

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES DE HÍBRIDOS PtRu/CARBONO PREPARADOS PELO MÉTODO DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

INFLUENCE OF SYNTHESIS TIME IN THE PROPERTIES OF PtRu/CARBON HYBRIDS PREPARED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION METHOD

Marcelo Marques Tusi *

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI, Santiago, RS, Brasil

Nataly Soares de Oliveira Polanco

Fundação Getúlio Vargas - FGV, Osasco, SP, Brasil.

Juan Carlo Villalba

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Fauze Jacó Anaissi

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Almir Oliveira Neto

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, SP, Brasil

Estevam Vitório Spinacé

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, SP, Brasil

** Autor correspondente*

e-mail: mmtusi@gmail.com

Received 28 March 2023; received in revised form 20 June 2023; accepted 03 July 2023

RESUMO

Introdução: Eletrocatalisadores PtRu/C apresentam bons resultados para a eletro-oxidação do metanol. A atividade destes eletrocatalisadores é fortemente dependente do método de síntese. Adicionalmente, o uso de carbonos mesoporosos ou nanoestruturados aumentam o desempenho de eletrocatalisadores usados para a eletro-oxidação de álcoois. A carbonização hidrotérmica é uma alternativa para obter diferentes nanoarquitecturas sem envolver condições drásticas. **Objetivos:** Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de síntese nas propriedades de híbridos PtRu/Carbono preparados pelo método da carbonização hidrotérmica. **Métodos:** Híbridos PtRu/Carbono foram preparados por carbonização hidrotérmica em diferentes tempos (6 h e 12 h). A celulose foi a fonte de carbono e agente redutor e $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ foram as fontes de metais e catalisadores do processo de carbonização. Os materiais foram tratados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizados por espectroscopia por energia dispersiva de raios-X, termogravimetria, isothermas de B.E.T., difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por cronoamperometria. **Resultados:** O aumento de 6 para 12 h de síntese, aparentemente, resultou em aumento do tamanho médio de partículas, redução do volume de mesoporos e aumento da área superficial e do volume total de poros. A cronoamperometria da eletro-oxidação do metanol sobre os híbridos PtRu/Carbono indicaram uma maior eletroatividade para o material preparado em 6 h. **Discussão:** Provavelmente, a maior eletroatividade do material preparado em 6 h está associada ao menor tamanho de partícula, à estrutura de mesoporos e conteúdo de óxidos superficiais. **Conclusões:** Portanto, é possível afirmar que o tempo de síntese é um importante parâmetro que afeta as propriedades físico-químicas de híbridos metal/carbono obtidos pelo método da carbonização hidrotérmica.

Palavras-chave: *Células a Combustível, Eletrocatalise, Eletro-oxidação do Metanol.*

ABSTRACT

Background: PtRu/C electrocatalysts present good results in methanol electro-oxidation. The activity of these electrocatalysts is strongly dependent on the synthesis method. Additionally, the use of mesoporous carbons or nanostructured carbons increases the performance of electrocatalysts applied in alcohol electro-oxidation. The hydrothermal carbonization method is an alternative to obtain different nanoarchitectures without involving harsh conditions. **Aims:** Thus, this work aimed to evaluate the influence of synthesis time on the properties of

PtRu/Carbon hybrids prepared by the hydrothermal carbonization method. **Methods:** PtRu/Carbon hybrids were prepared by hydrothermal carbonization at different times of synthesis (6 h and 12 h). It used cellulose as a carbon source and reducing agent and $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ and $RuCl_3 \cdot xH_2O$ as metal sources and catalysts of the carbonization process. The materials were treated at 900 °C and characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy, thermogravimetric analysis, B.E.T isotherms, X-ray diffraction, transmission electron microscope and cyclic voltammetry. The electro-oxidation of methanol was studied by chronoamperometry. **Results:** The increase in synthesis time from 6 to 12 hours, apparently, resulted in an increase in mean particle size, reduction of mesoporous volume and increase in superficial area and total pore volume. The chronoamperometry of methanol electro-oxidation on these PtRu/Carbon hybrids indicated a higher electroactivity to the material prepared in 6 hours. **Discussion:** Probably, the higher electroactivity of material prepared in 6 h is associated with smaller particle size, mesoporous structure and surface oxides content. **Conclusions:** Therefore, it is possible to affirm that the synthesis time is an important parameter that affects the physical-chemical properties of metal/carbon hybrids obtained by the hydrothermal carbonization method.

Keywords: Fuel Cells, Electrocatalysis, Methanol Electrooxidation.

1. INTRODUÇÃO

Materiais carbonáceos apresentam grande potencial de aplicações tecnológicas em adsorventes, suportes catalíticos, eletrodos, células a combustível entre outros (ALBERS *et al.*, 1994; JAMNIK, MAIER, 2003; MATILAINEN, VIENO, TUHKANEN, 2006; SEVILLA *et al.*, 2009). O uso de carboidratos para produzir materiais carbonáceos tem atraído muita atenção para produzir materiais carbonáceos (PARAKNOWITSCH, THOMAS, ANTONIETTI, 2009). O aquecimento de um carboidrato (fonte de carbono) em água dentro de uma autoclave em cerca de 200 °C por um período de 4 a 24 h produz material carbonáceo, sendo este método denominado carbonização hidrotérmica. A partir deste método, uma série de materiais carbonáceos com propriedades e morfologias específicas têm sido produzidas (BACCILE *et al.*, 2009; SEVILLA, FUERTES, 2009; ZHENG *et al.*, 2010).

No caso de células a combustível, estudos mostram que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores é fortemente influenciada pelo método de preparação e, conseqüentemente, pela morfologia dos mesmos (SPINACÉ *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2006). O uso de carbonos nanoestruturados com diferentes morfologias como, por exemplo, nanotubos, nanofibras e nanomolas de carbono aumentam o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu para a oxidação eletroquímica do metanol, entretanto, a síntese destes suportes são, normalmente, complexas e/ou envolvem condições drásticas de temperatura e pressão (LIU *et al.*, 2002; SERP, CORRIAS, KALCK, 2003; PARK *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2006).

Estudos prévios avaliaram o efeito da fonte de carbono, da razão atômica Pt:Ru e da

presença de direcionadores de estrutura nas características físico-químicas e na eletroatividade de híbridos PtRu/Carbono preparados pelo método da carbonização hidrotérmica (TUSI *et al.*, 2010; TUSI *et al.*, 2011; TUSI *et al.*, 2012).

Sabe-se que o tempo de síntese influencia na morfologia do produto final entre outras propriedades de materiais obtidos por carbonização hidrotérmica (QIAN *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2010). Qian *et al.* (2006) prepararam nanocabos Te@carbono e nanofibras carbonáceas pela carbonização hidrotérmica da glicose. O diâmetro dos nanocabos compostos Te@carbono foram controlados pelo ajuste do tempo de reação da carbonização hidrotérmica ou pela razão entre telúrio e glicose.

Zheng *et al.* (2010) produziram materiais carbonáceos esferoidais por meio da carbonização hidrotérmica de diferentes fontes de carbono (glicose, sacarose e amido) na presença de álcool. Foi observado que materiais obtidos pela carbonização hidrotérmica da glicose em 550 °C apresentaram um aumento de partículas de carbono esferoidais em maiores tempos de reação. Segundo este estudo, tempos de reação curtos tendem a produzir carbonos esferoides com pequeno tamanho de partícula, sendo que tais partículas se fundem quando o tempo de reação é prolongado para 48 h formando partículas de 10 µm. A redução do tempo de reação, independente da fonte de carbono, levou ao desenvolvimento incompleto de partículas de carbono esferoidais.

Neste trabalho, foram preparados, pelo método da carbonização hidrotérmica, híbridos PtRu/Carbono (razão atômica Pt:Ru de 50:50 e carga metálica nominal de 5% em massa) em diferentes tempos de síntese (6 h e 12 h). Os materiais obtidos foram tratados a 900 °C e,

posteriormente, caracterizados por espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), análise termogravimétrica (TGA), isotermas de B.E.T., difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica em meio ácido. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por cronoamperometria.

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do tempo de síntese nas propriedades físico-químicas e na atividade catalítica para a eletro-oxidação do metanol de híbridos PtRu/Carbono preparados pelo método da carbonização hidrotérmica.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese de híbridos PtRu/Carbono

Híbridos PtRu/Carbono (razão atômica Pt:Ru de 50:50 e carga metálica de 5%) foram preparados por carbonização hidrotérmica utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fontes de metais e catalisadores do processo de combustão e celulose (Aldrich) como fonte de carbono e agente redutor (TUSI *et al.*, 2010; TUSI *et al.*, 2011; TUSI *et al.*, 2012). Uma solução aquosa de amido foi misturada com quantidades adequadas dos sais de metais nobres. O pH da solução resultante foi ajustado para aproximadamente 11 usando solução aquosa 20% (m/V) de hidróxido de tetrapropilamônio. Após, a solução foi submetida ao tratamento hidrotermal a 200 °C em uma autoclave de Teflon com revestimento de aço inoxidável com capacidade de 110 mL por dois períodos de tempo distintos: 6 h e 12 h. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e, posteriormente, com água, e secos a 70 °C por 2 h. Após, tais materiais foram termicamente tratados sob atmosfera de argônio a 900 °C por 3 h visando a grafitação do carbono (SEVILLA, FUERTES, 2006).

O rendimento de carbonização foi calculado considerando que todos os átomos de carbono da fonte de carbono (neste caso, celulose), foram convertidos em uma estrutura carbonácea.

2.2. EDX

As razões atômicas Pt:Ru dos materiais foram obtidos por EDX utilizando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 equipado com microanalisador EDAX DX-4 utilizando um

feixe de elétrons de 20 keV.

2.3. TGA

As cargas metálicas dos materiais foram determinadas por análise termogravimétrica utilizando um equipamento Shimadzu D-50. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min sob atmosfera de oxigênio seco com um fluxo de 30 mL/min (BATURINA, AUBUCHON, WYNNE, 2006; SELLIN, CLACENS, COUTANCEAU, 2010).

2.4. Difração de raios-X

Análises de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram adquiridos na faixa de 2θ entre 20 ° e 90 ° com velocidade de varredura igual a 2° (2θ)/min.

A partir da equação de Scherrer foi calculada a estimativa do tamanho médio das nanopartículas contidas nos eletrocatalisadores conforme Equação 1 (RADMILOVIĆ, GASTEIGER, ROSS, 1995):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms (nm); K é a constante que depende da forma dos cristalitos (foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos); λ é o comprimento de onda da radiação usada (no caso a radiação do $\text{CuK}\alpha$, ou seja, $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$); β é a largura a meia altura do pico (220) em radianos e θ é o ângulo de Bragg, em grau, para o ponto máximo do pico analisado, ou seja, o pico (220).

Os parâmetros de rede dos eletrocatalisadores (a_{cfc}) foram calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada na aquisição do difratograma (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em grau, para o ponto de maior intensidade do pico correspondente à reflexão do plano (220) a partir da Equação 2:

$$a_{cfc} = \frac{\lambda\sqrt{2}}{\sin \theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

No cálculo da estimativa do tamanho médio do diâmetro de partículas e do parâmetro de rede utilizou-se o pico correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° pode-se minimizar as contribuições do carbono e

de outras eventuais fases de outros elementos de liga (RADMILOVIĆ, GASTEIGER, ROSS, 1995).

A partir dos valores de parâmetro de rede, calculou-se a fração atômica na liga PtRu. A dependência do parâmetro de rede da liga PtRu não-suportada com o teor de rutênio segue a lei de Vegard (ANTOLINI, CARDELLINI, 2001; ONODERA *et al.*, 2010). Para ligas suportadas, é difícil avaliar o grau de liga, pois a constante de rede de platina pura suportada é menor que de platina não-suportada (devido às interações platina-carbono) e a fração atômica de rutênio na liga cfc é menor que o teor de rutênio nominal na amostra. Assumindo que a dependência do parâmetro de rede com o teor de rutênio é o mesmo para platina suportada e não-suportada, a constante de rede da liga PtRu suportada ($a_{PtRu/C}$) é dada pela Equação 3:

$$a_{PtRu/C} = a_{Pt} - kx_{Ru} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde $a_{Pt} = 3,9155 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede platina pura suportada em carbono, $k = 0,124 \text{ \AA}$ é uma constante da relação para ligas não-suportadas e x_{Ru} é a fração de rutênio na liga (ANTOLINI, CARDELLINI, 2001; ONODERA *et al.*, 2010). Usando o valor de x_{Ru} calculado pela Equação 3, calcula-se a quantidade de rutênio na liga (Ru_{liga}), também denominado grau de liga, pela Equação 4:

$$Ru_{liga} = \frac{x_{Ru}}{[(1 - x_{Ru})(Ru/Pt)_{nominal}]} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde $(Ru/Pt)_{nominal}$ é a razão atômica Pt:Ru obtida por EDX.

2.5. Microscopia eletrônica de transmissão

Os dados de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidos em um equipamento JEOL-JEM2100 operando em 200 kV. O tamanho médio de partícula foi calculado com base na medição de 150 partículas.

2.6. Isotermas B.E.T.

Através das isotermas BET faz-se possível a determinação da área superficial e estrutura de poros (volume de microporos e mesoporos) dos eletrocatalisadores. Esses dados são importantes, pois estão entre as propriedades que influenciam na atividade dos eletrocatalisadores (SERP, CORRIAS, KALCK, 2003; PARK *et al.*, 2004).

As isotermas BET foram determinadas em um equipamento Micromeritics GEMINI V 2380.

As amostras foram tratadas em uma temperatura de 150 °C por 1 hora a fim de remover gases previamente adsorvidos. Área superficial específica e volumes de microporos e mesoporos foram determinados por meio da adsorção de N_2 em -196 °C usando BET multiponto, método t e análises BJH, respectivamente.

2.6. Microscopia eletrônica de transmissão

Estudos eletroquímicos dos híbridos PtRu/Carbono foram realizados utilizando a técnica da camada fina porosa (GONZALEZ, 2000; SPINACÉ, LINARDI, NETO, 2005; NETO *et al.*, 2007). Uma quantidade de 20 mg do material estudado foi adicionada em uma solução de 50 mL de água contendo três gotas de suspensão 6% de politetrafluoroetileno. A mistura resultante foi tratada em um banho ultrassom por 10 min, filtrada e transferida para a cavidade do eletrodo de trabalho.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando uma célula de três eletrodos: o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra eletrodo. Esses experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG 01, Brasil) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. Foi utilizada, como eletrólito suporte, solução 0,5 mol/L de H_2SO_4 . Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de 0,05 V a 0,8 V com uma velocidade de varredura igual a 10 mV/s.

Os experimentos para avaliação da eletroatividade dos eletrocatalisadores foram realizados a temperatura ambiente em uma solução de 0,5 mol/L de H_2SO_4 contendo 1,0 mol/L de metanol ou etanol, saturada com N_2 . Esses estudos foram executados mediante a aplicação, no eletrocatalisador (eletrodo de trabalho), de um potencial de 500 mV durante 30 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Resultados

Dados referentes aos híbridos PtRu/Carbono obtidos em diferentes tempos de síntese são apresentados na Tabela 1. Os valores de razão atômica Pt:Ru dos híbridos PtRu/Carbono, preparados em diferentes tempos por carbonização hidrotérmica e tratados termicamente, determinados por EDX foram similares aos valores nominais. As cargas

metálicas, determinadas por análise termogravimétrica, dos híbridos PtRu/Carbônio preparados por carbonização hidrotérmica, após os tratamentos térmicos, foram iguais a 6% para o material preparado em 6 h e 9% para o material preparado em 12 h.

Os valores de rendimento de carbonização foram de 66% para a síntese em 6 horas e 80% para o material preparado em 12 horas, indicando, como esperado, que um maior tempo de reação aumenta o rendimento de carbonização. Os valores de perda de massa, após os tratamentos térmicos, determinados foram de 59% para ambos os híbridos.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais PtRu/Carbônio tratados termicamente, preparados em diferentes tempos de síntese são apresentadas na Figura 1. As imagens sugerem que, na faixa de tempos estudada, não ocorrem grandes mudanças de morfologia, pois uma visão geral de ambas as amostras indica, aparentemente, morfologias idênticas, isto é, aglomerados irregulares contendo uma estrutura de poros.

Os difratogramas de raios-X dos híbridos PtRu/Carbônio tratados termicamente preparados em diferentes tempos de síntese são apresentados na Figura 2. Os difratogramas dos materiais PtRu/Carbônio preparados por carbonização hidrotérmica em diferentes tempos de síntese apresentaram um pico em, aproximadamente, $2\theta = 23^\circ$ associado ao material de carbono e cinco picos em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas (RADMILOVIĆ, GASTEIGER, ROSS, 1995; ANTOLINI, CARDELLINI, 2001; LUA, GUO, 2000). Ambas as amostras apresentaram um pico em, aproximadamente, $2\theta = 44^\circ$ que foi atribuído a fase segregada de rutênio metálico com estrutura hexagonal compacta (RADMILOVIĆ, GASTEIGER, ROSS, 1995; SIERRA *et al.*, 1995; TUSI *et al.*, 2011). Não foram observados picos referentes à RuO_2 indicando que este material pode estar presente na amostra na fase amorfa (ANTOLINI, CARDELLINI, 2001; GUO *et al.*, 2005).

A Tabela 2 apresenta informações provenientes da difração de raios-X e de isoterma de B.E.T. dos híbridos PtRu/Carbônio (50:50) preparados em diferentes tempos de síntese. Os tamanhos médios de cristalitos dos híbridos PtRu/Carbônio calculados pela equação de Scherrer, após os tratamentos térmicos, foram

de 8 nm para o material preparado em 6 h e 12 nm para o material preparado em 12 h. Os valores de grau de ligas dos materiais PtRu/Carbônio, preparados em diferentes tempos de síntese, foram de 13% para 6 horas de síntese e 21% para o material sintetizado em 12 horas.

A área superficial e volume de poros, determinado por isoterma de B.E.T., do material preparado em 6 h foi, respectivamente, de $76 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,260 \text{ cm}^3/\text{g}$ e para o material preparado em 12 h, $315 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,340 \text{ cm}^3/\text{g}$. O material preparado por carbonização de 6 h apresentou um volume de mesoporos de $0,250 \text{ cm}^3/\text{g}$, enquanto o material preparado em 12 horas apresentou volume de mesoporos igual a $0,231 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos híbridos PtRu/Carbônio preparados em 6 e 12 h são apresentadas na Figura 3. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos híbridos PtRu/Carbônio após os tratamentos térmicos mostram que ambos os materiais possuem uma boa dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, sendo que o material preparado em 6 h apresentou um tamanho médio de partícula igual a 7,7 nm, enquanto o material preparado em 12 h apresentou um tamanho médio de partícula de 8,7 nm.

As voltametrias cíclicas dos híbridos PtRu/Carbônio em solução 0,5 mol/L de H_2SO_4 são apresentadas na Figura 4. Os voltamogramas cíclicos em meio ácido de ambos os materiais apresentaram a região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0–0.4V) pouco definida e um alargamento na região de dupla camada (0.4–0.8V).

A Figura 5 apresenta as cronoamperometrias da oxidação de metanol sobre os híbridos PtRu/Carbônio preparados em diferentes tempos de síntese. As curvas cronoamperométricas mostraram que o híbrido PtRu/Carbônio preparado em 6 h apresentou uma atividade eletrocatalítica maior que o material preparado em 12 h.

3.2. Discussão

Nas condições da carbonização hidrotérmica, o carboidrato sofre hidrólise a unidades de glicose que atuam como agentes redutores dos íons Pt(IV) e Ru(III) e as nanopartículas metálicas resultantes atuam como catalisadores do processo de carbonização (YU *et al.*, 2004; TUSI *et al.*, 2007; TUSI *et al.*, 2012).

Estudos anteriores indicaram que o

material como sintetizado não apresenta atividade catalítica, fazendo-se necessário um tratamento térmico adicional a 900 °C (TUSI *et al.*, 2007; TUSI *et al.*, 2012).

Durante o processo de carbonização hidrotérmica, nem todo o metal adicionado ao meio reacional é ancorado no material carbonáceo resultante. Uma parte dos metais pode estar ligada a espécies solúveis de material carbonáceo resultante da carbonização incompleta do carboidrato que são eliminadas durante o processo de filtração e lavagem do material. Por outro lado, durante o tratamento térmico, cerca de 50% do material carbonáceo é eliminado, sendo que tais processos levam a discrepâncias entre os valores de carga metálica nominais e os valores obtidos pela Análise Termogravimétrica, justificando também os resultados de EDX e rendimento de carbonização e perda de massa no tratamento térmico.

O crescimento de partículas de carbono derivados da carbonização hidrotérmica de glicose, sem a presença de metais, segue o modelo de LaMer em que sementes ou núcleos de carbono são formados durante o tratamento hidrotérmico e crescem uniformemente pela difusão de solutos para a superfície das partículas. O aparecimento de formas irregulares durante a carbonização em presença de metais (evidenciado pelas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura) sugere que um mecanismo modificado, devido à ação catalítica das espécies metálicas (neste caso platina e rutênio), que ainda não é completamente compreendido deve ser considerado. Provavelmente a ação catalítica das espécies metálicas está envolvida nos processos de polimerização e carbonização resultando em partículas de carbono com formas irregulares (KIM *et al.*, 2006).

O aumento do tempo da carbonização hidrotérmica resultou em um aumento do grau de liga, do tamanho médio de cristalito e do tamanho médio de partículas. Na produção de híbridos PtRu/Carbono utilizando amido como fonte de carbono, a tendência de aumento de tamanho médio de cristalito com o aumento do tempo de síntese não foi observado (TUSI *et al.*, 2007).

A área superficial do material preparado em 12 horas apresentou-se quase 5 vezes maior e o volume total de poros, aproximadamente, 1,5 maior que no material preparado em 6 horas, indicando que um maior tempo de síntese favorece uma maior área superficial. Por outro lado, um aumento no tempo de síntese,

aparentemente, resultou em uma diminuição do volume de mesoporos.

O perfil voltamétrico dos híbridos obtidos é característico de materiais com razão atômica Pt:Ru de 50:50 (SPINACÉ *et al.*, 2004; TUSI *et al.*, 2011). A inibição da adsorção-dessorção de hidrogênio deve-se, provavelmente, à incorporação de rutênio à estrutura da platina, enquanto o aumento no valor das correntes da região de dupla camada elétrica deve-se às correntes capacitivas e processos redox do RuO₂ (BANDA *et al.*, 2006; PROFETI *et al.*, 2006). Tal aumento de corrente pode ser associado à transição entre os estados de oxidação Ru(III) e Ru(IV). Devido à existência de diferentes estados de oxidação do rutênio na faixa de potenciais, óxidos de rutênio são capazes de adsorver grandes quantidades de espécies OH durante o processo de polarização, sendo que tais óxidos conseguem variados estados de oxidação do metal por meio de uma troca de próton com a solução (PROFETI *et al.*, 2006; PROFETI, PROFETI, OLIVI, 2009). O híbrido PtRu/Carbono preparado em 6 h apresentou o maior alargamento na região de dupla camada, evidenciando uma maior quantidade de óxidos superficiais (GOJKOVIĆ, VIDAKOVIĆ, DUROVIĆ, 2003; PROFETI, PROFETI, OLIVI, 2009; TUSI *et al.*, 2011).

Por outro lado, o híbrido PtRu/Carbono preparado em 12 h apresentou um comportamento bastante capacitivo associado, provavelmente, a uma camada mais espessa de carbono sobre as nanopartículas de metal devido ao maior tempo de carbonização.

As possíveis explicações para o material sintetizado em 6 h apresentar maior atividade catalítica para a eletro-oxidação do metanol comparado ao material sintetizado a 12 h residem no menor tamanho de partícula (STARZ *et al.*, 1999; GAN *et al.*, 2010), volume de mesoporos ligeiramente superior (RAGHUVVEER, MANTHIRAM, 2004) e conteúdo de óxidos superficiais (NETO, LINARDI, GONZALEZ, 2003; ROTH *et al.*, 2005; WENDT *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2006; ROTH *et al.*, 2008) do material preparado no tempo de 6 h. Outro fato importante é a espessura da camada de carbono que pode envolver as nanopartículas numa espécie de metal@carbono (metal-core e carbono-shell). Tal espessura aumenta proporcionalmente com o tempo de carbonização (YU *et al.*, 2004; QIAN *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2010) fato este que pode tornar os sítios catalíticos menos acessíveis ao metanol.

4. CONCLUSÕES:

Materiais híbridos PtRu/Carbônio foram preparados em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico e, posteriormente, tratados sob atmosfera inerte, sendo que a razão atômica Pt:Ru dos materiais obtidos similares aos valores nominais. A difração de raios-X de ambos os materiais apresentou picos referentes à estrutura cfc da platina e hcp do rutênio. O aumento de 6 para 12 horas de síntese ocasionou aumento do tamanho médio de cristalito, pequena diminuição no volume de mesoporos e aumento da área superficial e do volume total. A cronoamperometria da oxidação do metanol sobre esses híbridos PtRu/Carbônio indicou uma maior atividade eletrocatalítica para o material preparado em 6 h que pode ser explicada pelo tamanho de cristalito, volume de mesoporos e conteúdo de óxidos superficiais deste material.

5. DECLARAÇÕES

5.1. Limitações do Estudo

Nenhuma limitação era conhecida no momento do estudo.

5.2. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais e CCTM/IPEN pelos experimentos de TEM.

5.3. Fonte de financiamento

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

5.4. Conflitos de Interesse

Os autores declaram não haver conflitos de interesse na pesquisa realizada

5.5. Open Access

Este artigo está licenciado sob uma Licença Internacional Creative Commons Atribuição 4.0 (CC BY 4.0), que permite o uso, compartilhamento, adaptação, distribuição e reprodução em qualquer meio ou formato, desde que você dê o devido crédito ao (s) autor (es) original (is) e a fonte, forneça um link para a licença Creative Commons e indique se foram feitas alterações. As imagens ou outro material de terceiros neste artigo estão incluídos na licença Creative Commons do artigo, a menos que indicado de outra forma em uma linha de crédito para o material. Se o material não estiver incluído

na licença Creative Commons do artigo e seu uso pretendido não for permitido por regulamentação legal ou exceder o uso permitido, você precisará obter permissão diretamente do detentor dos direitos autorais. Para ver uma cópia desta licença, visite <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

6. REFERÊNCIAS:

1. Albers, P., Deller, K., Despeyroux, B. M., Prescher, G., Schafer, A., & Seibold, K. (1994). SIMS/XPS Investigations on Activated Carbon Catalyst Supports. In *Journal of Catalysis* (Vol. 150, Issue 2, pp. 368–375). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1355>
2. Antolini, E., & Cardellini, F. (2001). Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 315, Issues 1–2, pp. 118–122). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(00\)01260-3](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)01260-3)
3. Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M.-M., & Antonietti, M. (2009). Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS ¹³C NMR Investigations. In *The Journal of Physical Chemistry C* (Vol. 113, Issue 22, pp. 9644–9654). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/jp901582x>
4. Salazar-Banda, G. R., Suffredini, H. B., Calegari, M. L., Tanimoto, S. T., & Avaca, L. A. (2006). Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. In *Journal of Power Sources* (Vol. 162, Issue 1, pp. 9–20). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.045>
5. Baturina, O. A., Aubuchon, S. R., & Wynne, K. J. (2006). Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers. In *Chemistry of Materials* (Vol. 18, Issue 6, pp. 1498–1504). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/cm052660e>
6. Gan, L., Du, H., Li, B., & Kang, F. (2010). The effect of particle size on the interaction of Pt catalyst particles with a carbon black

- support. In *New Carbon Materials* (Vol. 25, Issue 1, pp. 53–59). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s1872-5805\(09\)60015-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(09)60015-9)
7. Gojković, S. Lj., Vidaković, T. R., & Đurović, D. R. (2003). Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. In *Electrochimica Acta* (Vol. 48, Issue 24, pp. 3607–3614). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(03\)00481-x](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(03)00481-x)
 8. Gonzalez, E. R. (2000). Eletrocatalise e poluição ambiental. In *Química Nova* (Vol. 23, Issue 2, pp. 262–266). FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/s0100-40422000000200019>
 9. Guo, J. W., Zhao, T. S., Prabhuram, J., Chen, R., & Wong, C. W. (2005). Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. In *Electrochimica Acta* (Vol. 51, Issue 4, pp. 754–763). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.056>
 10. Jamnik, J., & Maier, J. (2003). Nanocrystallinity effects in lithium battery materials. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 5, Issue 23, p. 5215). Royal Society of Chemistry (RSC). <https://doi.org/10.1039/b309130a>
 11. Kim, P., Joo, J. B., Kim, W., Kim, J., Song, I. K., & Yi, J. (2006). Graphitic spherical carbon as a support for a PtRu-alloy catalyst in the methanol electro-oxidation. In *Catalysis Letters* (Vol. 112, Issues 3–4, pp. 213–218). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0205-9>
 12. Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., & Wilkinson, D. P. (2006). A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. In *Journal of Power Sources* (Vol. 155, Issue 2, pp. 95–110). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.030>
 13. Liu, Y. C., Qiu, X. P., Huang, Y. Q., & Zhu, W. T. (2002). Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. In *Carbon* (Vol. 40, Issue 13, pp. 2375–2380). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00115-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00115-x)
 14. Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., & Wilkinson, D. P. (2006). A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. In *Journal of Power Sources* (Vol. 155, Issue 2, pp. 95–110). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.030>
 15. Lua, A. C., & Guo, J. (2000). Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. In *Carbon* (Vol. 38, Issue 7, pp. 1089–1097). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(99\)00231-6](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(99)00231-6)
 16. Matilainen, A., Vieno, N., & Tuhkanen, T. (2006). Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. In *Environment International* (Vol. 32, Issue 3, pp. 324–331). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.06.003>
 17. Neto, A. O., Dias, R. R., Tusi, M. M., Linardi, M., & Spinacé, E. V. (2007). Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. In *Journal of Power Sources* (Vol. 166, Issue 1, pp. 87–91). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.088>
 18. Oliveira Neto, A., Linardi, M., & Gonzalez, E. R. (2003). Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. In *Eclética Química* (Vol. 28, Issue 2, pp. 55–62). FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/s0100-46702003000200007>
 19. Onodera, T., Suzuki, S., Takamori, Y., & Daimon, H. (2010). Improved methanol oxidation activity and stability of well-mixed PtRu catalysts synthesized by electroless plating method with addition of chelate ligands. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 379, Issues 1–2, pp. 69–76). Elsevier

- BV.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.003>
20. Paraknowitsch, J. P., Thomas, A., & Antonietti, M. (2009). Carbon Colloids Prepared by Hydrothermal Carbonization as Efficient Fuel for Indirect Carbon Fuel Cells. In *Chemistry of Materials* (Vol. 21, Issue 7, pp. 1170–1172). American Chemical Society (ACS).
<https://doi.org/10.1021/cm801586c>
 21. Park, K.-W., Sung, Y.-E., Han, S., Yun, Y., & Hyeon, T. (2003). Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts. In *The Journal of Physical Chemistry B* (Vol. 108, Issue 3, pp. 939–944). American Chemical Society (ACS).
<https://doi.org/10.1021/jp0368031>
 22. Profeti, L. P. R., Simões, F. C., Olivi, P., Kokoh, K. B., Coutanceau, C., Léger, J.-M., & Lamy, C. (2006). Application of Pt+RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. In *Journal of Power Sources* (Vol. 158, Issue 2, pp. 1195–1201). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.061>
 23. Profeti, L. P. R., Profeti, D., & Olivi, P. (2009). Pt–RuO₂ electrodes prepared by thermal decomposition of polymeric precursors as catalysts for direct methanol fuel cell applications. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 34, Issue 6, pp. 2747–2757). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.011>
 24. Qian, H.-S., Yu, S.-H., Luo, L.-B., Gong, J.-Y., Fei, L.-F., & Liu, X.-M. (2006). Synthesis of Uniform Te@Carbon-Rich Composite Nanocables with Photoluminescence Properties and Carbonaceous Nanofibers by the Hydrothermal Carbonization of Glucose. In *Chemistry of Materials* (Vol. 18, Issue 8, pp. 2102–2108). American Chemical Society (ACS).
<https://doi.org/10.1021/cm052848y>
 25. Radmilovic, V., Gasteiger, H. A., & Ross, P. N. (1995). Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. In *Journal of Catalysis* (Vol. 154, Issue 1, pp. 98–106). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1151>
 26. Raghuvver, V., & Manthiram, A. (2004). Mesoporous Carbon with Larger Pore Diameter as an Electrocatalyst Support for Methanol Oxidation. In *Electrochemical and Solid-State Letters* (Vol. 7, Issue 10, p. A336). The Electrochemical Society.
<https://doi.org/10.1149/1.1792264>
 27. Roth, C., Papworth, A. J., Hussain, I., Nichols, R. J., & Schiffrin, D. J. (2005). A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis. In *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Vol. 581, Issue 1, pp. 79–85). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.04.014>
 28. Roth, C., Benker, N., Theissmann, R., Nichols, R. J., & Schiffrin, D. J. (2008). Bifunctional Electrocatalysis in Pt–Ru Nanoparticle Systems. In *Langmuir* (Vol. 24, Issue 5, pp. 2191–2199). American Chemical Society (ACS).
<https://doi.org/10.1021/la7015929>
 29. Sellin, R., Clacens, J.-M., & Coutanceau, C. (2010). A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system. In *Carbon* (Vol. 48, Issue 8, pp. 2244–2254). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.034>
 30. Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 253, Issue 2, pp. 337–358). Elsevier BV.
[https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(03)00549-0)
 31. Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. In *Carbon* (Vol. 47, Issue 9, pp. 2281–2289). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
 32. Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2006). Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. In *Carbon* (Vol. 44,

- Issue 3, pp. 468–474). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.08.019>
33. Sevilla, M., Sanchís, C., Valdés-Solís, T., Morallón, E., & Fuertes, A. B. (2009). Highly dispersed platinum nanoparticles on carbon nanocoils and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions. In *Electrochimica Acta* (Vol. 54, Issue 8, pp. 2234–2238). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.042>
 34. Sierra, M. C. S., Ruiz, J. G., Proietti, M. G., & Blasco, J. (1995). Catalytic and structural properties of ruthenium monometallic and bimetallic catalysts: characterization by EXAFS and XRD. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Vol. 96, Issue 1, pp. 65–75). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00022-0](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00022-0)
 35. Spinacé, E. V., Neto, A. O., Vasconcelos, T. R. R., & Linardi, M. (2004). Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. In *Journal of Power Sources* (Vol. 137, Issue 1, pp. 17–23). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.030>
 36. Spinacé, E. V., Linardi, M., & Neto, A. O. (2005). Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. In *Electrochemistry Communications* (Vol. 7, Issue 4, pp. 365–369). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.02.006>
 37. Starz, K. A., Auer, E., Lehmann, T., & Zuber, R. (1999). Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications. In *Journal of Power Sources* (Vol. 84, Issue 2, pp. 167–172). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00333-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00333-x)
 38. Tusi, M. M., Brandalise, M., Correa, O. V., Oliveira Neto, A., Linardi, M., & Spinacé, E. V. (2007). Preparation of PtRu/carbon hybrids by hydrothermal carbonization process. In *Materials Research* (Vol. 10, Issue 2, pp. 171–175). FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/s1516-14392007000200013>
 39. Tusi, M. M., Brandalise, M., Verjúlío-Silva, R. W. R., Correa, O. V., Villalba, J. C., Anaissi, F. J., Neto, A. O., Linardi, M., & Spinacé, E. V. (2010). Preparation of PtRu/C electrocatalysts by hydrothermal carbonization using different carbon sources. In *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010* (pp. 551–554). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(10\)75106-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(10)75106-5)
 40. Tusi, M. M., Polanco, N. S. O., Brandalise, M., Correa, O. V., Villalba, J. C., Anaissi, F. J., Neto, A. O., Spinacé, E. V. (2011). PtRu/Carbon Hybrids With Different Pt:Ru Atomic Ratios Prepared by Hydrothermal Carbonization for Methanol Electrooxidation. In *International Journal of Electrochemical Science* (Vol. 6, Issue 2, pp. 484–491). ESG.
 41. Tusi, M. M., Polanco, N. S. O., Brandalise, M., Correa, O. V., Silva, A. C., Ribeiro, V. A., Neto, A. O., & Spinacé, E. V. (2011). PtRu/carbon hybrid materials prepared by hydrothermal carbonization as electrocatalysts for methanol electrooxidation. In *Ionics* (Vol. 18, Issues 1–2, pp. 215–222). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11581-011-0596-5>
 42. Wendt, H., Spinacé, E. V., Oliveira Neto, A., & Linardi, M. (2005). Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. In *Química Nova* (Vol. 28, Issue 6, pp. 1066–1075). FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000600023>
 43. Yu, S. H., Cui, X. J., Li, L. L., Li, K., Yu, B., Antonietti, M., & Cölfen, H. (2004). From Starch to Metal/Carbon Hybrid Nanostructures: Hydrothermal Metal-Catalyzed Carbonization. In *Advanced Materials* (Vol. 16, Issue 18, pp. 1636–1640). Wiley.

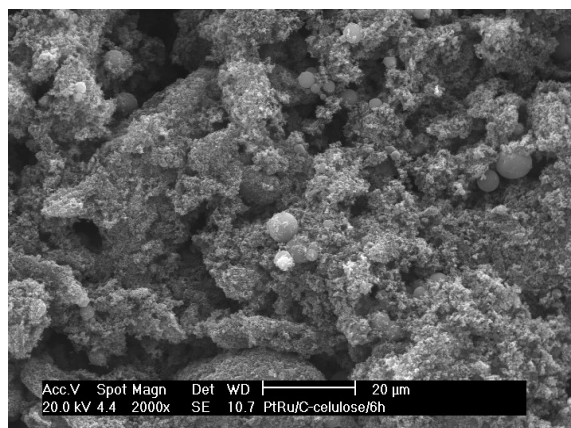
<https://doi.org/10.1002/adma.200400522>

44. Zheng, M., Liu, Y., Jiang, K., Xiao, Y., & Yuan, D. (2010). Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio. In *Carbon* (Vol. 48, Issue 4, pp. 1224–1233). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.045>
45. Zhou, W. J., Zhou, B., Li, W. Z., Zhou, Z.

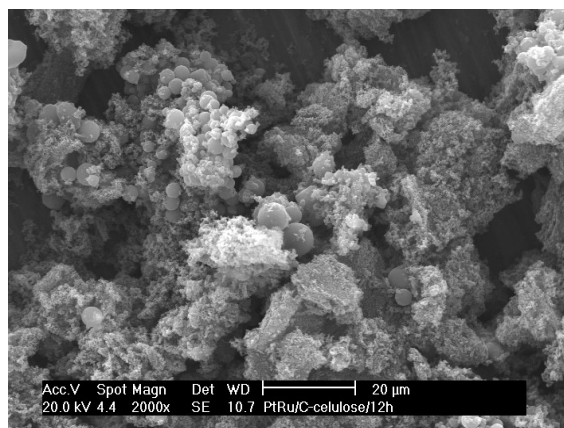
H., Song, S. Q., Sun, G. Q., Xin, Q., Douvartzides, S., Goula, M., & Tsiakaras, P. (2004). Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. In *Journal of Power Sources* (Vol. 126, Issues 1–2, pp. 16–22). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.009>

Tabela 1. Razões atômicas Pt:Ru, rendimentos de carbonização, perdas de massa após o tratamento térmico e cargas metálicas dos híbridos PtRu/Carbono preparados em diferentes tempos de síntese por carbonização hidrotérmica. Fonte: o autor.

Tempo de síntese (h)	Razão atômica Pt:Ru EDX	Rendimento de carbonização (%)	Perda de massa (%)	Carga metálica TGA (%)
6	56:44	66	59	6
12	58:42	80	59	9



(a)



(b)

Figura 1. Micrografias obtidas por MEV dos híbridos PtRu/Carbono, tratados termicamente, preparados por carbonização hidrotérmica nos tempos de síntese de (a) 6 horas e (b) 12 horas. Fonte: o autor.

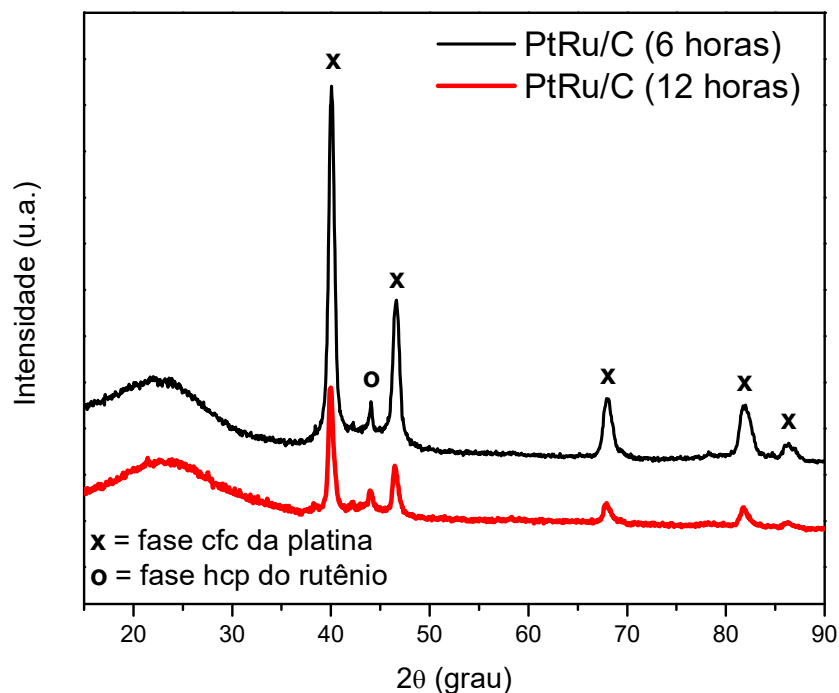


Figura 2. Difratomogramas de raios-X dos híbridos PtRu/Carbono preparados pela carbonização hidrotérmica em diferentes tempos de síntese e tratados termicamente. Fonte: o autor.

Tabela 2. Tamanho médio de cristalito, grau de liga, área superficial, volume de mesoporos e volume total de poros dos híbridos PtRu/Carbono (50:50) preparados em diferentes tempos de síntese, após tratamentos térmicos. Fonte: o autor.

Tempo de síntese (h)	Tamanho de cristalito ¹ (nm)	Grau de Liga ² (%)	Área superficial por BET (m ² /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
6	8	13	76	0,250	0,260
12	12	21	315	0,231	0,340

¹calculado pela Equação de Scherrer, ² calculado pela lei de Vegard.

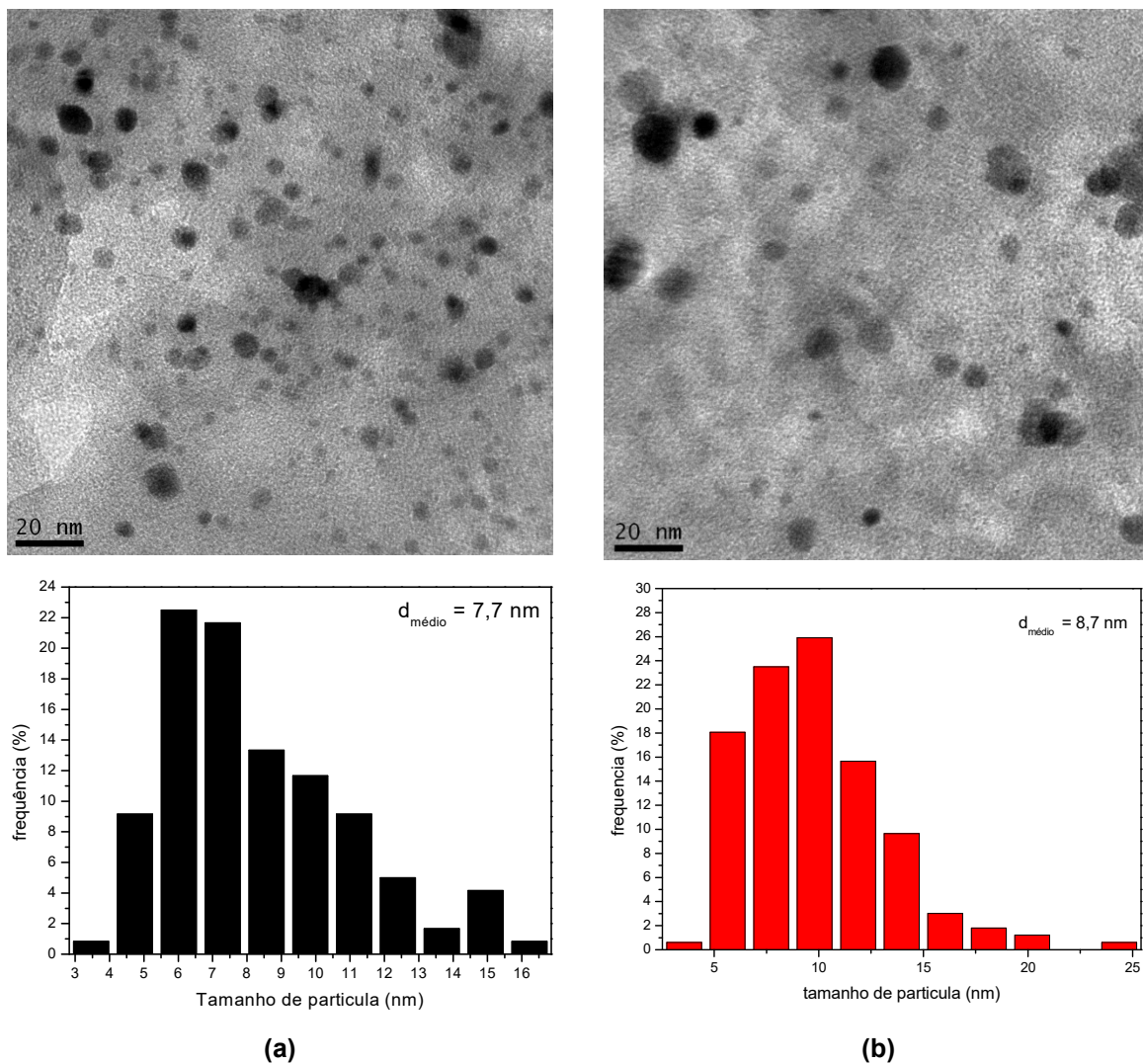


Figura 3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos híbridos PtRu/Carbono, tratados termicamente, preparados em (a) 6 horas e (b) 12 horas. Fonte: o autor.

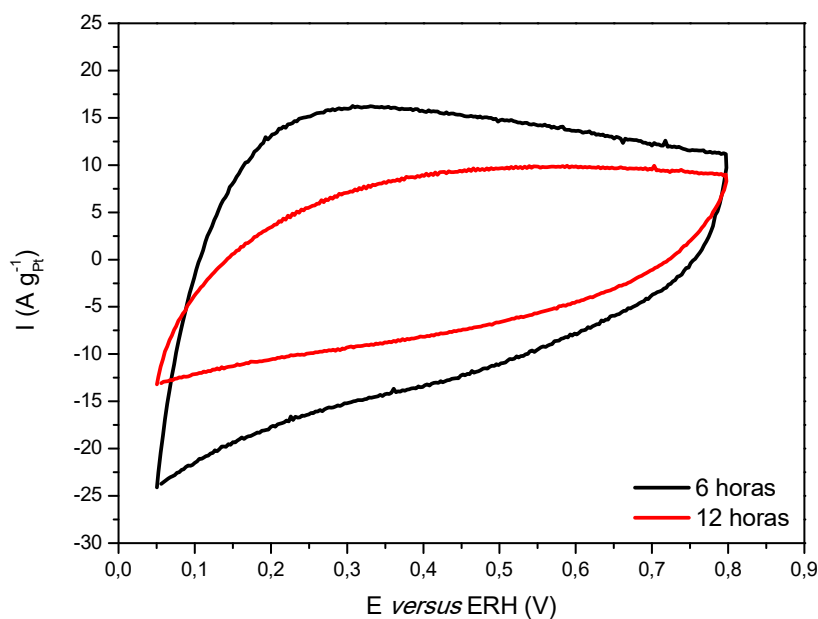


Figura 4. Voltametria cíclica dos materiais PtRu/Carbono em solução de 0,5 mol/L de H₂SO₄ e velocidade de varredura igual a 10 mV/s. Fonte: o autor.

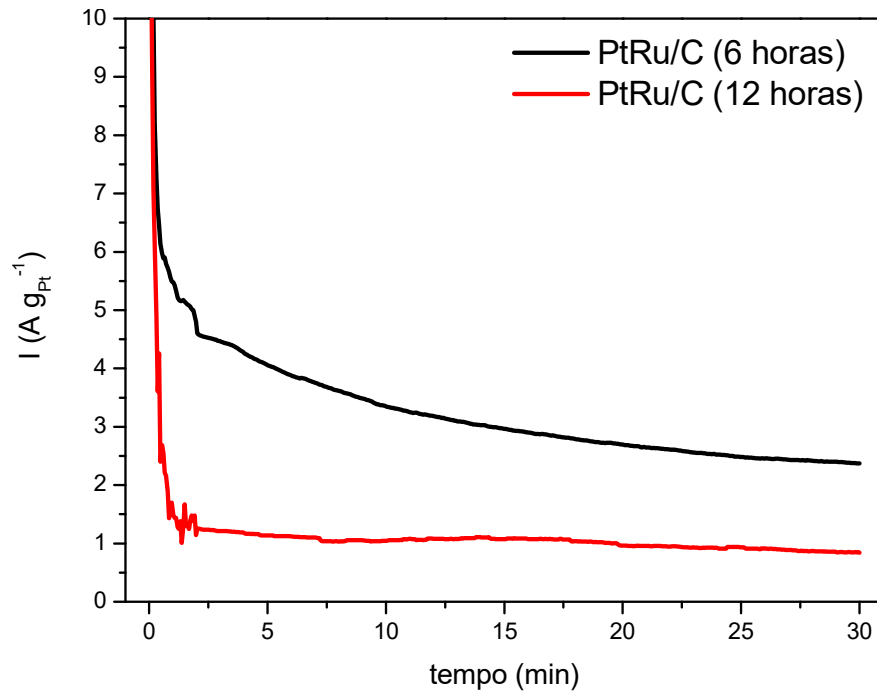


Figura 4. Cronoamperometrias da oxidação do metanol sobre híbridos PtRu/Carbono, preparados por carbonização hidrotérmica em diferentes tempos de síntese, em solução de $0,5 \text{ mol/L}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol/L}$ de metanol mediante aplicação de $0,5 \text{ V}$ por 30 minutos. Fonte: o autor.