde, S é a área superficial (dada em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Pt}$ ) e  $\rho$  é a densidade da Pt no valor de  $21.4 \text{ g cm}^{-3}$ .

Tabela 4.9 – Valores de densidade de corrente de pico máxima ( $j_{\text{máx}}$ ), valores de tamanho médio de cristalito (D), área superficial (S) e relação entre os planos cristalográficos.

Amostra	$j_{\text{máx}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	D (nm)	S ( $\text{m}^2\text{g}^{-1} \text{Pt}$ )*	$\frac{(200)}{(111)}$	$\frac{(220)}{(111)}$
Pt	-	-	-	0,53	0,31
NCD 40 VD. 100 $\text{mV s}^{-1}$	0,055	29,6	9,5	0,24	0,07
NCD 20 VD. 200 $\text{mV s}^{-1}$	0,260	30,0	9,4	0,27	0,18
NCD 20 VD. 100 $\text{mV s}^{-1}$	0,200	26,5	10,6	0,29	0,16
NCD 40 VD 200 $\text{mV s}^{-1}$	0,170	31,1	9,0	0,21	0,11

(JCPDS Card 04-0802)

Com relação aos tamanhos de cristalito, os eletrodepósitos obtidos com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tiveram os tamanhos de cristalitos médios calculados de 26,5 e 29,6 nm. Enquanto os eletrodepósitos obtidos com a velocidade de  $200 \text{ mV s}^{-1}$  tiveram o D maior, com valores calculados de 30,0 e 31,1 nm. O tamanho médio de cristalito é maior para o eletrodo de Pt/Ti com 40 ciclos de deposição e velocidade de  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Esse resultado está de acordo com as observações realizadas sobre as caracterizações morfológicas apresentadas na Figura 4.20. Em relação a quantidade de ciclos, para as eletrodepósitos obtidos em uma mesma velocidade, a amostra com maior número de ciclos de deposição apresenta um valor de tamanho médio calculado maior.

A partir dos dados de D foram determinadas as áreas superficiais (S) dos eletrodepósitos e verificou-se que o ganho na densidade de corrente de pico máxima ( $j_{\text{max}}$ ) não é simplesmente um efeito de área. Os dados obtidos estão relatados na Figura 4.22.

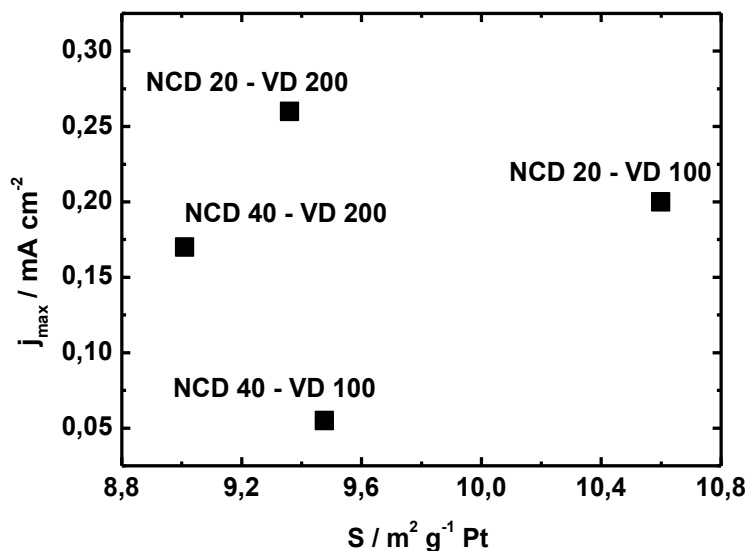


Figura 4.22 – Gráfico da relação entre a densidade de corrente de pico máxima ( $j_{\text{máx}}$ ) e a área superficial (S).

Analisando a Figura 4.22, nota-se que não há uma relação linear da área superficial com  $j_{\text{máx}}$ . Isso seria, então, um indicativo de que as respostas observadas nas densidades de correntes de eletro-oxidação de etanol não são um efeito de ganho de área superficial, mas um ganho real da amostra. Este comportamento

pode estar diretamente relacionado com as diferentes razões das intensidades dos picos dos diferentes planos cristalográficos da platina. Em outras palavras, é provável que a relação entre o ganho de densidade de corrente seja devido ao crescimento desigual de cada plano cristalográfico provocado pela irregularidade da superfície do substrato.

Os efeitos da estrutura superficial de monocristais de Pt com orientações cristalográficas são descritos na literatura [53, 54, 55], tanto em meio ácido como para meio básico. Em meio ácido, eletrodos monocristalinos com orientação cristalográfica (100) apresentam maiores densidades de corrente de eletro-oxidação de etanol do que os com orientação (110) e (111), sendo que essa última orientação é a que atinge os menores valores de densidade de corrente. Este comportamento se deve a diferença do mecanismo de oxidação de etanol nos diferentes planos. No caso da Pt (111), em meio ácido, a reação ocorre exclusivamente através da via que leva a formação de ácido acético. Enquanto que os eletrodos Pt (100) e (110) tem planos que favorecem a clivagem da ligação C-C, levando a formação de CO [54].

Portanto, considerando as simetrias dos planos (100) com (200) e a dos planos (110) com (220) temos que a razão entre o pico do plano (200), o mais eletrocataliticamente ativo para a reação de eletro-oxidação de etanol, com o do plano (111), mais intenso, para todos os eletrodepósitos é menor que quando calculado pela ficha padrão de Pt (JCPDS Card 04-0802), assim como a razão (220)/(111). Entretanto, a razão (200)/(111) varia pouco quando comparada a razão (220)/(111), indicando que possivelmente o aumento observado na densidade de corrente de eletro-oxidação de etanol (Figura 4.23), se deve, principalmente, pelo favorecimento do crescimento do plano (220), o que torna a amostra mais ativa para a oxidação total do etanol, sem passar pela etapa de produção do ácido acético.



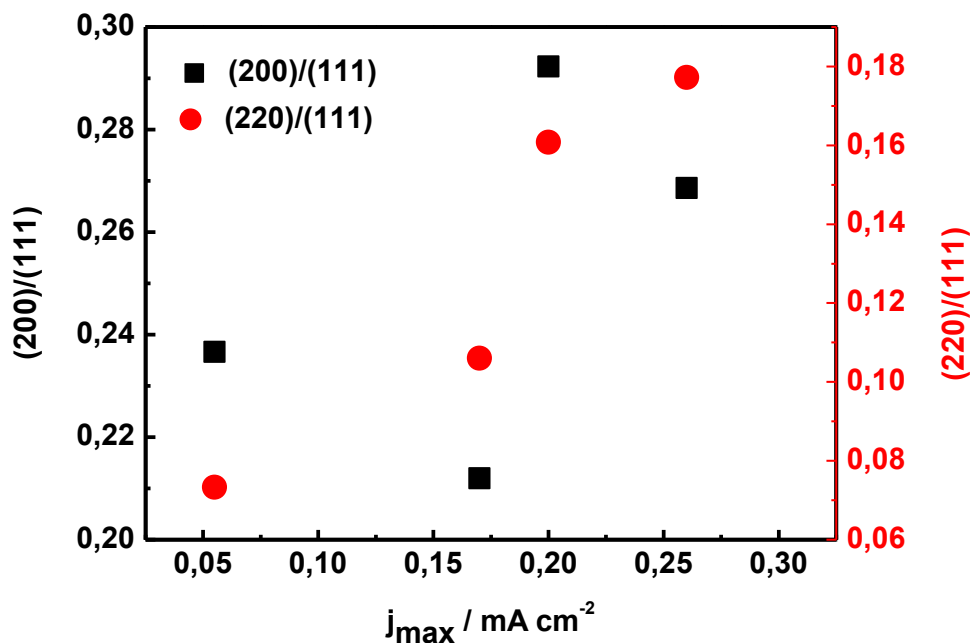


Figura 4.23 – Proporcionalidade entre os planos cristalográficos identificados nos eletrodepósitos e a relação com a densidade de corrente de pico máxima observada.

Após análise completa dos resultados do planejamento ficou evidenciado que a maior densidade de corrente de eletro-oxidação pode ser verificada para eletrodepósitos obtidos na condição de menor número de ciclos e maior velocidade de varredura. Além disso, o maior valor observado para a melhor condição deve estar associado a um efeito do crescimento do plano (220).

Com o objetivo de obter informações mais detalhadas sobre o sistema em estudo, foi empregada a metodologia de superfície de resposta (MSR) nas proximidades da melhor condição de resposta identificada pelo planejamento fatorial  $2^2$ . Dessa forma, esta nova etapa do trabalho buscou-se percorrer a superfície de resposta obtida no planejamento anterior com o objetivo de encontrar uma região ótima no sistema sob investigação.

A MSR é executada em duas etapas distintas denominadas modelagem e deslocamento. Na primeira, um modelo simples – geralmente linear – é ajustado aos valores da resposta. A segunda etapa consiste em percorrer o modelo ajustado em direção ao caminho de máxima inclinação, buscando encontrar uma região onde se observe um valor máximo para a resposta. Na Figura 4.24 pode ser observada a superfície de resposta encontrada a partir do planejamento inicial.

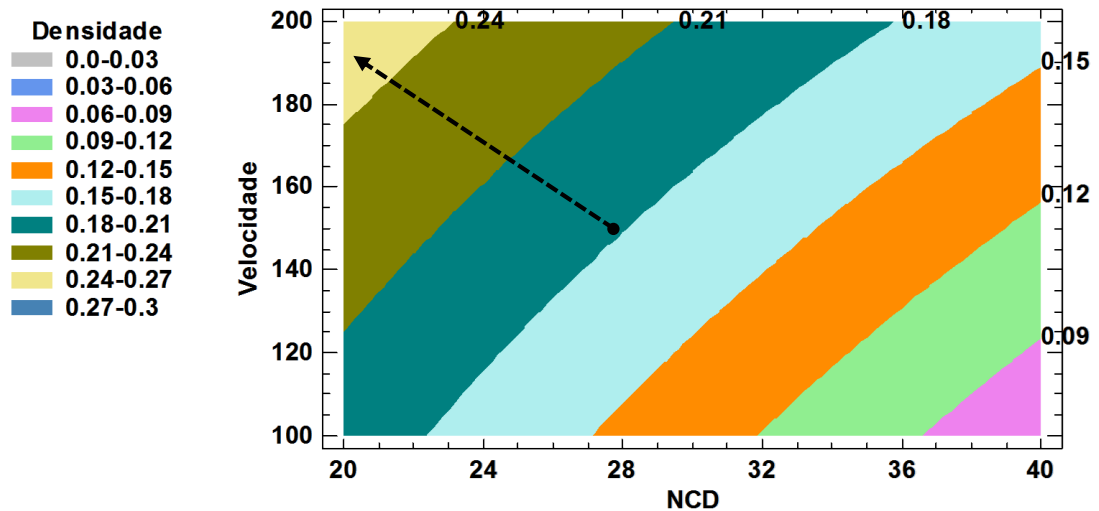


Figura 4.24 – Superfície de resposta para o planejamento  $2^2$  descrito na Tabela 4.6.

Na Figura 4.24, o caminho de máxima inclinação está indicado pela seta tracejada, ou seja, a densidade de corrente é maior com a maior velocidade de varredura de potenciais e o menor número de ciclos de deposição. Também foi constatado que a variação da densidade é maior quando a superfície de resposta é percorrida na direção paralela ao eixo do número de ciclos ao invés de caminhar na direção paralela ao eixo da velocidade. Esse resultado está de acordo com a maior significância estatística do efeito do NCD. O planejamento em questão pode ser descrito pela equação a seguir:

$$y = 0,169 (0,0052) - 0,111 (0,0103) * x_1 + 0,076 (0,0103) * x_2 \text{ (Equação 4.9)}$$

Sendo  $x_1$  e  $x_2$  as variáveis NCD e velocidade de varredura, respectivamente. Para encontrar a região de máxima inclinação, deve-se fazer deslocamentos ao longo dos eixos  $x_1$  e  $x_2$  na proporção da Equação 4.10.

$$\frac{0,076}{(-0,111)} = -0,684 \text{ (Equação 4.10)}$$

Essa última equação indica que para cada unidade recuada de  $x_1$  devemos avançar 0,684 unidades de  $x_2$ . Cada unidade de  $x_1$  e  $x_2$  corresponde a 10 ciclos e 50  $\text{mV s}^{-1}$ , respectivamente. O caminho de máxima inclinação deve partir do ponto

central. Assim, os experimentos realizados nesta etapa e que correspondem à região indicada pela seta da Figura 4.24 estão descritos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Definição dos experimentos empregados no estudo do caminho de máxima inclinação.

Experimento	NCD	VD
1	30 ciclos	150 mV s <sup>-1</sup>
2	25 ciclos	167 mV s <sup>-1</sup>
3	20 ciclos	184 mV s <sup>-1</sup>
4	15 ciclos	201 mV s <sup>-1</sup>
5	10 ciclos	218 mV s <sup>-1</sup>
6	5 ciclos	235 mV s <sup>-1</sup>

Nas Figuras 4.25 e 4.26 constam as caracterizações eletroquímicas dos eletrodepósitos de Pt sobre substratos de Ti obtidos a partir das condições experimentais representadas na Tabela 4.10.

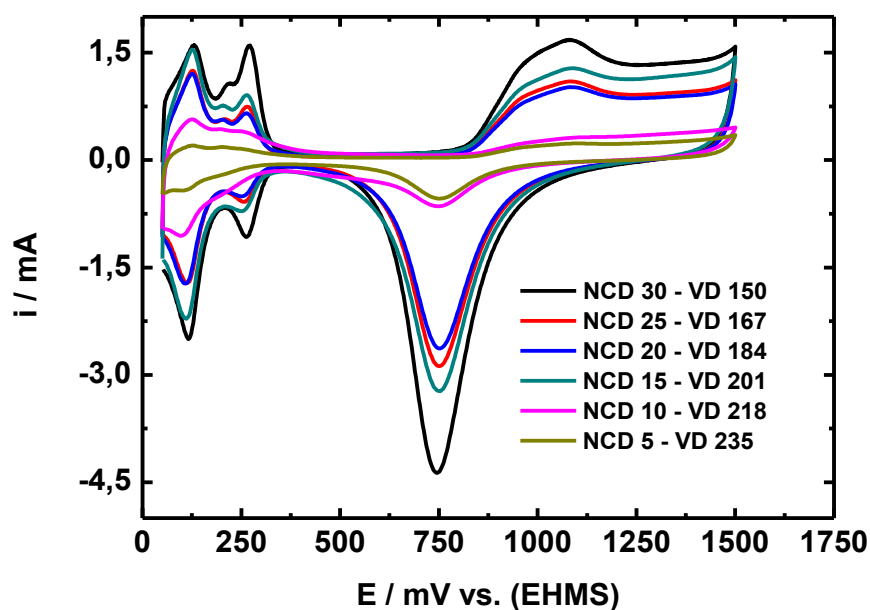


Figura 4.25 – Caracterizações eletroquímicas realizadas por VC em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> na velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup>, dos eletrodepósitos obtidos a partir das condições experimentais definidas na metodologia baseada na região de máxima resposta.

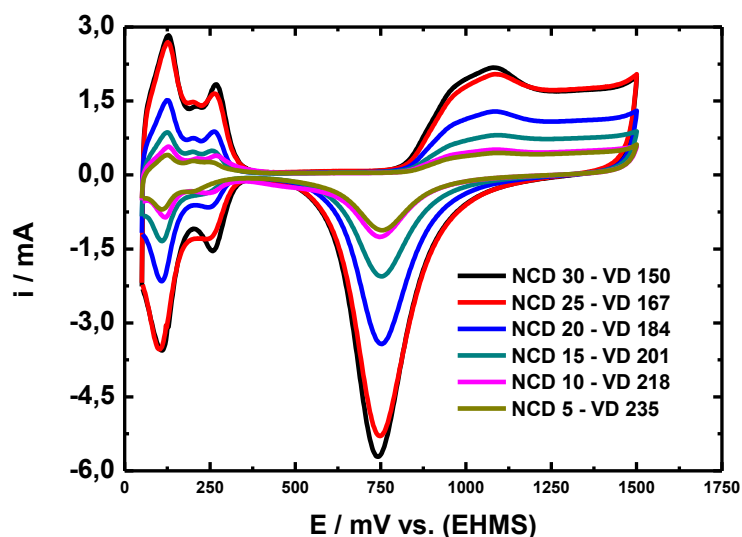


Figura 4.26 – Caracterizações eletroquímicas realizadas por VC em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , dos eletrodepósitos obtidos a partir das condições experimentais definidas na metodologia de caminho de máxima resposta. Replicata.

Os resultados obtidos também correspondem a resposta típica da platina policristalina em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). No entanto, observa-se a perda de definição dos picos referentes aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio com a diminuição do número de ciclos de deposição. Este resultado sugere que para um número muito pequeno de ciclos de deposição (5 ciclos) a área exposta do substrato tenha influência significativa no comportamento eletroquímico do eletrodo.

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam os dados da eletro-oxidação de etanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

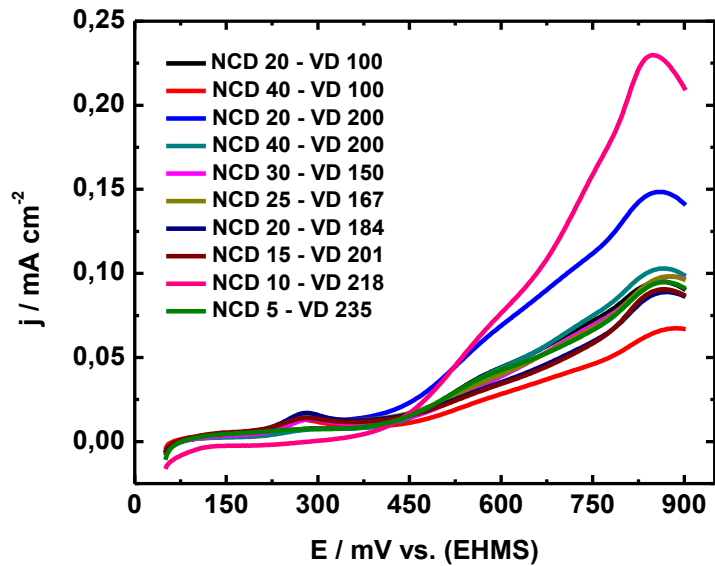


Figura 4.27 – Densidades de corrente para a eletro-oxidação de EtOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 20 mVs<sup>-1</sup>.

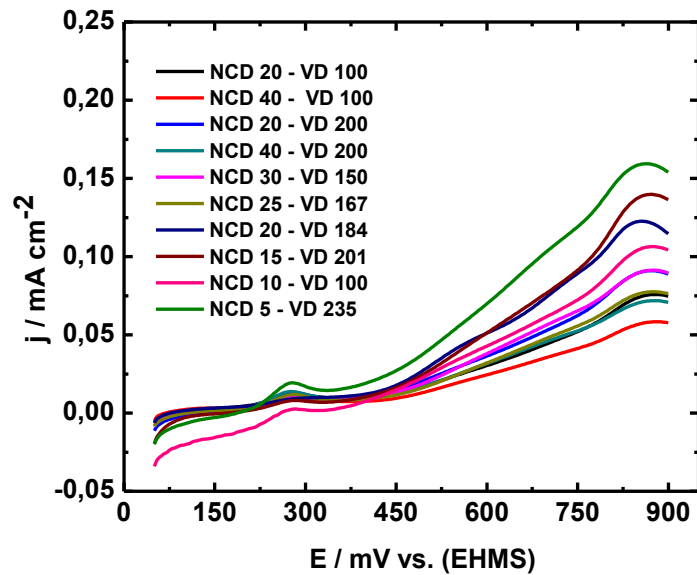


Figura 4.28 – Densidades de corrente para a eletro-oxidação de EtOH 0,1 molL<sup>-1</sup> a 20 mVs<sup>-1</sup>.  
Replicata.

O comportamento eletroquímico observado para o processo de eletro-oxidação de etanol é similar ao apresentado na Figura 4.4. A Tabela 4.11 apresenta os resultados de densidade de corrente obtidos para cada experimento do caminho de máxima inclinação.

Tabela 4.11 – Resultados dos experimentos executados no caminho de máxima inclinação.

Experimento	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )			
	Replicata	Média	Desvio	
30 ciclos – 150 mVs <sup>-1</sup>	0,098	0,091	0,095	0,005
25 ciclos – 167 mVs <sup>-1</sup>	0,098	0,078	0,088	0,015
20 ciclos – 184 mVs <sup>-1</sup>	0,088	0,120	0,104	0,023
15 ciclos – 201 mVs <sup>-1</sup>	0,090	0,130	0,110	0,028
10 ciclos – 218 mVs <sup>-1</sup>	0,220	0,100	0,160	0,085
5 ciclos – 235 mVs <sup>-1</sup>	0,090	0,150	0,120	0,042

Ao percorrer-se a Tabela 4.11 a partir do primeiro experimento em direção aos experimentos que correspondem a uma diminuição do número de ciclos e aumento da velocidade de varredura, observa-se que há uma tendência ao aumento da densidade de corrente média, atingindo um máximo com o eletrodepósito obtido com 10 ciclos e velocidade de 218 mV s<sup>-1</sup>. O experimento subsequente – 5 ciclos e velocidade de 235 mV s<sup>-1</sup> – apresenta um valor médio de densidade de corrente menor, o que pode indicar que a região de máximo da superfície de resposta foi atingida na condição experimental anterior e ultrapassada nesta condição. Entretanto, ambas as condições descritas apresentam uma menor reprodutibilidade dada pelos maiores desvios das medidas. O experimento realizado com 15 ciclos e velocidade de 201 mV s<sup>-1</sup>, apesar de apresentar menor densidade média de corrente, é mais reprodutível e, portanto, pode ser considerado como uma condição mais adequada de obtenção do eletrodepósito.

A região estabelecida a partir da condição experimental de máxima resposta – 10 ciclos de deposição e velocidade de 218 mV s<sup>-1</sup> – foi examinada com mais atenção. Além da análise da melhor condição (10 ciclos de deposição e velocidade de 218 mV s<sup>-1</sup>), foram realizadas, também, caracterizações de uma condição intermediária e da pior condição avaliada de acordo no planejamento descrito na Tabela 4.11.

#### 4.5 Caracterização Eletroquímica por Cronoamperometria

As condições escolhidas nesta parte do estudo podem ser observadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Condições de obtenção dos eletrodepósitos avaliados nos experimentos de Cronoamperometria.

<b>NCD (ciclos)</b>	<b>VD (mV s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desempenho</b>
10	218	Melhor Desempenho
30	150	Desempenho Mediano
40	100	Pior Desempenho

Por meio da análise das curvas de varredura anódica (Figuras 4.27 e 4.28) para o processo de eletro-oxidação de EtOH observou-se que o máximo de densidade de corrente ( $j_{\max}$ ) está próximo à 850 mV para todos os eletrodepósitos avaliados e representados na Tabela 4.11. Para um estudo eletroquímico mais detalhado, as condições de depósitos escolhidas (Tabela 4.12) foram avaliadas por cronoamperometria no potencial de 850 mV durante 600 s. Na Figura 4.29 estão representados os cronoamperogramas e na Figura 4.30 os valores de  $j_{\max}$  em função das condições estabelecidas.

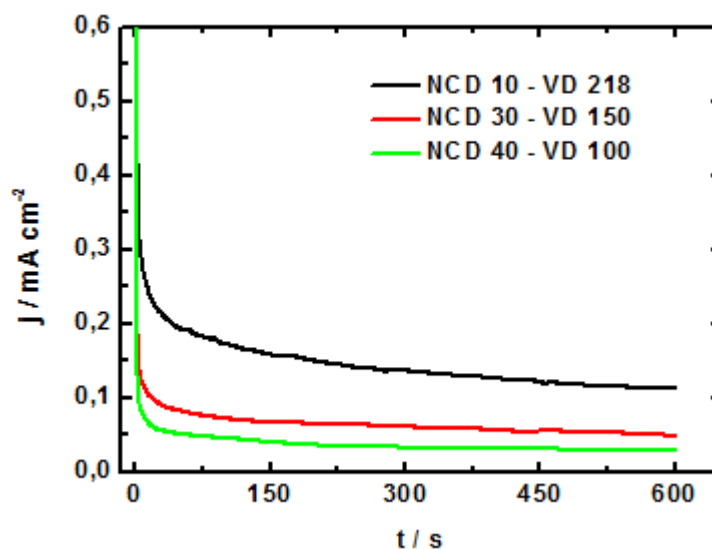


Figura 4.29 – Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de EtOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , no potencial de  $850 \text{ mV}$  durante  $600 \text{ s}$  de reação.

De acordo com os cronoamperogramas da Figura 4.29, podemos observar que há a diminuição da densidade de corrente ao longo das curvas. Assim como nos experimentos de VC, a tendência é que eletrodepósitos obtidos com menores NCD e maiores VD apresentem maiores valores de densidade de corrente como pode ser visualizado na Figura 4.30.

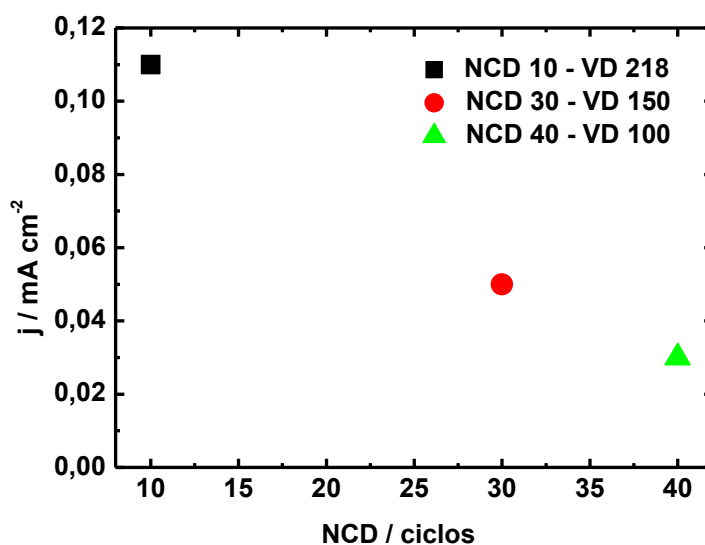


Figura 4.30 – Densidades de corrente após  $600 \text{ s}$  para as diferentes condições avaliadas.



A partir do resultado da Figura 4.30, em que a melhor condição de depósito obtida em todo planejamento fatorial foi 10 ciclos a  $218 \text{ mV s}^{-1}$ , foram utilizados diferentes valores de potenciais a fim de avaliar a relação entre potencial e densidade de corrente máxima para o processo em estudo. Os resultados são apresentados na Figura 4.31.

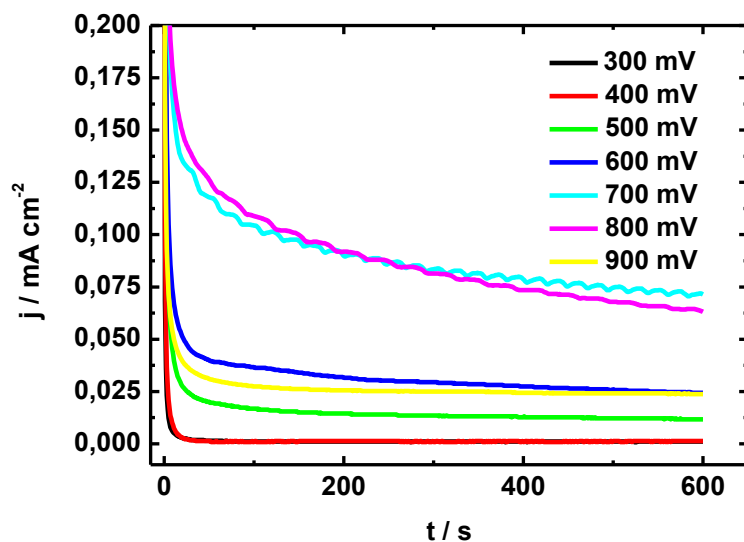


Figura 4.31 – Cronoamperogramas para a eletro-oxidação de EtOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , em diferentes potenciais durante 600 s.

Para uma melhor análise, a relação de dependência da densidade de corrente máxima com o valor do potencial após 600 s está representada na Figura 4.32

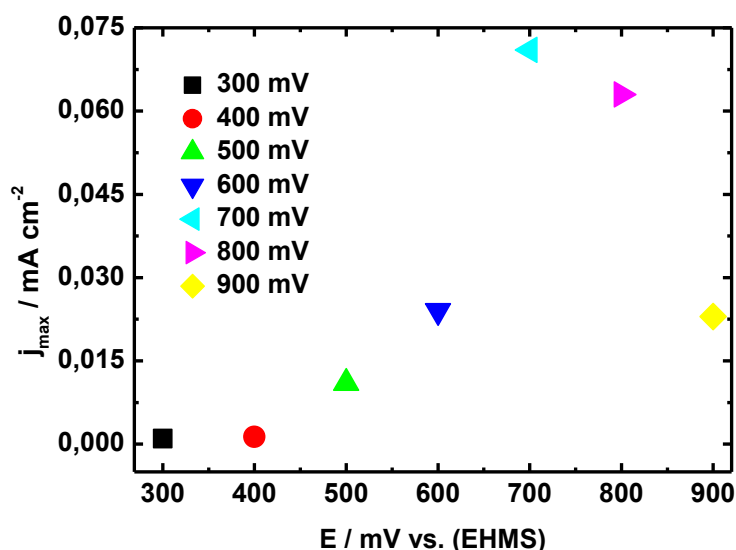


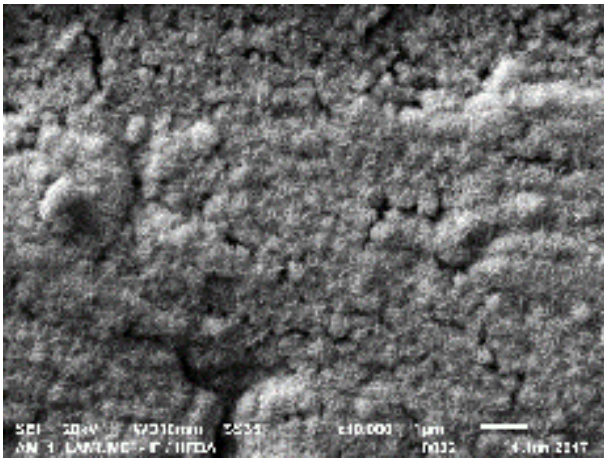
Figura 4.32 – Densidades de corrente após 600 s para diferentes valores de potencial.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.31 e 4.32 estão de acordo o comportamento voltamétrico observado na Figura 4.18, ou seja, o potencial de *onset* é por volta de 500 mV, entretanto, observa-se um deslocamento para potenciais mais negativos da região de densidade de corrente de pico em relação ao eletrodepósito obtido com 20 ciclos a 200 mV s<sup>-1</sup> ( $j_{\max}$  em 850 mV). Neste caso, a região de densidade máxima ficou entre 700 e 800 mV. Após o potencial de 800 mV observa-se uma queda drástica na densidade de corrente. Assim, para que o efeito eletrocatalítico da Pt seja eficiente é preciso altos sobrepotenciais para que se atinja o  $j_{\max}$  para o processo de eletro-oxidação de etanol [56].

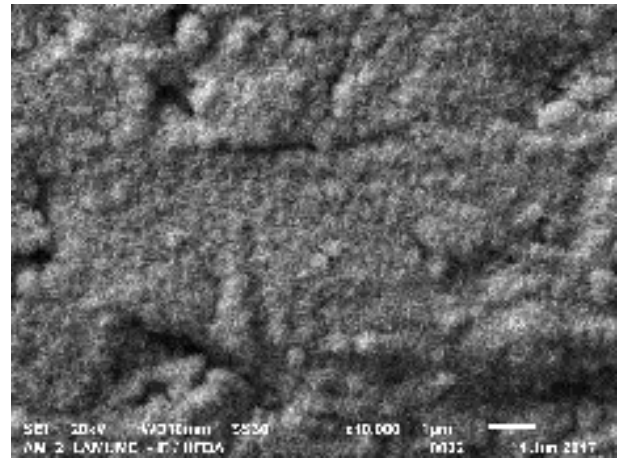
As caracterizações morfológicas dos diferentes eletrodepósitos antes e após o processo de eletro-oxidação de EtOH são apresentadas nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.35.

Verifica-se, na sequência de figuras, que não houve diferenças significativas das morfologias observadas antes e após o processo de eletrodeposição. Também não foram observadas diferenças na morfologia dos eletrodepósitos antes e depois do processo de eletro-oxidação. Além disso, a morfologia foi a mesma observada anteriormente. A principal diferença está na quantidade de Pt depositada, com o aumento do número de ciclos de deposição. Observa-se um maior grau de recobrimento do substrato de Ti quanto maior for o número de ciclos de deposição. As análises de EDS corroboram com estes resultados.

**Antes**

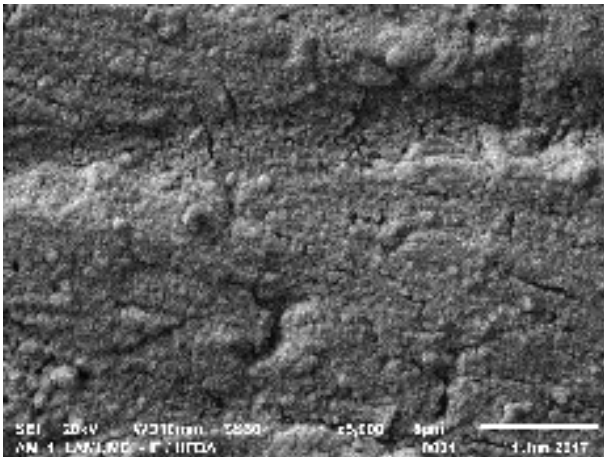


**x 5.000**

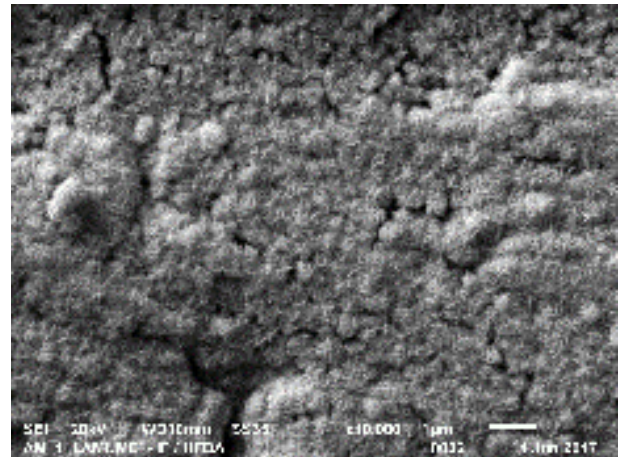


**x 10.000**

**Após**



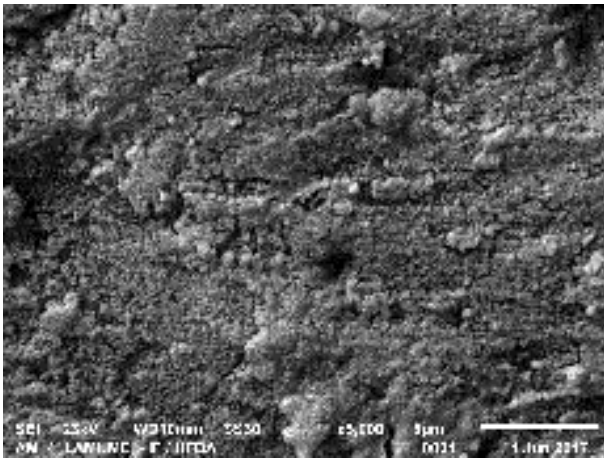
**x 5.000**



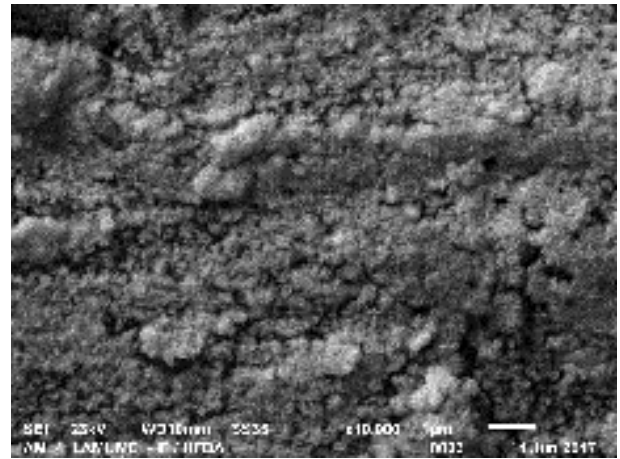
**x 10.000**

Figura 4.33 – Caracterizações morfológicas antes e após o processo de eletro-oxidação de EtOH para o eletrodeposito com NCD = 40 ciclos e VD = 100 mV s<sup>-1</sup>.

**Antes**

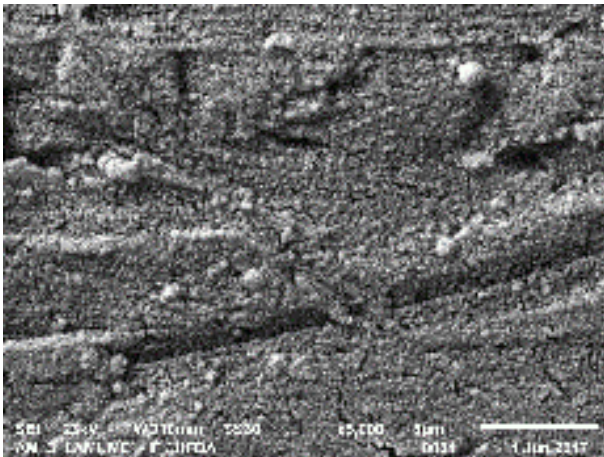


**x 5.000**

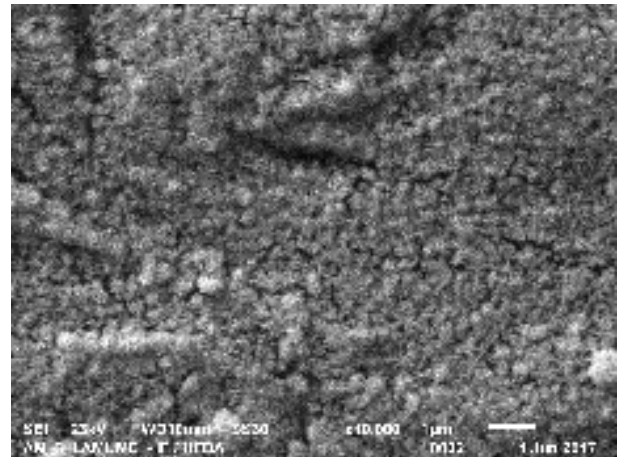


**x 10.000**

**Após**



**x 5.000**

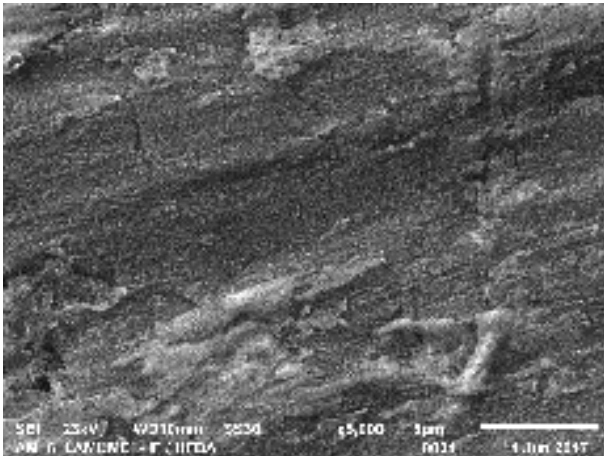


**x 10.000**

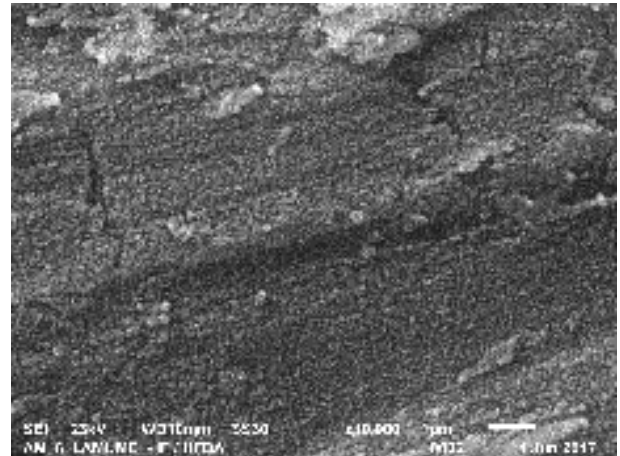
Figura 4.34 – Caracterizações morfológicas antes e após o processo de eletro-oxidação de EtOH para o eletrodeósito com NCD = 30 ciclos e VD = 150 mV s<sup>-1</sup>.



**Antes**

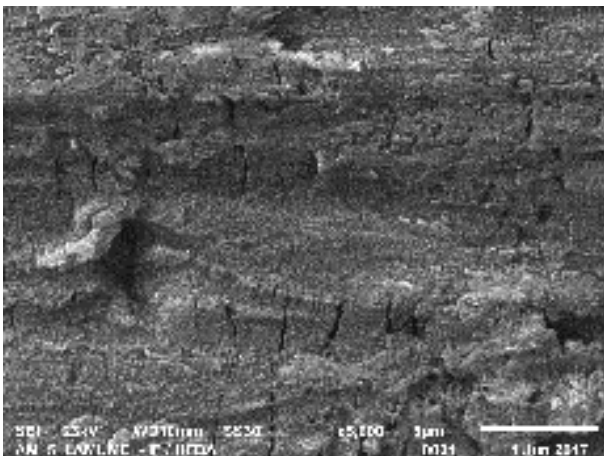


**x 5.000**

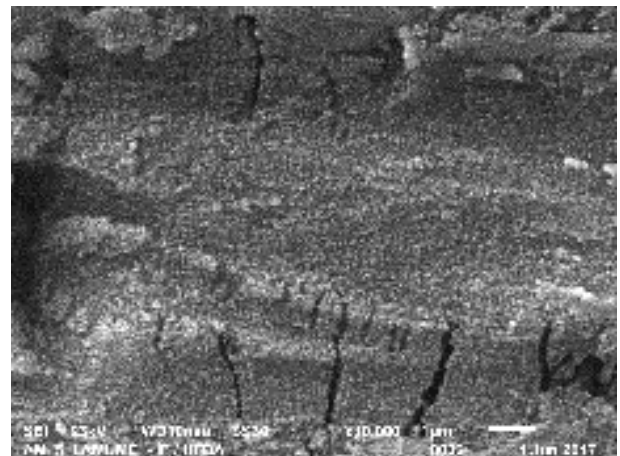


**x 10.000**

**Após**



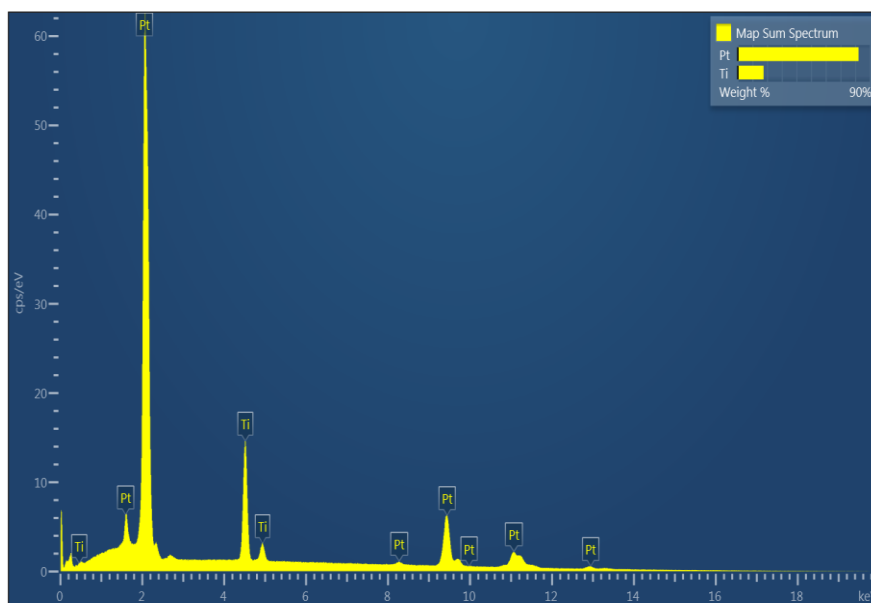
**x 5.000**



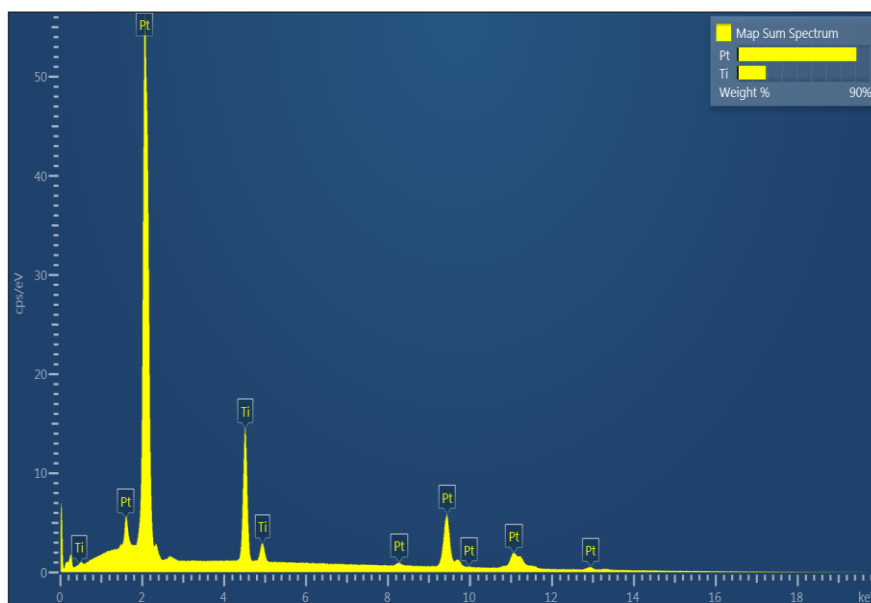
**x 10.000**

Figura 4.35 – Caracterizações morfológicas antes e após o processo de eletro-oxidação de EtOH para o eletrodepósito com NCD = 10 ciclos e VD = 218 mV s<sup>-1</sup>.

Os resultados das análises de EDS são apresentados nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38.

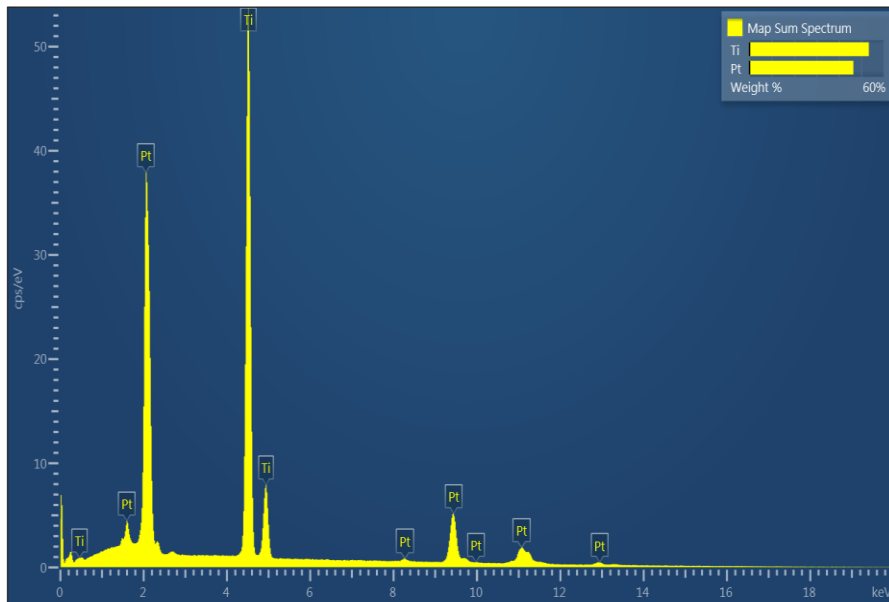


(a)

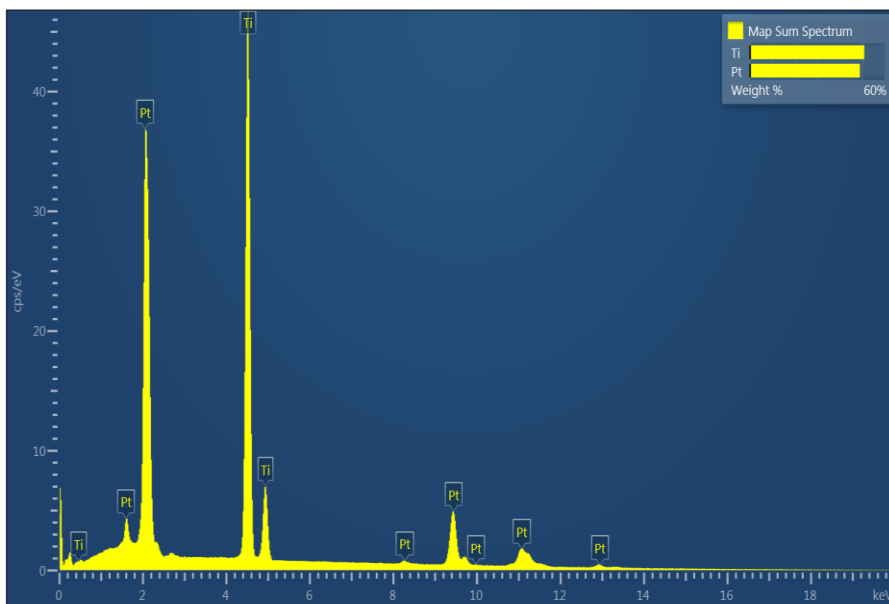


(b)

Figura 4.36 – Espectro de EDS da amostra NCD: 40 ciclos VD: 100 mV s<sup>-1</sup>. (a) Antes e (b) Após o processo de eletro-oxidação.

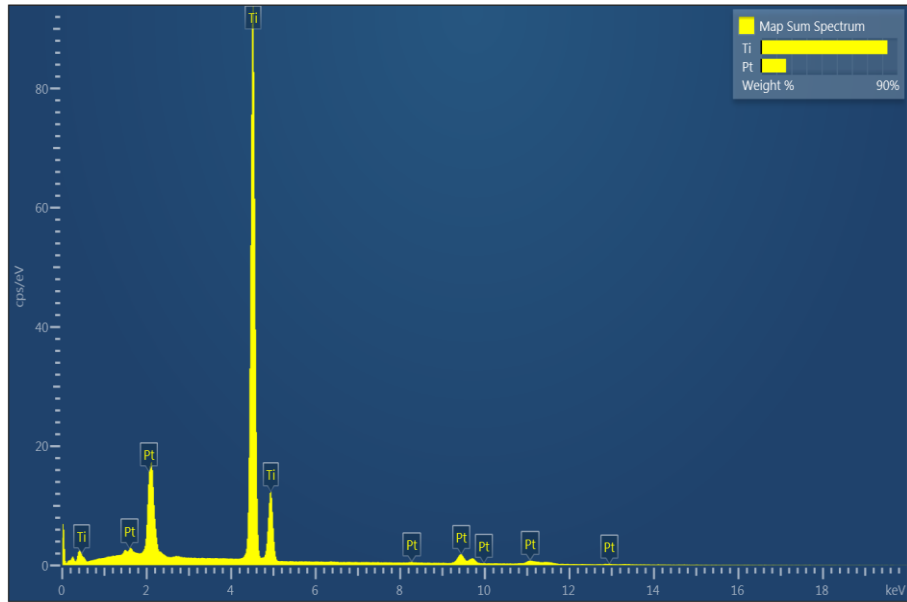


(a)

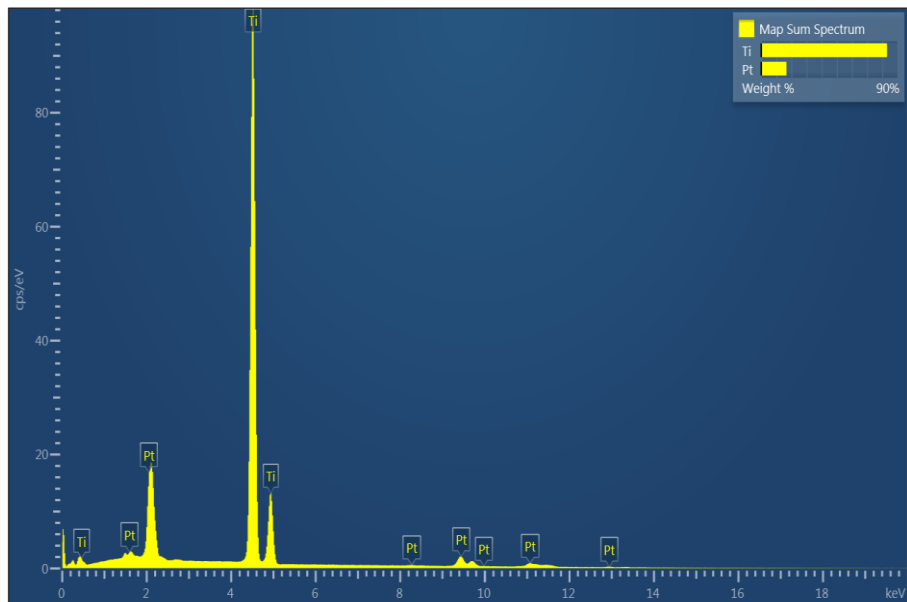


(b)

Figura 4.37 – Espectro de EDS da amostra NCD: 30 ciclos VD: 150 mV s<sup>-1</sup>. (a) Antes e (b) Após o processo de eletro-oxidação.



(a)



(b)

Figura 4.38 – Espectro de EDS da amostra NCD: 10 ciclos VD: 218 mV s<sup>-1</sup>. (a) Antes e (b) Após o processo de eletro-oxidação.

As porcentagens em massa entre a quantidade de Pt e Ti, antes e após o processo de eletro-oxidação são apresentadas na Tabela 4.13.



Tabela 4.13 – Porcentagens (%) em massa de Pt e Ti nos eletrodepósitos.

Amostra	% em massa de Pt		% em massa de Ti	
	Antes	Após	Antes	Após
NCD = 40 ciclos VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	82,36	80,85	17,64	19,15
NCD = 30 ciclos VD = 150 mV s <sup>-1</sup>	46,54	49,01	51,46	50,99
NCD = 10 ciclos VD = 218 mV s <sup>-1</sup>	16,51	16,79	83,49	83,21

A partir dos dados apresentados, pode-se verificar que os valores obtidos de porcentagem em massa para os eletrodepósitos de Pt antes e após o processo de eletro-oxidação são muito próximos, o que indica estabilidade dos eletrodepósitos. Além disso, quando se compara as 3 condições avaliadas, também, pode ser observado que a % em massa de Pt aumenta com o aumento do número de ciclos de deposição.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores das áreas eletroquimicamente ativas dos depósitos antes e após o processo de eletro-oxidação.

Tabela 4.14 – Valores de  $A_{EA}$  antes e após do processo de eletro-oxidação de EtOH.

Amostra	$A_{EA}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{EA}$ (cm <sup>2</sup> )
	Antes	Após
NCD = 10 ciclos VD = 218 mV s <sup>-1</sup>	8,00	7,97
NCD = 30 ciclos VD = 150 mV s <sup>-1</sup>	38,47	31,91
NCD = 40 ciclos VD = 100 mV s <sup>-1</sup>	95,33	77,19

Ao analisar a Tabela 4.14, observa-se que quanto maior for o NCD, maior será a diminuição do valor da  $A_{EA}$  após a eletro-oxidação de EtOH. Comparando os dados, verifica-se que a perda de  $A_{EA}$ , após o processo de eletro-oxidativo, é de aproximadamente de 19% para o eletrodepósito de 40 ciclos, seguida de uma perda

de 17% para o de 30 ciclos, enquanto que a perda para o de 10 ciclos é insignificante.

Os resultados do planejamento fatorial descritos até o presente momento apontaram que eletrodos com um maior número de ciclos ( $> 10$ ) são mais reprodutíveis. Entretanto, os últimos estudos apresentados indicam que os eletrodos com  $NCD = 10$  ciclos e  $VD = 218 \text{ mV s}^{-1}$  continuam apresentando o melhor desempenho eletrocatalítico e ainda estabilidade após o processo de eletro-oxidação. Assim, para uma investigação complementar foi realizado o uso de planejamento composto central  $2^2 +$  estrela que será detalhado no Item 4.6.

#### **4.6 Planejamento composto central ( $2^2 +$ estrela)**

O planejamento composto central ( $2^2 +$  estrela) foi empregado com ponto central situado na condição que ofereceu maior densidade de corrente média (10 ciclos e velocidade de  $218 \text{ mV s}^{-1}$ ). Foi considerado que cada nível do fator número de ciclos variasse 6 unidades, enquanto que para a variação da velocidade, a variação de cada nível no planejamento foi de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Assim, para o número de ciclos, o nível mais baixo correspondeu a 4 ciclos e o mais alto, 16 ciclos. Para a velocidade, o nível mais baixo correspondeu a velocidade de  $170 \text{ mV s}^{-1}$  e o nível mais alto a  $270 \text{ mV s}^{-1}$ . Essa é a parte quadrada do planejamento composto central  $2^2 +$  estrela. A parte estrela do planejamento foi obtida a partir da rotação do planejamento quadrado em 45 graus, resultando em mais dois níveis para cada variável, totalizando cinco níveis para cada variável. Com esse número de níveis, é possível o ajuste de uma função mais complexa do que a função linear aos valores da resposta e, portanto, o encontro de um possível ponto de máximo.

A Tabela 4.15 apresenta a matriz do planejamento composto central  $2^2 +$  estrela com os resultados de densidade de corrente obtidos pela execução dos experimentos. Neste caso, somente o ponto central foi executado em replicata ( $n = 4$ ) para estimativa do erro padrão dos experimentos.

Tabela 4.15 – Resultados dos experimentos executados no planejamento composto central  $2^2$  + estrela.

<b>Experimento</b>	<b>j (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
NCD 19 VD 220 mVs <sup>-1</sup>	0,100
NCD 16 VD 170 mVs <sup>-1</sup>	0,120
NCD 10 VD 150 mVs <sup>-1</sup>	0,110
NCD 10 VD 290 mVs <sup>-1</sup>	0,080
NCD 16 VD 270 mVs <sup>-1</sup>	0,021
NCD 1 VD 220 mVs <sup>-1</sup>	0,025
NCD 4 VD 270 mVs <sup>-1</sup>	0,090
NCD 4 VD 170 mVs <sup>-1</sup>	0,050
NCD 10 VD 220 mVs <sup>-1</sup>	0,040
NCD 10 VD 220 mVs <sup>-1</sup>	0,020
NCD 10 VD 220 mVs <sup>-1</sup>	0,012
NCD 10 VD 220 mVs <sup>-1</sup>	0,060

A Tabela 4.16 apresenta os resultados da análise de variância decorrente do ajuste das respostas de densidade de corrente ao modelo quadrático. Observa-se que nenhum dos efeitos principais é significativo na região experimental delineada nesta etapa do trabalho. Isso significa que a influência dessas variáveis sobre a variação da densidade de corrente de eletro-oxidação é da mesma ordem do erro experimental. Observa-se também que o termo de interação entre a velocidade de varredura e o número de ciclos (termo AB) e o termo quadrático relativo à velocidade de varredura (termo BB) são significativos a um nível de confiança de 95%. O modelo quadrático proposto para o ajuste dos dados é adequado, dado que não há falta de ajuste, como observado pelo valor de P muito maior que 0,05 para esse parâmetro.

Tabela 4.16 – ANOVA para a resposta densidade obtida da execução do planejamento composto central  $2^2$  + estrela.

Fonte de variação	SS	gl	MQ	Razão F	Valor-p
A:NCD	0,00143289	1	0,00143289	3,10	0,1767
B:Velocidade	0,00128591	1	0,00128591	2,78	0,1941
AA	0,00102011	1	0,00102011	2,20	0,2342
AB	0,00483025	1	0,00483025	10,44	0,0482
BB	0,00533611	1	0,00533611	11,53	0,0426
Falta de ajuste	0,00155868	3	0,00051956	1,12	0,4632
Erro puro	0,001388	3	0,000462667		
Total (corr.)	0,0161447	11			

A Figura 4.39 apresenta o gráfico de Pareto para esta mesma análise. Ele reproduz as conclusões obtidas da avaliação da ANOVA presente na Tabela 4.16, ou seja, que os efeitos principais não são significativos no domínio experimental estudado, e que os termos AB e BB são significativos. Entretanto, o diagrama de Pareto permite verificar de que forma os efeitos significativos alteram a resposta. O efeito BB, por exemplo, trata-se do termo quadrático da velocidade de varredura no modelo. No diagrama de Pareto este efeito tem sinal positivo.

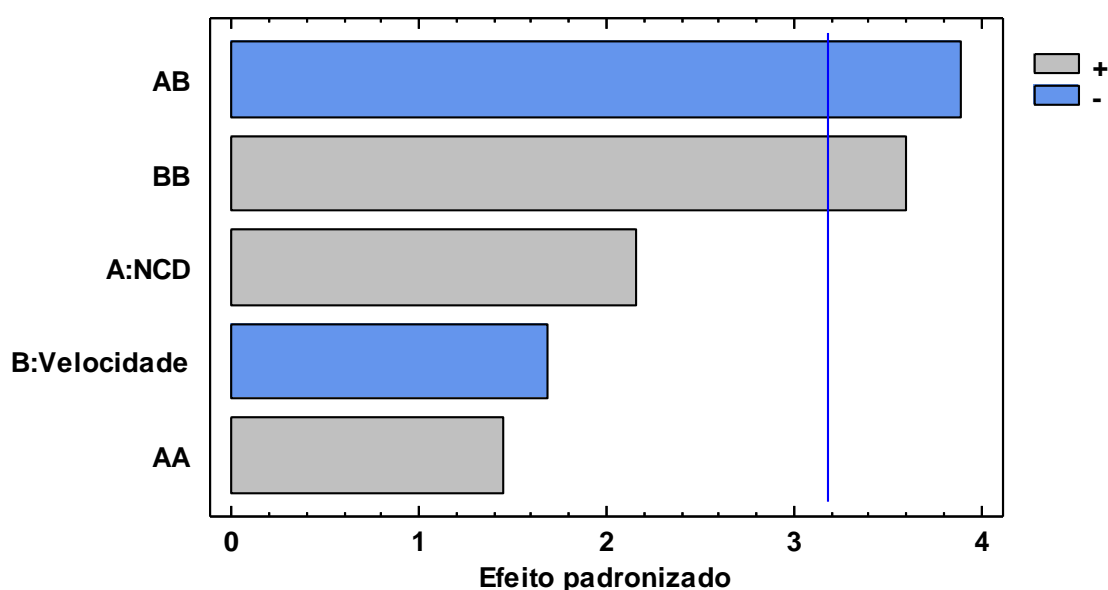


Figura 4.39 – Gráfico de Pareto da análise do planejamento composto central  $2^2$  + estrela.

Na Figura 4.40 observa-se a variação da densidade de corrente em função da mudança nos níveis dos fatores principais. É importante salientar que, como os fatores principais não são significativos, o aumento de densidade de corrente em função do aumento do número de ciclos, ou a diminuição da densidade de corrente em função do aumento da velocidade, não são verdadeiros. Entretanto, como o termo BB é significativo, a variação da velocidade de varredura apresenta comportamento não-linear significativo com um ponto de mínimo.

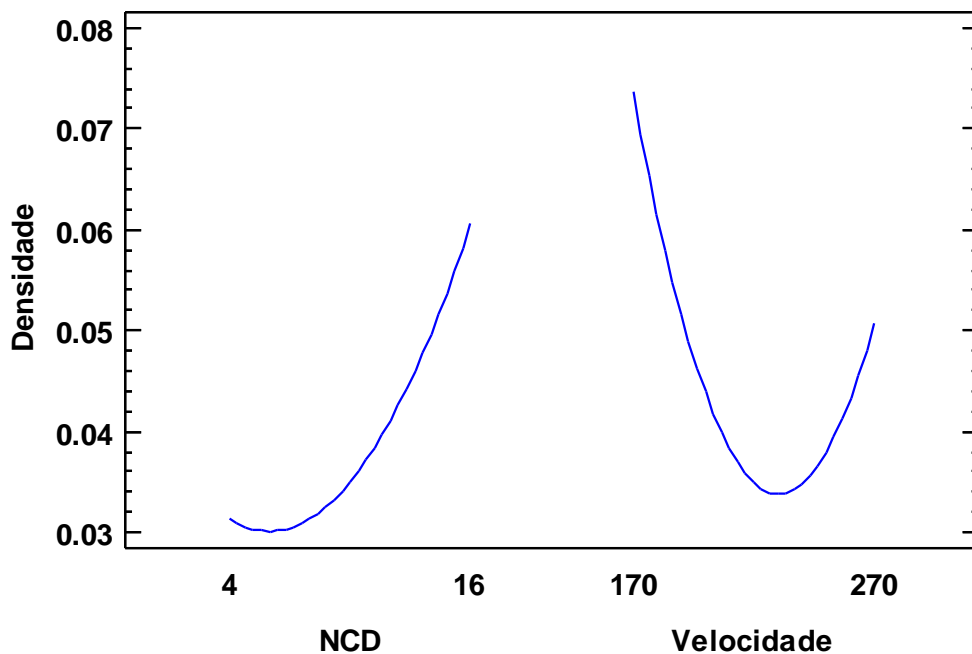


Figura 4.40 – Gráfico da variação da resposta densidade em função dos efeitos principais para o planejamento composto central  $2^2$  + estrela.

Em relação ao efeito AB, este significa que a variação da resposta densidade de corrente em função da velocidade de varredura depende do nível em que a variável número de ciclos se apresenta, tem sinal negativo. Conseqüentemente, um efeito antagônico se apresenta na interação entre as variáveis velocidade de varredura e número de ciclos. A Figura 4.41 apresenta uma representação deste efeito. Nesta figura se representa como ocorre a variação da densidade de corrente em função da mudança nos níveis do fator número de ciclos.

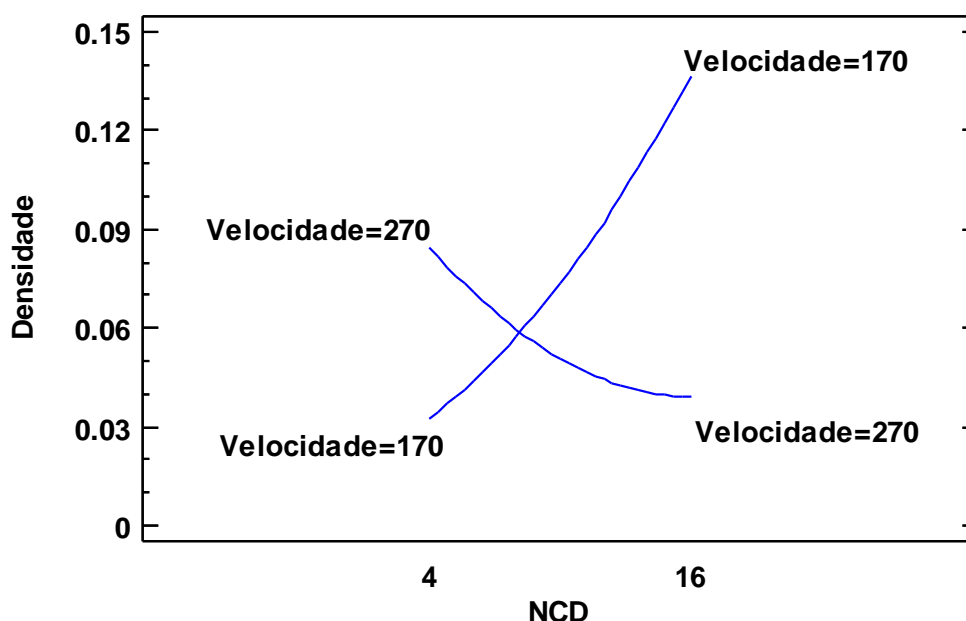


Figura 4.41 – Gráfico da variação da resposta densidade em função do efeito de interação entre a velocidade de varredura e o número de ciclos (NCD) para o planejamento composto central  $2^2$  + estrela.

Observa-se que o aumento do número de ciclos tem consequências diferentes sobre a variação da densidade de corrente em função do nível em que a velocidade de varredura se apresenta. Assim, quando a velocidade de varredura está no seu nível mais baixo, o aumento do número de ciclos causa um aumento significativo na densidade de corrente. Entretanto, um comportamento antagônico foi observado quando o fator velocidade de varredura está no nível mais alto, pois o aumento do número de ciclos, nesse caso, causa uma diminuição significativa na densidade de corrente. Esse comportamento pode estar relacionado à quantidade de Pt empregada, bem como o recobrimento do substrato de Ti na preparação do eletrodepósito. Assim, com um maior número de ciclos e velocidade mais alta, uma maior quantidade de Pt pode estar sendo depositada, levando à formação de um eletrodepósito com características electrocatalíticas similares ao *bulk* de Pt. Ainda, mantendo-se o maior número de ciclos, mas com uma velocidade de varredura mais baixa, a quantidade de Pt depositada é menor e a eletro-oxidação é favorecida. Por outro lado, um número muito pequeno de ciclos pode não depositar Pt suficiente e deixar exposta a superfície do substrato de Ti, se a velocidade de varredura empregada é baixa. Para um número de ciclos menor, a deposição da Pt pode ser

favorecida pelo aumento da velocidade de varredura, com conseqüente melhora na capacidade eletrocatalítica do depósito.

A Figura 4.42 apresenta a superfície de resposta obtida para esta etapa do trabalho. Duas regiões de obtenção de eletrodépósitos com maior capacidade de eletro-oxidação podem ser identificadas: a primeira região está situada em torno de 20 ciclos, com velocidades empregadas até 200  $\text{mVs}^{-1}$ ; a segunda região emprega um número pequeno de ciclos, porém com velocidades de varredura superiores a 275  $\text{mVs}^{-1}$ . Entretanto, cabe ressaltar que os depósitos obtidos a partir de um número pequeno de ciclos são pouco reproduzíveis, como verificado nos experimentos da Tabela 4.11 para os depósitos obtidos com 10 ciclos e 218  $\text{mVs}^{-1}$  ou com 5 ciclos e 235  $\text{mVs}^{-1}$ , e para os depósitos relacionados ao ponto central do planejamento composto  $2^2$  + estrela, elencados na Tabela 4.15. Assim, sugere-se o emprego das condições experimentais estabelecidas na primeira região para a obtenção dos eletrodépósitos de Pt.

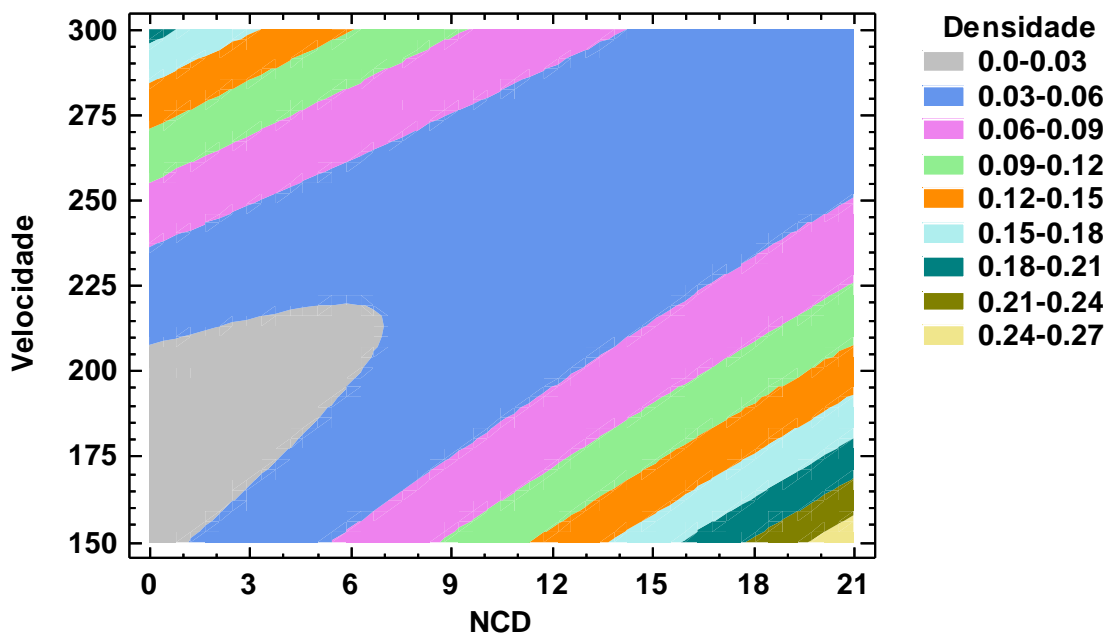


Figura 4.42 – Superfície de resposta para o planejamento composto central  $2^2$  + estrela.

## 5 CONCLUSÕES

Na primeira parte do estudo o eletrodepósito obtido com 20 ciclos de deposição a uma velocidade de varredura de potenciais de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  foi o que demonstrou ser a condição mais eficiente para a eletro-oxidação do etanol. Já o eletrodepósito com 100 ciclos na mesma velocidade foi o que apresentou o menor valor de densidade de corrente para o processo em estudo. Esse comportamento indica que, apesar do aumento da quantidade de Pt eletrodepositada e da  $A_{EA}$ , há um número menor de sítios ativos para que a reação de eletro-oxidação ocorra ou ainda a superfície se torna menos ativa com depósitos mais espessos.

A utilização do planejamento fatorial, na segunda parte do trabalho, demonstrou ser uma ferramenta de grande utilidade para o estudo da eletrodeposição de Pt sobre substratos de Ti com a finalidade de eletro-oxidar etanol. Por meio dessa técnica quimiométrica foi possível confirmar a tendência inicialmente constada que, em geral, um depósito obtido com um menor número de ciclos de deposição e maior velocidade de varredura de potenciais terá melhor desempenho em relação ao processo de eletro-oxidação de etanol.

A técnica de DRXIR permitiu entender a razão da tendência em alcançar maiores valores de densidades de corrente com menores números ciclos de deposição. O motivo pode estar relacionado com as diferenças nas intensidades relativas dos picos para cada eletrodepósito, o que pode indicar um efeito da morfologia do substrato no crescimento dos planos (200) e (220) (simétricos aos planos (100) e (110)) aqueles que, segundo a literatura, são os mais eletrocataliticamente ativos para a eletro-oxidação de etanol. A proporção entre os planos cristalográficos (220) e (111) é maior e faz com que a eficiência do processo seja maior, já que o plano (111) é o menos reativo para a reação de eletro-oxidação de etanol.

Por meio da metodologia de superfície de resposta gerada a partir do planejamento inicial foi possível verificar que os maiores valores de densidade de corrente estão em torno de eletrodepósitos realizados com 10 ciclos de deposição a  $218 \text{ mV s}^{-1}$ . Cabe ressaltar também que os estudos cronoamperométricos da condição ótima antes e após o processo de eletro-oxidação de EtOH indicaram



maior estabilidade para essa condição, uma vez que não há perda de  $A_{EA}$  após o processo eletro-oxidativo.

Por último, utilizando um planejamento composto central  $2^2$  + estrela, um estudo mais aprofundado foi realizado a fim de verificar qual é realmente a condição de ótimo para a obtenção de eletrodos de Pt/Ti. Neste caso, observa-se que o aumento do número de ciclos tem consequências diferentes sobre a variação da densidade de corrente em função do nível em que a velocidade de varredura se apresenta.

Deste modo, quando a velocidade de varredura está no seu nível mais baixo, o aumento do número de ciclos causa um aumento significativo na densidade de corrente. Entretanto, quando a velocidade de varredura está no nível mais alto, o aumento do número de ciclos causa uma diminuição significativa na densidade de corrente. Dessa forma, com um maior número de ciclos e velocidade mais alta, uma maior quantidade de Pt pode estar sendo depositada, levando à formação de um eletrodepósito com características eletrocatalíticas similares ao *bulk* de Pt. Essa característica morfológica pode apresentar uma eficiência eletro-oxidativa menor.

Ainda nesse contexto, eletrodepósitos obtidos a partir de um número muito pequeno de ciclos, além de serem pouco reprodutíveis, podem ainda ter a superfície do substrato exposta diminuindo a atividade eletrocatalítica do eletrodo uma vez que o substrato não apresenta resposta catalítica para eletro-oxidação de EtOH.

Finalmente, a melhor condição sugerida no estudo aponta para eletrodepósitos obtidos na região de 20 ciclos de deposição à  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Essa condição pode não ser a que se observa os maiores valores de densidade de corrente de pico máxima, entretanto, é aquela com maior reprodutibilidade.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. M. Linardi. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1º ed., ArtLiber, São Paulo, 2010.
2. S. Litster, G. McLean. **PEM fuel cell electrodes**. *Journal of Power Sources* 130 (2004) 61–76.
3. A. B. Stambouli, E. Traversa. **Fuel cells, an alternative to standard sources of energy**. *R. and S. Energy Reviews*, 6 (2002) 297-306.
4. A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema, **A review on fuel cell technologies and power electronic interface**. *R. and S. Energy Reviews*, 13 (2009) 2430-2440.
5. C. Bae, J. Kim. **Alternative fuels for internal combustion engines**. *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017) 3389–3413.
6. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J-M. Léger. **Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)**. *Journal Power Sources*, 105 (2002) 283–296.
7. A. J. Medford, A. Vojvodic, J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. A.-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J. K. Nørskov. **From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis**. *Journal of Catalysis* 328 (2015) 36–42.
8. H. Wendt, E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi. **Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development**. *Quim. Nova* 28 (2005) 1066-1075.
9. S. D. Brown; R. S. Bear, Jr. **Chemometric Techniques in Electrochemistry: A critical Review**. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 24(2) (1993) 99-131.
10. I. E. Frank; B. R. Kowalski. **Chemometrics**. *Anal. Chem.* 1982, 54, 232R-243R.
11. C. R. T. Tarley, G. Silveira, W. N. L. dos Santos, G. D. Matos, E. G. P. da Silva, M. A. Bezerra, M. Miró, S. L. C. Ferreira. **Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology**. *Microchemical Journal* 92 (2009) 58–67.
12. S. L. C. Ferreira, **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. First ed., Vento Leste, São Paulo, 2015.
13. A. R. Jalalvand; H. C. Goicoechea; D. N. Rutledge. **Applications and challenges of multi-way calibration in electrochemical analysis**. *Trends in Analytical Chemistry* 87 (2017) 32-48.

- 
14. T. M. G. Selva, T. R. L. C. Paixão. **Boron-doped diamond as a sensor for the classification of carbamate pesticides using a chemometric approach.** *New J. Chem.* 40 (2016) 2514--2520.
15. A. R. Jalalvand; H. C. Goicoechea. **Applications of electrochemical data analysis by multivariate curve resolution-alternating least squares.** *Trends in Analytical Chemistry* 88 (2017) 134-166.
16. R. E.L. Abreu, J. E.M. Paz, A. C. Silva, M. J.C. Pontes, S. G. Lemos. **Ethanol fuel adulteration with methanol assessed by cyclic voltammetry and multivariate calibration.** *Fuel* 156 (2015) 20–25.
17. V. Pravdova; M. Pravda; G. G. Guilbault. **Role of chemometrics for Electrochemical sensors.** *Analytical Letters*, 35 (2002) 2389–2419.
18. D.-M. Wua, G.-L. Fub, H.-Z. Fang, L. Hub, J.-L. Li, X. Yuana, Z.-Y. Zhanga. **Studies on the origin of the voltammetric response of the PC-3 cell suspension.** *Talanta* 78 (2009) 602–607.
19. P. D. Marreto; A. M. Zimer ; R. C. Faria; L. H. Mascaro; E. C. Pereira; W. D. Fragoso, S. G. Lemos. **Multivariate linear regression with variable selection by a successive projections algorithm applied to the analysis of anodic stripping voltammetry data.** *Electrochimica Acta* 127 (2014) 68–78.
20. D. S. Nascimento; M. Insausti; B. S.F. Band; S. G. Lemos. **Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn in bioethanol fuel by adsorptive stripping voltammetry and multivariate linear regression.** *Fuel* 137 (2014) 172–178.
21. I. Domínguez a, A. D.-Carbó. **Screening and authentication of tea varieties based on microextraction-assisted voltammetry of microparticles.** *Sensors and Actuators B* 210 (2015) 491–499.
22. M. Śmiechowski, J. Krakowiak, P. Bruździak and J. Stangret. **Unique agreement of experimental and computational infrared spectroscopy: a case study of lithium bromide solvation in an important electrochemical solvent.** *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 19 (2017) 9270-9280.
23. J.S. Santos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira. **Investigation of Co(OH)<sub>2</sub> formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure.** *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2585–2589.
24. A.V. Rosario, E.C. Pereira. **Optimisation of the electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films produced by sol-gel route using factorial design.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* 71 (2002) 41–50
25. A.J. Terezo, E.C. Pereira. **Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO<sub>2</sub> -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes.** *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4351–4358.

- 
26. Z. Guo, L. Sang, Z. Wang, Q. Chen, L. Yang, Z. Liu. **Deposition of copper thin films by plasma enhanced pulsed chemical vapor deposition for metallization of carbon fiber reinforced plastics.** *Surface & Coatings Technology* 307 (2016) 1059–1064.
27. Y. Lee, H. Jeong, Y.-S. Park, S. Han, J. Noh, J. S. Lee. **Anisotropic Growth Mechanism of Tungsten Diselenide Domains using Chemical Vapor Deposition Method.** *Applied Surface Science*. Accepted manuscripts.
28. U. D. Madhuri, V. K. Rao, E. Hariprasad, T. P. Radhakrishnan. **In situ fabricated platinum—poly(vinyl alcohol) nanocomposite thin film: a highly reusable ‘dip catalyst’ for hydrogenation.** *Mater. Res. Express* 3 (2016) 045018.
29. E. V. Spinacé, A. O. Neto, E. G. Franco, M. Linardi. **Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons.** *Quim. Nova*, 27 (2004) 648-654.
30. S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adzic. **Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 99 – 104.
31. D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev. **Electrodeposition of platinum on metallic and nonmetallic substrates—selection of experimental conditions.** *Materials Chemistry and Physics* 72 (2001) 360–365.
32. A. I. F. da Silva, J. C. Afonso. **Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono.** *Quim. Nova*, 31 (2008) 1843-1850.
33. F. Liu, Y. Deng, X. Han, W. Hu, C. Zhong. **Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids.** *Journal of Alloys and Compounds* 654 (2016) 163–170.
34. N. Chaisubanan, N. Tantavichet. **Pulse reverse electrodeposition of Pt–Co alloys onto carbon cloth electrodes.** *Journal of Alloys and Compounds* 559 (2013) 69–75.
35. B. G. Pollet, E. F. Valzer, O. J. Curnick. **Platinum sonoelectrodeposition on glassy carbon and gas diffusion layer electrodes.** *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6248–6258.
36. C. K. Mavrokefalos, M. Hasana, W. Khunsin, M. Schmidt, S. A. Maier, J. F. Rohan, R. G. Compton, J. S. Foord. **Electrochemically modified boron-doped diamond electrode with Pd and Pd-Sn nanoparticles for ethanol electrooxidation.** *Electrochimica Acta* 243 (2017) 310–319.

- 
37. M. L. Chelaghmia, M. Nacef, A. M. Affoune. **Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline médium.** J Appl Electrochem, 42 (2012) 819–826.
38. Y. Ma, Y. Du, W. Ye, B. Su, M. Yang, C. Wang. **Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Platinum Electrode Decorated with Nd-Fe-Mo Hybrid-metallic Cyano-Bridged Mixing Coordination Polymer in Weak Acidic Medium.** Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 2654 – 2679.
39. M. F. Silva, B. C. Batista, E. Boscheto, H. Varela, G. A. Camara. **Electrooxidation of Ethanol on Pt and PtRu Surfaces Investigated by ATR Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy.** J. Braz. Chem. Soc., 23 (2012) 831-837.
40. D. A. Fungaro, A. Oliveira-Neto and M. Linardi. **Electrocatalytic oxidation of ethanol on platinum nanoparticles modified polyaniline electrode.** Latin American Applied Research 37 (2007) 223-226.
41. V. P. Santos, G. Tremiliosi Filho, **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).** Quím. Nova, 24 (2001) 856-863.
42. D. Chen, Q. Tao, L. W. Liao, S. X. Liu, Y. X. Chen, S. Ye, **Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes,** Electrocatal. 2 (2011) 207-219.
43. X. Wei , A. Reiner, E. Muller, A. Wokaun, G.G. Scherer, L. Zhang, K.-Y. Shou, B.J. Nelson. **Electrochemical surface reshaping of polycrystalline platinum: Morphology and crystallography.** Electrochimica Acta 53 (2008) 4051–4058.
44. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp. **The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces - Part I\*. Resolution of component processes.** Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 43 (1973) 9-36.
45. J. Clavilier, D. Armand, B.L. Wu. **Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations.** J. Electroanal. Chem. 135 (1982) 159-166.
48. R. Woods, **In: Electroanalytical Chemistry: BARD, A. J. Ed.,** Marcel Dekker: New York, 1976.
49. K. Bergamaski, J. F. Gomes, B. E. Goi, F. C. Nart, **Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation.** Eclét. Quím., 28 (2003) 87-92.
50. V. Del Colle, A. Berna, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, J-M. Feliu, **Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition:**

---

**electrochemical and spectroscopic studies.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 3766-3773.

51. T. Toshima, H. Ishikawa, S. Tanda, T. Akiyama. **Multipod Crystals of Perovskite SrTiO<sub>3</sub>.** *Crystal Growth & Design* 8 (2008) 2066–2069.

52. A. L. Patterson. **The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination.** *Physical Review* 56 (1939) 978-982.

53. C. Busó-Rogero, E. Herrero, J. M. Feliu. **Ethanol Oxidation on Pt Single-Crystal Electrodes: Surface-Structure Effects in Alkaline Medium.** *Chemphyschem* 15 (2014) 2019-2028.

54. F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J. M. Feliu. **Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes.** *Faraday Discuss.* 140 (2008) 379–397.

55. J. Souza-Garcia, E. Herrero, J. M. Feliu. **Breaking the C-C Bond in the Ethanol Oxidation Reaction on Platinum Electrodes: Effect of Steps and Ruthenium Adatoms.** *ChemPhysChem* 11 (2010) 1391 – 1394.

56. V. Del Colle. **Estudos Eletroquímicos e Espectroscópicos da Eletrooxidação de Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético Sobre Pt(110) Modificada Superficialmente por Ósmio.** (2006). 112 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.