

## Avaliação de diferentes métodos eletroquímicos para cálculo de área eletroativa: dessorção de hidrogênio e transferência de carga par redox/superfície do eletrodo

Giuliana M. Luiz, Dyovani Coelho, Sergio A. S. Machado, Luiz H. Mazo

giulianaluiz@iqsc.usp.br

Av. Trabalhador São-carlense, 400 CP 780 - Instituto de Química de São Carlos, IQSC – USP, SP

Palavras Chave: Área Eletroativa; Eletrodo de Platina; Dessorção de Hidrogênio

### Introdução

O conhecimento da área superficial real de um eletrodo é de grande importância para o estudo das reações que ocorrem nesta superfície, uma vez que equações comumente utilizadas para descrever o comportamento eletroquímico de determinada superfície envolvem a área eletroativa  $A_{ea}$ , havendo portanto relação direta entre a área ativa do eletrodo e os processos que ocorrem nesta superfície. Neste contexto vários métodos para o cálculo da área eletroativa foram desenvolvidos, de maneira a levar em consideração as imperfeições da superfície.

### Experimental

O eletrodo de Pt (área geométrica de  $0,0314 \text{ cm}^2$ ) foi submetido a um polimento mecânico da superfície com lixas (granulação 2000 e 4000) e suspensão de alumina ( $0,3$  e  $0,1 \mu\text{m}$ ), seguido de limpeza eletroquímica em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com varreduras cíclicas de  $-0,22$  a  $1,1 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Para as medidas com par redox utilizou-se solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$   $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . A equivalência entre os métodos de determinação da  $A_{ea}$  foi avaliada com o aumento gradual da rugosidade da superfície do eletrodo. Para isso realizou-se a “platinização” da superfície do eletrodo com polarização em  $-0,2 \text{ V}$  durante diferentes períodos em solução de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

completa (para Pt policristalina,  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). Com isso, observou-se um aumento da  $A_{ea}$  ao aumentar a rugosidade do eletrodo. O mesmo comportamento fora observado ao calcular a  $A_{ea}$  com aplicação da equação de Randles-Sevick, utilizando o valor da corrente de pico de oxidação do par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ , observada em um voltamograma cíclico à  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ . Por aplicação da equação de Cottrell em respostas de corrente difusional para a oxidação de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  também observou-se um aumento da  $A_{ea}$  com o aumento da rugosidade do eletrodo. Embora o mesmo comportamento fora observado para os três métodos eles não são equivalentes entre seus valores. A  $A_{ea}$  calculada pela dessorção de hidrogênio é maior que a calculada a partir da transferência de carga do par redox. Isso, porque a dessorção de hidrogênio ocorre através de quimissorção, enquanto a transferência de carga ocorre de acordo com o plano da camada de difusão da molécula de prova, nesse caso  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

### Conclusões

A determinação da área eletroativa de um eletrodo de Pt com diferentes rugosidades mostrou que o método de transferência de carga do par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  não é adequado para avaliações precisas da área. Entretanto este é um dos métodos mais aplicados atualmente para esse propósito. Assim este trabalho torna evidente a necessidade do desenvolvimento de métodos mais confiáveis, precisos e robustos.

### Resultados e Discussão

A partir do voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de Pt a  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  calculou-se sua  $A_{ea}$  com o método proposto por Trasatti e Petrii. Neste, a carga de dessorção de hidrogênio da superfície do eletrodo, obtida experimentalmente, é comparada com o valor teórico da dessorção de uma monocamada