

José Pio I. de Souza<sup>#</sup>, Salete Linhares Queiroz, Francisco Carlos Nart

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 5/5/99; aceito em 16/8/99

**THE USE OF MASS SPECTROMETRY IN ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS - THE DEMS TECHNIQUE.** The combination of cyclic voltammetry and on line mass spectrometry, called differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), is already a well established method for on line identification and quantitative detection of the products and intermediates of electrochemical reactions. This article aims to show the principles of the method and how this technique have been used to study electrochemical problems such the electrocatalytic oxidation of organic molecules, as methanol and ethanol, at noble metal electrodes.

**Keywords:** electrochemical reactions; mass spectrometry; DEMS.

## INTRODUÇÃO

A oxidação sobre eletrodos metálicos de moléculas orgânicas pequenas, tais como monóxido de carbono, metanol, ácido fórmico, etanol, etc., vem sendo objeto de constantes estudos devido à sua importância tanto para o desenvolvimento de células a combustível, quanto para a compreensão de conceitos fundamentais de eletrocatalise<sup>1,2</sup>. O desenvolvimento de modernos métodos espectroscópicos *in situ*, tais como EMIRS (espectroscopia de infravermelho por modulação eletroquímica), SNIFTIRS (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier interfacial subtrativa e normalizada) e SPAIRS (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com alteração única de potencial), bem como métodos espectrométricos de massas, tais como EMS (espectrometria de massas eletroquímica), DEMS (espectrometria de massas eletroquímica diferencial), ECTDMS (espectrometria de massas por termodesorção acoplada a eletroquímica) impulsionou consideravelmente o conhecimento nesta área<sup>3-5</sup>. A aplicação dos referidos métodos espectroscópicos e espectrométricos contribuiu fortemente para a identificação de intermediários e produtos de reações de eletrodo, auxiliando na investigação dos mecanismos de oxidação eletrocatalítica de moléculas orgânicas pequenas<sup>3,4</sup>. A técnica de DEMS, em particular, tem se apresentado como uma poderosa ferramenta para a identificação de produtos voláteis e gasosos de reações eletroquímicas e vem sendo amplamente utilizada em universidades e centros de pesquisas no Japão, Europa e, mais recentemente, no Brasil<sup>6-8</sup>. Neste artigo, pretende-se divulgar os princípios básicos, aspectos operacionais, bem como as aplicações da técnica de DEMS.

## ASPECTOS HISTÓRICOS E PRINCÍPIOS BÁSICOS DA TÉCNICA

Para o bom entendimento dos mecanismos das reações eletroquímicas, faz-se necessário o conhecimento não apenas de variáveis eletroquímicas (corrente faradáica, voltagem, impedância, etc) mas também o conhecimento da natureza e quantidade das espécies químicas geradas na interface eletrodo/eletrolito<sup>4,9</sup>. Embora algumas técnicas clássicas, como voltametria cíclica, nos permitam especular sobre a natureza das

reações e dos produtos formados, estes métodos são indiretos<sup>6</sup>. Com o intuito de superar algumas destas limitações, Bruckenstein e Gadde<sup>10</sup>, no princípio dos anos 70, conectaram uma célula eletroquímica a um espectrômetro de massa usando um eletrodo poroso hidrofóbico como interface entre o alto vácuo no espectrômetro de massa e a pressão atmosférica na cela eletroquímica; tornando possível a coleta dos produtos gasosos das reações eletroquímicas diretamente no sistema de entrada de um espectrômetro de massa usual. Tal técnica foi denominada de EMS (espectrometria de massas eletroquímica) e possibilitou uma melhor compreensão dos mecanismos reacionais. No entanto, apresentava um tempo de resposta (tempo necessário desde a formação do produto até a sua detecção) de cerca de 20 s.

Wolter e Heitbaum<sup>11</sup>, na década seguinte, usando um sistema de bombas turbomoleculares, conseguiram aprimorar a técnica de EMS, reduzindo o tempo de resposta para 0,5 s. Desta forma, a corrente eletroquímica e as intensidades de massa podiam ser correlacionadas, sem distorções, para velocidades de varreduras de até 50mV/s. A fim de salientar o importante fato do sinal de massa estar variando no tempo simultaneamente com a variação da corrente eletroquímica, os autores chamaram esta técnica de DEMS (espectrometria de massas eletroquímica diferencial)<sup>2,11</sup>.

Wolter e Heitbaum sugeriram também um experimento para estimar o tempo de resposta deste sistema, que se tornou padrão<sup>6,11</sup>. Neste experimento o decréscimo do sinal de massa para o hidrogênio ( $m/z$  2) é seguido após o potencial ou a corrente ser mudada de um valor catódico para um valor anódico. O tempo necessário para que este sinal decaia a cerca de 70% do valor original é usualmente tomado como o valor de tempo de resposta. Ainda no que diz respeito a este sistema, Wolter e Heitbaum<sup>11</sup> mostraram como obter uma correlação quantitativa entre a corrente faradáica e a intensidade dos sinais no espectro de massa (corrente iônica)<sup>12</sup>. De fato, uma vez que a câmara de ionização é bombeada continuamente, a medida da intensidade de massa de uma dada espécie é proporcional ao seu fluxo de entrada, o qual é proporcional à corrente faradáica. Matematicamente tem-se :

$$M_i = K^\circ \cdot J \quad (1)$$

$$J = (1/nF)N \cdot A \cdot I \quad (2)$$

$$K^* = K^\circ \cdot N/F \quad (3)$$

<sup>#</sup> Em afastamento do Departamento de Química da Universidade Federal do Pará, Campus do Guamá -S/N, Belém - PA.

$$M_i = K^* \cdot (1/n) \cdot A \cdot I \quad (4)$$

onde  $M_i$  é a intensidade de massa de uma dada espécie,  $K^*$  ( $C \text{ mol}^{-1}$ ) é o coeficiente de partição entre a quantidade de material bombeada através da membrana e a quantidade detectada pelo detector de massas,  $J$  é o fluxo através da membrana para a câmara de ionização ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons necessário para produzir uma molécula do produto,  $F$  é a constante de Faraday ( $C \text{ mol}^{-1}$ ),  $N$  é a eficiência de coleta, que é igual ao número de moléculas que entram no espectrômetro de massas dividido pelo número de moléculas produzidas,  $A$  é a eficiência de corrente, ou seja, qual fração da corrente eletroquímica foi utilizada para produzir o composto detectado no espectrômetro de massas,  $I$  é a corrente faradáica relativa à reação eletroquímica em questão e  $K^*$  é uma constante definida pela equação (3) e deve incluir parâmetros, mensuráveis ou não, para um dado processo ocorrendo no sistema célula eletroquímica – espectrômetro de massas<sup>2,11,12</sup>.

Observa-se que a equação (4) envolve o número de elétrons necessário para produzir uma molécula do produto. Esta equação aplica-se, por exemplo, ao estudo de intermediários adsorvidos que, embora não sejam voláteis ou gasosos e não possam ser detectados diretamente pelo espectrômetro de massas, quando oxidados ou reduzidos geram produtos voláteis. Ou seja, oxidando-se um adsorbato e registrando-se a intensidade dos sinais no espectro de massa do produto e a correspondente corrente faradáica, obtém-se o número de elétrons envolvidos na oxidação deste intermediário<sup>11,12</sup>.

A constante  $K^*$  pode ser obtida pela oxidação de CO adsorvido. O número de elétrons  $n$  para esta reação é conhecido e a constante  $K^*$  é facilmente obtida pela equação (4), uma vez que  $A = 1$  para este caso. A Figura 1 mostra o voltamograma cíclico e correspondente sinal de  $m/z$  44 para a oxidação do CO adsorvido. Através das integrações dos sinais de corrente faradáica vs. potencial e de intensidade do íon de  $m/z$  44 vs. potencial obtém-se os valores de  $Q$  e  $Q_{IM}$ , respectivamente. O valor de  $Q$  representa a conversão do CO adsorvido ao produto  $\text{CO}_2$ , enquanto  $Q_{IM}$  representa a quantidade de  $\text{CO}_2$  que atinge o espectrômetro de massas. Desta forma, ao invés de se determinar  $K^\infty$  e  $N$  separadamente, e assumindo a completa oxidação do adsorbato a  $\text{CO}_2$ , com  $n = 2$ , obtém-se  $K^*$  diretamente da relação :

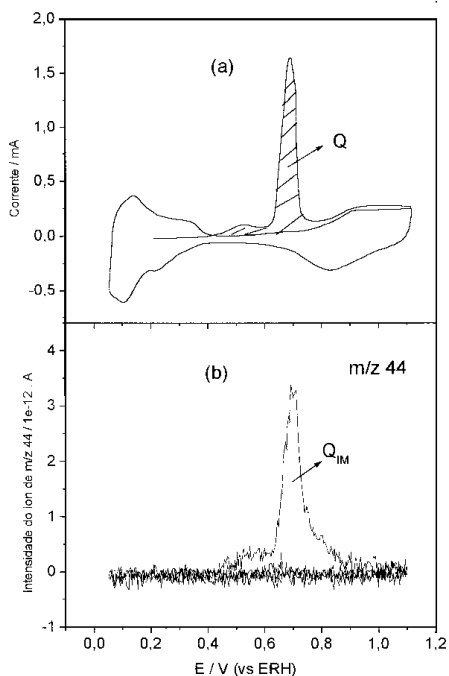


Figura 1. Voltamograma cíclico (a) e correspondente sinal do íon de  $m/z$  44  $\text{CO}_2$ , (b), para oxidação de CO adsorvido sobre Pt

$$K^* = 2 \cdot Q_{IM} / Q \quad (5)$$

De maneira inversa, conhecendo-se  $Q$ ,  $Q_{IM}$  e  $K^*$  pode-se determinar o número de elétrons envolvidos na oxidação de um outro tipo de adsorbato.

Usando-se este método, por exemplo, Willsau *et al.*<sup>12</sup> concluíram, com base nos dados obtidos de experimentos de DEMS, que são necessários três elétrons para oxidar a espécie adsorvida formada no processo de oxidação do metanol sobre platina. Dois tipos de adsorbatos eram propostos :  $\text{CO}^{13-15}$  e  $\text{COH}^{16-18}$ . Assim, deduziram que o COH é o adsorbato mais provável, já que requer 3 elétrons para a sua oxidação total. Entretanto, como diversos estudos usando FTIR *in situ* mostram de maneira inequívoca a formação de CO adsorvido, é provável que o número de elétrons obtidos por Willsau *et al* seja um valor médio de elétrons oriundos da oxidação de adsorbatos que forneçam 2, 3 e 4 elétrons. Deve-se ressaltar que a interação de orgânicos com eletrodos metálicos, como a platina, é um fenômeno bastante complexo, no qual vários fatores podem influenciar na natureza e na distribuição das espécies adsorvidas. De fato, é necessário ter cautela ao se comparar os diversos trabalhos encontrados na literatura, já que muitas das discrepâncias observadas podem ter sido causadas por diferenças nas condições experimentais empregadas.

## INSTRUMENTAÇÃO

### O Espectrômetro de Massas Eletroquímico Diferencial

O sistema de DEMS do tipo utilizado no Instituto de Química de São Carlos encontra-se ilustrado na Figura 2<sup>7</sup>. A célula eletroquímica é acoplada à entrada do espectrômetro de massa quadrupolar PPT da MKS Instruments, Inc (a). Um eletrodo de membrana porosa de PTFE (politetrafluoretileno) funciona como interface entre a célula eletroquímica e o EM. As substâncias na interface se difundem para a pré-câmara (b), o fluxo das espécies químicas geradas na interface eletrodo-solução depende da volatilidade e quantidade produzida (concentração). Na pré-câmara, uma pressão de  $10^{-4}$  torr é mantida através de uma bomba turbomolecular (e). Nesta câmara a maioria dos gases que entram no espectrômetro de massas (principalmente moléculas de água) são eliminadas e uma porção mais restrita entra em uma segunda câmara (c), onde está o analisador de massas (analisador quadrupolar típico<sup>4</sup>), cujos componentes principais encontram-se destacados na Figura 2. Uma segunda bomba turbomolecular (f) evacua esta câmara e a pressão pode ser controlada mudando-se o diâmetro de um orifício presente entre as câmaras (b) e (c). Deve-se ressaltar que existe um fluxo considerável de vapor de água entrando na pré-câmara (b), dessa forma uma pressão muito elevada estaria presente na câmara de ionização-deteção, caso este orifício não fosse usado entre as duas câmaras. As válvulas (g) permitem a passagem do fluxo de massa para as câmaras (b) e (c).

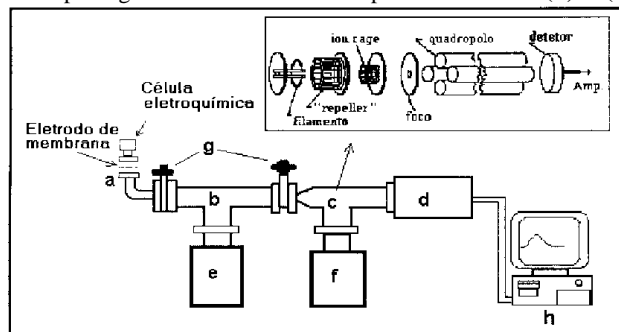


Figura 2. Equipamento de DEMS. Entrada para célula eletroquímica a, pré-câmara de vácuo b, câmara com analisador quadrupolar c, unidade eletrônica de controle d, bombas turbomoleculares e f, válvulas g, computador h.

O analisador consiste de uma fonte de íons de 70 eV, um filtro de massa quadrupolar e um detector tipo "Faraday cup". Apenas a pressões abaixo de  $10^{-6}$  torr, no caso específico deste equipamento, é possível acionar o multiplicador de elétrons, o qual pode aumentar em cerca de 1000 vezes a corrente coletada no "Faraday cup". O sinal obtido, bem como o controle de quadrupolo são processados pela unidade eletrônica (d), conectada ao computador (h), onde os dados são convenientemente processados. Para a identificação dos produtos da reação a corrente de íons para vários valores de  $m/z$  são registrados como uma função do potencial de eletrodo, gerando assim os chamados MSCVs (voltamogramas cíclicos de massa), que são os sinais de intensidade de massa registrados simultaneamente com o voltamograma cíclico.

Vários íons de diferentes  $m/z$  podem ser detectados durante um dado experimento. Dependendo do tipo de detector usado e de outros parâmetros operacionais, o espectrômetro de massas demora um certo tempo para mudar de um sinal de massa para outro. Tipicamente cerca de 1 s é necessário para que se registre a intensidade de 3 diferentes íons<sup>7,8</sup>.

Para estimar o tempo de resposta do sistema de DEMS utilizado no Instituto de Química de São Carlos o seguinte experimento foi realizado, de acordo com a sugestão de Wolter e Heitbaum<sup>11</sup>. O potencial foi mudado de 0,4 V para 0,0 V vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) e então de volta para 0,4 V após 20 s. Os resultados destes experimentos encontram-se ilustrados na Figura 3. Paralelamente à corrente catódica (Figura 3a), o hidrogênio é gerado ( $m/z$  2, Figura 3b). O tempo necessário para a intensidade do íon de  $m/z$  2 decair a um valor 70% menor do que o valor inicial foi de 0,83 s. Considerando que, por limitações do potenciostato utilizado, o tempo de pulso foi relativamente elevado, cerca de 0,40 s, o tempo de resposta do sistema de DEMS deve ser de 0,53 s.

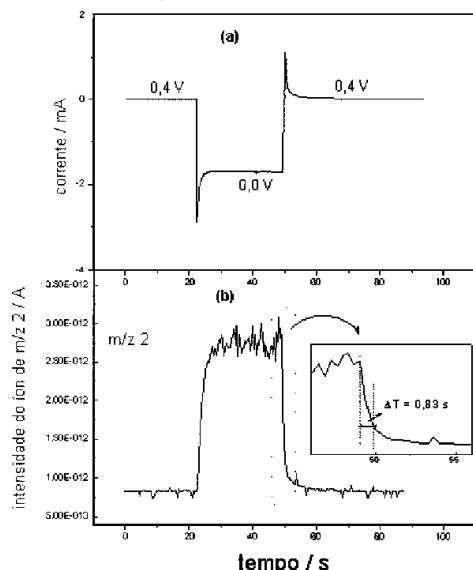


Figura 3. Experimento para determinar o tempo de resposta do sistema de DEMS (ver texto).

## CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Existem vários modelos de células eletroquímicas para DEMS. Basicamente se diferenciam quanto ao tipo de contato elétrico feito para conectar o eletrodo de trabalho depositado sobre a membrana. Em alguns modelos este contato elétrico está imerso na solução eletrolítica. No caso específico do laboratório de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos, utiliza-se a célula eletroquímica ilustrada na Figura 4, similar à proposta por Ianniello e Schmidt<sup>19</sup>.

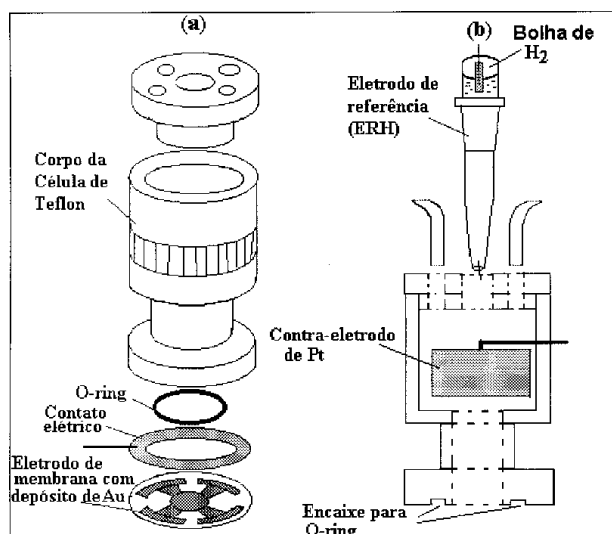


Figura 4. Célula eletroquímica empregada nos experimentos de DEMS. Vista explodida da célula de teflon (a); vista em corte longitudinal (b).

A Figura 4a mostra uma vista explodida dos componentes principais da célula eletroquímica para DEMS. Já a Figura 4b mostra um corte lateral do corpo da célula. Pela parte superior são introduzidos os eletrodos de referência e os acessórios para entrada e saída de gás e entrada e saída de solução. Na parte inferior um "O-ring" de Viton se encaixa em um entalhe circular na célula (Figura 4b), o qual permite pressionar a célula contra o eletrodo de membrana e este, por sua vez, contra o suporte de entrada do espectrômetro de massas, fazendo com que a interface entre a pré-câmara de vácuo e o meio aquoso da célula eletroquímica seja isolada do contato direto com o meio atmosférico. Pois, pelas características específicas da membrana, a água no estado líquido não permeia a membrana, fazendo com que seja possível alcançar vácuo na pré-câmara da ordem de  $10^{-4}$  torr.

O contra-eletrodo e o eletrodo de referência empregados na célula de DEMS são aqueles usados em medidas eletroquímicas convencionais. O contra-eletrodo é uma placa de platina platinizada e o eletrodo de referência é um eletrodo de hidrogênio reversível, como mostra a Figura 4b. Nesta figura observa-se que uma bolha de hidrogênio é gerada em uma junta de vidro que contém uma pequena placa de platina, que foi previamente preenchida com eletrólito suporte. Esta junta "macho" é encaixada em outra junta que contém um tubo capilar em forma de cone, totalmente preenchido com eletrólito suporte. O conjunto inteiro do eletrodo é introduzido através do orifício central na cela (Figura 4a)<sup>7</sup>.

A Figura 5 ilustra uma micrografia de um eletrodo de trabalho, depositado sobre membrana de teflon. Este depósito pode ser feito através da "pintura" da membrana com uma suspensão coloidal de Pt ou Au em um solvente apropriado, que depois de evaporado deixa um filme do metal correspondente sobre a membrana<sup>11</sup>. Outra maneira, considerada mais adequada, pois leva à formação de um filme mais fortemente aderido à membrana, é a deposição por "sputtering"<sup>19,20</sup>. Nesta técnica, a membrana é colocada em uma câmara evacuada e um feixe de íons de argônio bombardeia um alvo de Pt ou Au. Os átomos metálicos ejetados do impacto depositam-se sobre a membrana.

A membrana porosa de teflon representa a interface entre o eletrólito ( $\approx 760$  Torr) e o vácuo ( $< 10^{-4}$  Torr). Deve ser necessariamente hidrofóbica, para evitar a permeação de água. A sua porosidade média deve estar em torno de 50%, para garantir uma alta sensibilidade, ou seja, um fluxo molecular que permita a detecção de pequenas quantidades do produto<sup>4,11</sup>.

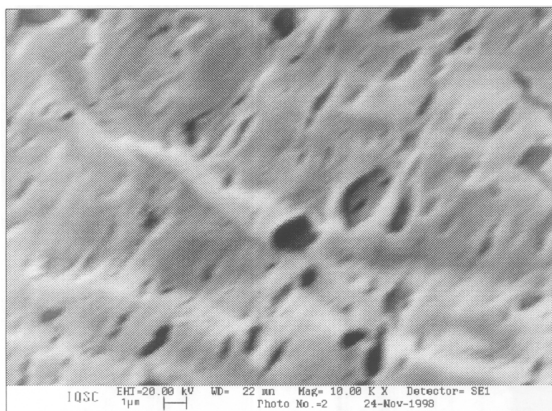


Figura 5. Micrografia de um eletrodo de trabalho depositado sobre membrana de teflon. Porosidade da membrana 50%.

### APRIMORAMENTO DO SISTEMA DE DEMS E SUAS APLICAÇÕES

Tentativas de aprimoramento e/ou diversificação do sistema de DEMS vêm sendo realizadas nos últimos anos com os mais diversos objetivos<sup>19,21,22</sup>. Dentre estas tentativas, pode-se mencionar a construção de células específicas para o uso de eletrodos de trabalho não-porosos, como também a possibilidade de combinação da técnica de DEMS com o uso de eletrodo de disco rotatório. Outras adaptações também foram propostas no sistema de entrada da pré-câmara, visando, por exemplo, o acoplamento direto de uma célula a combustível<sup>23,24</sup> com a entrada do espectrômetro de massas. Algumas destes progressos recentes serão descritos a seguir.

Conforme mencionado anteriormente, os eletrodos de trabalho usados para experimentos de DEMS são eletrodos porosos depositados por "pintura" ou por "sputtering"<sup>11,19,20</sup>. No entanto, estes eletrodos são mecanicamente instáveis a reações que provocam forte evolução de gás; o forte borbulhamento pode causar a destruição do eletrodo poroso em poucos minutos<sup>21</sup>. Um exemplo típico desta situação é o estudo da redução do CO<sub>2</sub> a metano e eteno sobre eletrodos de Cu, em solução de KHCO<sub>3</sub>. A produção de hidrocarbonetos ocorre a potencial negativo (-1,7 V vs. ECS), onde grande quantidade de hidrogênio é produzida. Esta reação foi investigada por Wasmus *et al.*, que sugeriram uma modificação da técnica de DEMS capaz de superar esta dificuldade<sup>21</sup>. Para tanto, foi empregado um eletrodo de trabalho constituído de um pequeno cilindro de cobre ou de carbono vítreo posicionado perpendicularmente à membrana de PTFE e a uma distância de cerca de 0,2 mm. A rotação do eletrodo cilíndrico provoca o fluxo dos produtos voláteis em direção à membrana, possibilitando assim a detecção dos mesmos no espectrômetro. O uso desta célula eletroquímica modificada (Figura 6) permitiu não apenas o estudo de reações do tipo mencionado inicialmente, como também abriu perspectivas para investigações usando outros tipos de eletrodos não porosos, como monocristais, por exemplo<sup>21</sup>.

Considerando-se a importância do uso de eletrodos monocristalinos em estudos fundamentais, devido à reconhecida influência da estrutura da superfície em vários processos eletroquímicos<sup>25</sup>, seria de grande importância adaptar a técnica de DEMS para o uso de eletrodos lisos. Tais estudos foram inicialmente reportados por Hartung e Baltruschat<sup>26</sup> em 1990, que utilizaram uma célula de camada fina formada por uma membrana porosa de Teflon e o próprio eletrodo monocristalino, para investigar a adsorção e reações de troca H/D do benzeno em platina. As espécies voláteis foram geradas no eletrodo, difundiram-se através do eletrólito, passaram pelos poros da membrana de Teflon para a câmara de vácuo e foram

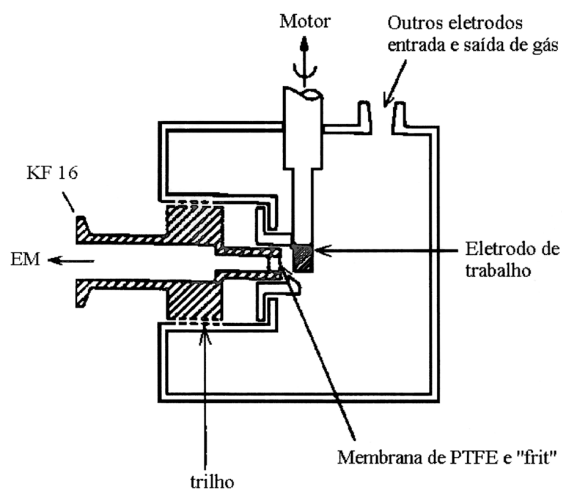


Figura 6. Célula eletroquímica para DEMS usando eletrodo de trabalho não poroso e cilíndrico<sup>21</sup>.

detectadas pelo espectrômetro de massas com um tempo de resposta de 2-3 s. A Figura 7 mostra as várias entradas e saídas embutidas na própria cela, que permitem a entrada e saída de eletrólito suporte em estudos de adsorção. Posteriormente, Baltruschat empregou este mesmo sistema para estudar a influência da superfície cristalográfica da Pt sobre a adsorção do benzeno, eteno e percloroetileno<sup>27</sup>.

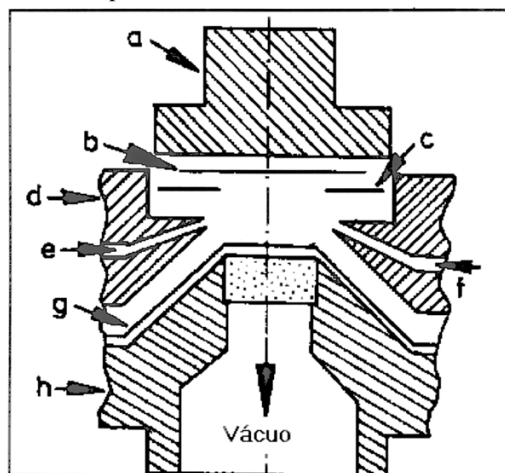


Figura 7. Célula eletroquímica de camada fina para DEMS, usando eletrodo de trabalho monocristalino<sup>26</sup>.

Outro sistema de DEMS para estudos de eletrodos monocristalinos foi recentemente descrita por Gao *et al.*<sup>28</sup> Neste sistema, os produtos voláteis gerados no eletrodo monocristalino são captados através de um tubo capilar posicionado muito próximo ao monocristal, de maneira a obter-se um bom tempo de resposta. A Figura 8 apresenta o diagrama esquemático deste sistema de DEMS, que foi inicialmente usado para investigar a oxidação de CO adsorvido e a reação do acetileno dissolvido sobre eletrodos de Pt monocristalinos.

O estudo de mecanismos de reações fotoeletroquímicas tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos e a técnica de DEMS tem se mostrado extremamente útil para este propósito<sup>29,30</sup>. Porém, os tipos de células capazes de empregar eletrodos de materiais não porosos no sistema de DEMS, desenvolvidos por Wasmus<sup>21</sup>, Hartung<sup>26</sup> e Gao<sup>28</sup>, não são plenamente satisfatórios para estudos fotoeletroquímicos, uma vez que não permitem a iluminação da interface eletrodo/solução.

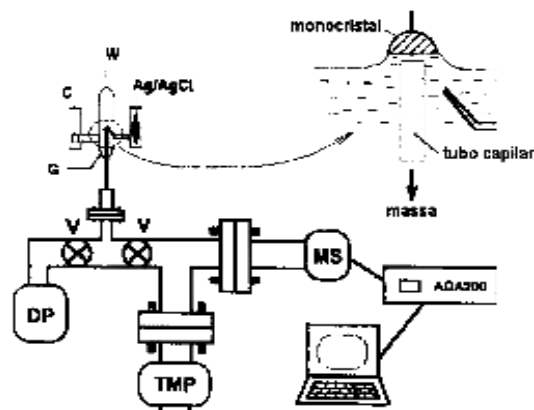


Figura 8. Diagrama esquemático do sistema de DEMS usando eletrodo de trabalho monocristalino<sup>28</sup>. Na ampliação à direita vê-se que um tubo capilar é colocado próximo a superfície do eletrodo para captar os produtos voláteis de reação.

Para superar esta dificuldade, Bogdanoff *et al.*<sup>9</sup> construíram recentemente uma nova célula eletroquímica para aplicação de DEMS a eletrodos lisos. A principal vantagem desta nova célula eletroquímica é o livre acesso da luz à superfície do eletrodo de trabalho, o que permite uma iluminação homogênea da interface eletrodo/solução. Esta célula apresenta o arranjo convencional de três eletrodos, e a coleta dos produtos voláteis é feita lateralmente. Como exemplo de um sistema fotoeletroquímico investigado fazendo uso desta célula, pode-se mencionar monocristais de p-InP (111), que foram estudados no escuro e sob iluminação durante varreduras catódicas, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Os resultados revelaram que simultaneamente a uma evolução de hidrogênio, ocorre fotocorrosão detectada pelo espectro de massas característico da fosfina PH<sub>3</sub><sup>9</sup>.

Uma outra modificação no sistema instrumental de DEMS foi proposta por Skou e Munk<sup>23</sup>. O sistema instrumental de DEMS desenvolvido por Wolter e Heitbaum<sup>11</sup> nos anos oitenta utilizava uma membrana de PTFE porosa com um tempo de resposta em torno de 0,5 s. Uma desvantagem deste sistema é o alto fluxo de massa através da membrana que torna necessário o uso de uma pré-câmara especial e uma bomba turbomolecular extra. A proposta de Skou e Munk<sup>23</sup> para este sistema dispensa o uso da pré-câmara e da bomba através da utilização de membranas de silicone de 25 μ de espessura. O fluxo através da membrana de silicone, quando comparado à membrana de PTFE, é tão menor que a pré-câmara de vácuo e a bomba turbomolecular extra podem ser dispensadas. Recentemente, Munk *et al.* utilizaram sistema com membrana de silicone para investigar a oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de Pt depositadas sobre substrato de ouro<sup>24</sup>.

Wasmus *et al.*<sup>6</sup> ponderam que nos equipamentos de DEMS usuais, o espectrômetro de massas é usado apenas para aplicação com uma interface eletroquímica e sugerem uma modificação para os mesmos, onde um duplo sistema de entrada é usado. Uma das entradas é a convencionalmente usada para acoplamento da célula eletroquímica, quando em operação na forma de DEMS. A outra entrada consiste de um capilar o qual pode ser usado para várias aplicações de espectrometria de massa. Assim, sem a necessidade de desligar o sistema de vácuo, é possível mudar de um modo de aplicação para outro apenas pela abertura ou fechamento de duas válvulas. Os autores descrevem a conexão de um analisador termogravimétrico (TGA) ao espectrômetro de massa. Usando este sistema é possível acompanhar a decomposição térmica das espécies químicas como uma função da temperatura e também obter a determinação dos produtos resultantes da perda de massa. Além disso, os autores relatam que o tempo de resposta característico deste sistema multifuncional, quando operando na forma de DEMS, é cerca de uma ordem de

magnitude menor que nos sistemas anteriores (20 a 50 ms em comparação com 200 a 500 ms).

## APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE DEMS

A espectrometria de massas eletroquímica diferencial tem se apresentado como uma poderosa técnica para o estudo de processos eletroquímicos e desde a sua criação tem se constatado um crescimento considerável no seu âmbito de aplicações<sup>2,4,6</sup>. Mais especificamente, em relação a identificação de intermediários e produtos de reações eletroquímicas e, em particular, a investigação de reações de oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas pequenas sobre eletrodos de metais nobres<sup>2,4</sup>, um número superior a 45 publicações foram contabilizadas no período 1984-98. Os exemplos a seguir ilustram a utilização de DEMS na investigação da eletrocatalise de oxidação do metanol, estudo de adsorbatos de etanol e determinação de produtos voláteis da oxidação da uréia.

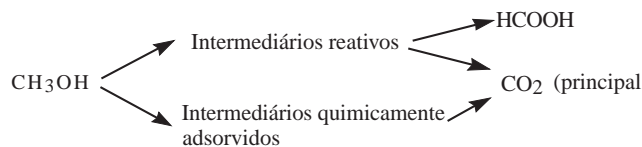
## OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL SOBRE ELETRODOS BIMETÁLICOS DE PtRu

A oxidação eletroquímica de álcoois, como o metanol e o etanol, e mesmo de outras moléculas orgânicas pequenas (ácido fórmico, formaldeído, etilenoglicol, etc.), é um tema de grande interesse em eletrocatalise<sup>31,32</sup>. Mais especificamente, estas substâncias orgânicas são consideradas como potenciais combustíveis para alimentar os dispositivos eletroquímicos chamados de células a combustível<sup>33,34</sup>.

Apesar das atraentes vantagens de células a combustível que operassem diretamente oxidando metanol (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell) ou mesmo etanol, no atual estado da arte dessa tecnologia, muitos problemas ainda precisam ser superados para tornar estes dispositivos viáveis<sup>35,36</sup>. Um desses problemas, e sem dúvida o maior deles, está relacionado à baixa performance dos eletrocatalisadores usados no ânodo<sup>34</sup>. Dessa forma, um dos campos de pesquisa mais importantes nesta área reside na busca de eletrocatalisadores mais efetivos para promover a oxidação destes álcoois que, idealmente, devem realizar a oxidação de forma completa até CO<sub>2</sub> a um sobrepotencial o mais baixo possível<sup>32,37</sup>.

Vários são os trabalhos descritos na literatura que investigam a influência do teor de Ru, em eletrodos de PtRu, sobre a atividade catalítica destes frente a oxidação de CO e metanol. Em relação à oxidação eletroquímica do CO, parece existir um consenso de que a melhor composição (em % atômica) está em torno de 50% de Ru<sup>38,39</sup>. Já para a oxidação eletroquímica do metanol (Esquema 1), várias composições “ótimas” têm sido apresentadas na literatura. No trabalho pioneiro de Watanabe e Motoo<sup>40</sup>, foi sugerido o valor de 50% de Ru. Gasteiger *et al.*<sup>38</sup> usando ligas metalúrgicas de PtRu com composições superficiais bem definidas por técnicas de espectroscopia eletrônica, encontraram para temperatura de 25 °C que a composição de maior atividade está na faixa de 7-33% de Ru. Chu *et al.*<sup>41</sup> prepararam eletrodos através de decomposição térmica de cloretos e cloroácidos de Ru e Pt e obtiveram a seguinte ordem de atividades com a composição dos eletrodos: PtRu(50:50) > PtRu(73:27) > PtRu(85:15). Kabbabi *et al.*<sup>42</sup> usando ligas metalúrgicas e monitorando os produtos de oxidação por FTIR *in situ* encontraram a sequência de atividades: PtRu(70:30) > PtRu(50:50). A discrepância nos resultados acima pode estar relacionada aos diferentes modos de preparação de eletrodos, ao método de análise da composição Pt/Ru e, talvez o fator principal, a inexistência em quase todos os estes trabalhos de um método de normalização<sup>43</sup> das respostas dos eletrodos que levem em conta de maneira direta ou indireta o número de sítios ativos (turnovers) de cada eletrodo. Com o intuito de superar esta limitação, Souza *et al.*<sup>44</sup> utilizaram um método de normalização para monitorar a produção de CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ )

durante a oxidação eletroquímica do metanol. O método envolve a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido para acessar o número de sítios ativos superficiais, em estudos empregando a técnica de DEMS. Neste trabalho, as atividades catalíticas de eletrodos de Pt e PtRu, de diferentes composições, foram comparadas frente à oxidação eletroquímica do metanol.



Esquema 1. Mecanismo de oxidação eletroquímica do metanol.

As Figuras 9a e 9b ilustram, respectivamente, os voltamogramas e os respectivos sinais de  $m/z$  44 para oxidação eletroquímica do metanol (para maior clareza, apenas os resultados durante a varredura positiva de potencial são apresentados). Os resultados mostram que, na região de 0,4 – 0,7 V, os eletrodos de PtRu são bem mais ativos que os de Pt. A ordem de atividades dos eletrodos nesta região é: Pt<sub>75</sub>Ru<sub>25</sub> > Pt<sub>86</sub>Ru<sub>14</sub> ≈ Pt<sub>65</sub>Ru<sub>35</sub> > Pt. Acima de 0,75 V o eletrodo de Pt é o mais ativo.

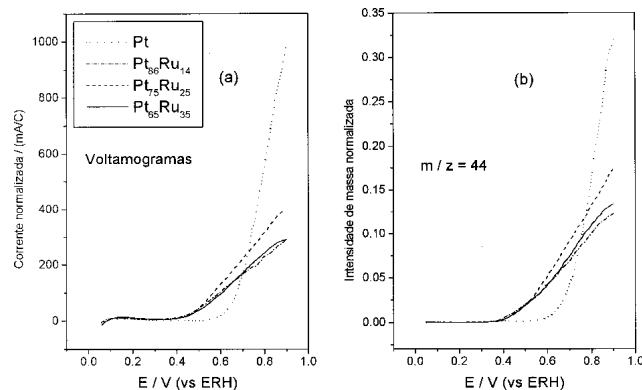
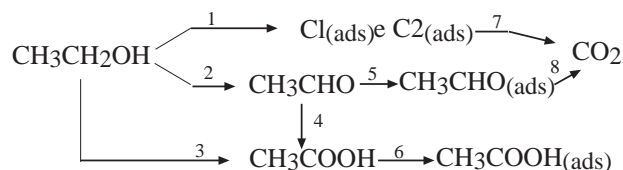


Figura 9. Voltamogramas (a) e correspondentes sinais do íon de  $m/z$  44 (b) para oxidação eletroquímica do metanol sobre eletrodos de Pt e PtRu.<sup>44</sup>

## ESTUDOS DE ADSORBATOS DE ETANOL

A oxidação eletroquímica do etanol tem sido objeto de vários estudos envolvendo técnicas espectroscópicas<sup>37,45-48</sup>. Sobre Pt policristalina os produtos de oxidação identificados são: CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO e CH<sub>3</sub>COOH<sup>37</sup>. Espécies adsorvidas sobre o eletrodo são, entretanto, intermediários de reação para a produção de CO<sub>2</sub>, como mostra o esquema simplificado de reação (Esquema 2), no qual C1<sub>ads</sub> e C2<sub>ads</sub> representam espécies adsorvidas do etanol com 1 e 2 átomos de carbono, respectivamente. A natureza e a relação quantitativa dessas espécies adsorvidas ainda é um tema polêmico. Estudos têm concluído pela predominância de espécies adsorvidas que preservam a ligação C-C do etanol intacta<sup>45,48</sup> (maior quantidade de espécies C2<sub>ads</sub>). Em outros trabalhos, porém, conclui-se que os adsorbatos, predominantemente, devem conter apenas um átomo de carbono<sup>46,49</sup> (maior quantidade de espécies C1<sub>ads</sub>, principalmente o CO<sub>ads</sub>). O trabalho de Schiemann *et al.*<sup>50</sup> demonstra a utilização da técnica de DEMS em tais estudos. Neste trabalho foi utilizado etanol isotopicamente marcado (etanol (1-<sup>13</sup>C)) para poder diferenciar os produtos de oxidação dos adsorbatos provenientes do carbono- $\alpha$  ou do carbono- $\beta$  do etanol. A Figura 10 mostra os voltamogramas cíclicos e os respectivos sinais de  $m/z$

$m/z$  44 e  $m/z$  45 relativos a oxidação dos adsorbatos de etanol (1-<sup>13</sup>C), adsorvido em 0,3 V (vs ERH) sobre Pt policristalina. Pode-se distinguir através do voltamograma da Figura 10a duas regiões de oxidação, a primeira até cerca de 0,95 V e a segunda a partir de 0,95 V. Observa-se que a formação de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ( $m/z$  45) é quase completa até 0,95 V, enquanto o <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> ( $m/z$  44) é formado nas duas regiões de oxidação. A evolução de <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> em um pico abaixo de 0,95 V prova que o carbono- $\beta$  também forma espécies do tipo CO. Outra observação importante é que a quantidade de <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> é maior do que a de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Este resultado foi interpretado pelos autores admitindo-se duas possibilidades: a oxidação de uma fração dos adsorbatos contendo <sup>13</sup>C formando produto não-volátil, não detectado por DEMS e, outra hipótese, a mais provável, a oxidação parcial a <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> dos adsorbatos <sup>13</sup>C durante a etapa de adsorção do etanol, implicando assim, em conjunto com outros resultados obtidos<sup>50</sup>, que a adsorção do etanol deve ser predominantemente dissociativa.



Esquema 2. Mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol.

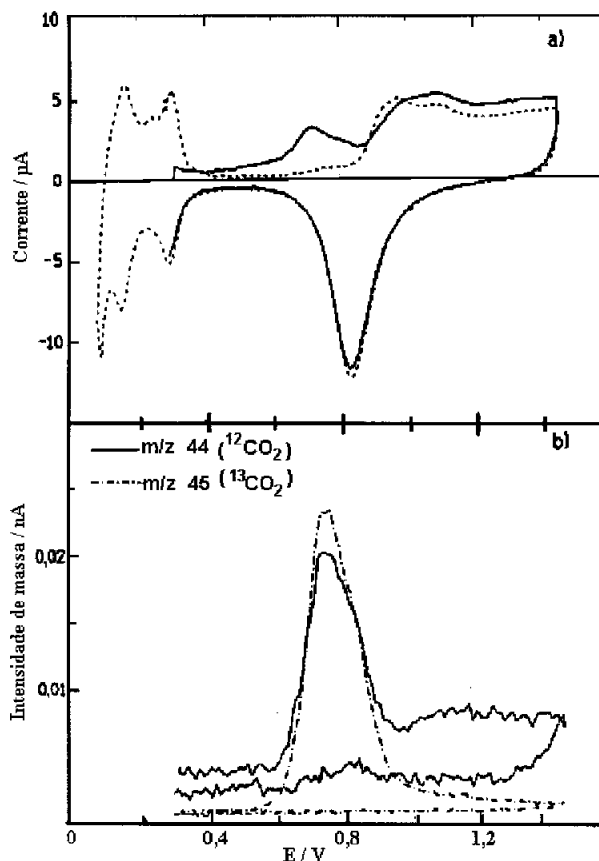


Figura 10. Voltamograma (a) e correspondentes sinais dos íons de  $m/z$  44 (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>) e  $m/z$  45 (<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) (b) relativos a oxidação eletroquímica dos adsorbatos de etanol-1-<sup>13</sup>C.<sup>50</sup>

## DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS VOLATÉIS DURANTE A OXIDAÇÃO DA URÉIA

O processo eletroquímico de oxidação da uréia é importante

para o desenvolvimento de dispositivos de diálise portáteis para pacientes com problemas renais. Neste caso investiga-se a possibilidade de oxidar a uréia a produtos menos tóxicos, que possam ser mais facilmente removidos pelo organismo<sup>51-53</sup>. O comportamento eletroquímico da uréia também é relevante para o desenvolvimento de dispositivos baseados na glicose, como sensores ou bio-células a combustível para marca-passos e corações artificiais<sup>54</sup>.

Iwasita *et al.*<sup>55</sup>, utilizando a técnica de DEMS, acompanharam a formação de dióxido de carbono, nitrogênio e dos óxidos de nitrogênio, NO, N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub> durante a oxidação eletroquímica da uréia em Pt. Neste estudo, foi utilizada uréia isotopicamente marcada, <sup>15</sup>N-uréia, para diferenciar os produtos de oxidação como <sup>15</sup>N<sub>2</sub> (*m/z* 30) do nitrogênio comum <sup>14</sup>N<sub>2</sub> (*m/z* 28), que apresenta um alto nível de ruído o que diminuiria a sensibilidade da medida. Observe-se na Fig 11a que a partir de 1,4 V existe um aumento de corrente anódica no voltamograma cíclico que não corresponde a um aumento de intensidade de massa relativa à produção de CO<sub>2</sub> (*m/z* 44) e <sup>15</sup>N<sub>2</sub> (*m/z* 30) (Figuras 11b e 11c). Dessa forma, outros produtos gasosos devem estar associados a esta corrente. Através da investigação de óxidos de nitrogênio com sinais de *m/z* 31 e *m/z* 47 (Figura 12), pode-se concluir que a corrente acima de 1,4 V é devida à produção destes óxidos. Este experimento é relevante por ter sido o primeiro a detectar a existência de óxidos de nitrogênio na oxidação eletroquímica da uréia sobre eletrodos de Pt.

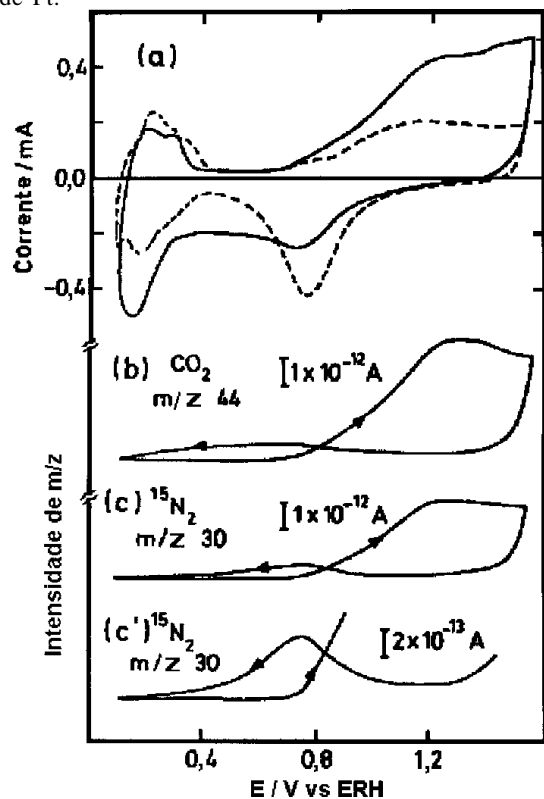


Figura 11. Voltamograma (a) e correspondentes sinais dos íons de *m/z* 44 (CO<sub>2</sub>) e *m/z* 30 (<sup>15</sup>N<sub>2</sub>) (b) e (c) para a oxidação eletroquímica da uréia-<sup>15</sup>N.<sup>55</sup>

## OUTRAS APLICAÇÕES

Outros estudos realizados aplicando a técnica de DEMS incluem a investigação da influência de adição de compostos como acetonitrila<sup>56</sup>, dimetilsulfóxido<sup>57</sup> e nitrometano<sup>58</sup> na oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas pequenas. Incluem ainda estudos sobre reações eletroquímicas de compostos inorgânicos contendo nitrogênio, tais como amônia<sup>57</sup>, hidroxilamina<sup>59</sup>,

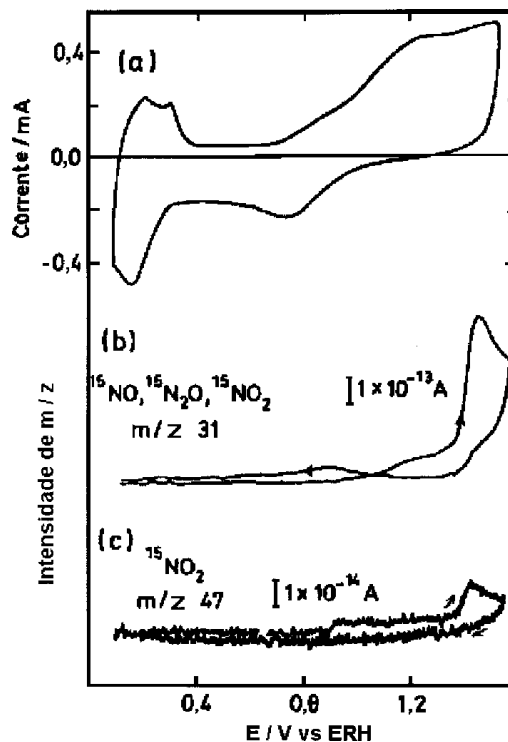


Figura 12. Voltamograma (a) e os sinais dos íons de *m/z* = 31 e 47 (b) e (c) relativos a formação de óxidos de nitrogênio durante a oxidação eletroquímica da uréia.<sup>55</sup>

nitrito<sup>60,61</sup>, nitrato<sup>59</sup> e azida<sup>61</sup> e a investigação de sistemas "menos clássicos", tais como a oxidação do hipofosfito<sup>62</sup>, deposição não-eletrolítica de Ni-P<sup>63</sup>, adsorção de espécies orgânicas insaturadas, como benzeno e outros compostos aromáticos, em eletrodos monocristalinos<sup>26</sup> e determinação simultânea de evolução de cloro e oxigênio em anodos de RuO<sub>2</sub>/Ti e RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti<sup>64</sup>.

A técnica de DEMS foi também empregada para medir a permeabilidade de espécies voláteis e gasosas através de membranas poliméricas<sup>65</sup>, e também no monitoramento de reações homogêneas em solução<sup>66</sup>. Por fim, pode-se ainda acrescentar que o sistema de DEMS pode ser usado com solventes não-aquosos como carbonato de propileno e dimetilsulfóxido, conforme descrito por Heitbaum *et al.*<sup>67</sup>

## CONCLUSÃO

O uso de uma membrana hidrofóbica como interface entre o meio líquido de uma célula eletroquímica e o alto vácuo de espectrômetros de massas permitiu o desenvolvimento de uma técnica espectroeletroquímica denominada de DEMS. A técnica de DEMS apresenta a grande vantagem da detecção on-line dos produtos gasosos ou voláteis produzidos na interface eletródica. Nesta revisão, mostrou-se exemplos da utilidade da técnica de DEMS em vários tipos de investigação de grande interesse em eletroquímica, principalmente nos estudos envolvendo oxidação eletroquímica de compostos orgânicos. Nesta área, a técnica de DEMS tem contribuído de forma significativa na elucidação de mecanismos de reações e na avaliação do desempenho de eletrocatalisadores.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro e aos Profs. Drs W. Vielstich (Departamento de Química - Universidade de Bonn) e T. Iwasita (Instituto de Química de São Carlos - USP) pelas sugestões.

## REFERÊNCIAS

- Chen, S.; Wu, B.; Cha, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *431*, 243.
- Iwasita, T. In *Advances in Electrochemical Science and Engineering*; Tobias, C.; Gerischer, H., Eds.; VCH; Weinheim, 1990; Vol 1, p.127.
- Iwasita, T.; Nart, F. C. *Progress Surf. Sci.* **1997**, *55*, 271.
- Bittins-Cattaneo, B.; Cattaneo, E.; Königshoven, P.; Vielstich, W. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker, New York, 1991, vol 17.
- Christensen, P. A.; Hamnett, A. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Chapman & Hall Editora, London, 1994, 379p.
- Wasmus, S.; Samms, S. R.; Savinelli, R. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1183.
- Souza, J. P. I.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1999.
- Bezerra, A. C. S.; Souza, J. P. I. e Nart, F. C. The International Meeting of the Electrochemical Society, Paris, 1997.
- Bogdanoff, P.; Friebe, P.; Alonso-Vante, N.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 576.
- Bruckenstein, S.; Gadde, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5941.
- Wolter, O.; Heitbaum, J.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2.
- Willsau, J.; Wolter, O.; Heitbaum, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *185*, 163.
- Lamy, C.; Leger, J. M.; Clavilier, J.; Parsons, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 71.
- Beden, B.; Lamy, C.; Bewick, A.; Kunitatsu, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *121*, 343.
- Leiva, E. P. M.; Giordano, M. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *158*, 115.
- Bagotzky, V. S.; Vassiliev, Y. B.; Khazova, O. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *81*, 229.
- Kazarinov, V. E.; Tsyachnaya, G. Y.; Andreev, V. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *65*, 391.
- Kazarinov, V. E.; Tsyachnaya, G. Y.; *Elektrokhimiya* **1971**, *7*, 1552.
- Ianniello, R.; Schmidt, V. M.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 83.
- Wasmus, S.; Vielstich, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 175.
- Wasmus, S.; Cattaneo, E.; Vielstich, W.; *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 771.
- Tegtmeyer, D.; Heindrichs, A.; Heitbaum, J.; *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 201.
- Skou, E.; Munk, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *367*, 93.
- Munk, J.; Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Skou, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *401*, 215.
- Chang, S. -C.; Hamelin, A.; Weaver, M. J.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *88*, 1615.
- Hartung, T.; Baltruschat, H.; *Langmuir* **1990**, *6*, 953.
- Baltruschat, H.; Schmiemann, U.; *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 452.
- Gao, Y.; Tsuji, H.; Hattori, H.; Kita, H.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 195.
- Schmidt, V. M.; Ianniello, R.; Pastor, E.; Gonzales, S.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17901.
- Pastor, E.; Castro, C. M.; Rodriguez, J. L.; Gonzalez, S. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *404*, 77.
- Parsons, R.; Vandernoot, T.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 9.
- Beden, B.; Léger, J. M.; Lamy, C. Em *Moderns Aspects of Electrochemistry*, vol 22, Ed. J. O. M Bockris et al, Plenum Press, New York, 1992.
- Kordesh, K.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 902.
- Vielstich, W. *Fuel Cell*, Wiley, New York, 1970.
- McNicol, B. D.; *J. Electroanal. Chem* **1981**, *118*, 71.
- Hogarth, M. P.; Hards, G.; *Platinum Metals Rev.* **1996**, *40*, 150.
- Iwasita, T.; Rasch, B.; Cattaneo, E.; Vielstich, W.; *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1073.
- Gasteiger, H. A.; Markovic, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1795.
- Richarz, F.; Wohlmann, B.; Vogel, U.; Hoffschulz, H.; Wandelt, K.; *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 361.
- Watanabe, M.; Motoo, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 267.
- Chu, D.; Gilman, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1685.
- Kabbbi, A.; Faure, R.; Durand, R.; Beden, B.; Hahn, F.; Léger, J.M.; Lamy, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 41.
- Liu, R.; Triantafillou, K.; Liu, L.; Pu, C.; Smith, C.; Smotkin, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 148.
- Souza, J. P. I.; Iwasita, T.; Nart, F. C.; Vielstich, W.; *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 43.
- Willsau, J.; Heitbaum, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *194*, 27.
- Bittins-Cattaneo, B.; Wilhem, S.; Cattaneo, E.; Buschmann, H. W.; Vielstich, W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1210.
- Leung, L. W. H.; Chang, S. C.; Weaver, M. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *266*, 317.
- Iwasita, T.; Pastor, E.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 531.
- Gootzen, J. F. E.; Visscher, W.; Van Veen, J. A. R.; *Langmuir* **1996**, *12*, 5076.
- Schiemann, U.; Müller, U.; Baltruschat, H.; *Electrochim. Acta.* **1995**, *40*, 99.
- Keller Jr., R. W.; Yao, S. J.; Brown, J. M.; Wolfson Jr., S. K.; Zeller, M. V.; *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1980**, *7*, 469.
- Yao, S. J.; Wolfson Jr.; S. K.; Krupper, M. A.; Wu, K. J.; *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1984**, *13*, 15.
- Yao, S. J.; Wolfson Jr. S. K.; Ahn, B. K.; Liv, C. C.; *Nature, Lond.* **1973**, *241*, 471.
- Marincic, L.; Soeldner, J. S.; Giner, J.; Colton, C. K.; *J. Electrochem.Soc.* **1979**, *126*, 1687.
- Bolzan, A. E.; Iwasita, T.; *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 109.
- Wasmus, S.; Vielstich, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 323.
- Wasmus, S.; Vielstich, W.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 175.
- Wasmus, S.; Tryk, D. A.; Vielstich, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 205.
- Wasmus, S.; Visini, E. J.; Krausa, M.; Mishima, H. T.; Vielstich, W.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 23.
- Sunohara, S.; Nishimura, K.; Ohnishi, R.; Ueno, K.; Yahikozawa, K.; Takasu, Y.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *353*, 297.
- Wasmus, S.; Vielstich, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *374*, 87.
- Jusys, Z.; Liaukonis, J.; Vaskelis, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 87.
- Jusys, Z.; Liaukonis, J.; Vaskelis, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *325*, 247.
- Arikawa, T.; Murakami, Y.; Takasu, Y.; *J. Applied Electrochem.* **1998**, *28*, 511.
- Schmidt, V. M.; Tegtmeyer, D.; Heitbaum, J.; *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 428.
- Schmidt, V. M.; Vielstich, W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 534.
- Eggert, G.; Heitbaum, J.; *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1443.