UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO ETANOL SOBRE ELETRODO DE PLATINA PLATINIZADA

PAULO TENG-AN SUMODJO

Tese apresentada ao
Instituto de Química
da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Orientador:
Prof. Dr. Tibor Rabockai

SÃO PAULO
1985

Dedico. . .

A meus pais, Sam e Gaby,
pelo estímulo,
À Cleusa,
pela compreensão e,
À Larissa e Melvin,
pela atenção que não lhes pude
dedicar

AGRADECIMENTO

A todos os que direta ou indiretamente contribuiram para a minha formação e realização deste trabalho, em especial

– ao Prof. Dr. Tibor Rabockai, orientador, pelas valiosas sugestões e discussões, pela experiência transmitida e pela amizade,

– ao Prof. Dr. Dionísio Posadas, pela criteriosa leitura dos originais,

– aos Profs. Deoclides A. Gomes Jr., João Alexandre Kostiukoff, Renato N. Rangel e Dr. Milton C. Ferreroni, que me incutiram o gosto pela Físico-Química,

– aos colegas Ilma, José Luiz, Reinaldo, Garcia, Cardoso, Guilherme, Evandro, Sadao, Elisabete, Trinidad, Borin e, em particular, ao Humberto, pela amizade e discussões edificantes,

– à Osmarina, Pedro e Márcia, pelo auxílio técnico durante o trabalho,

– aos professores e funcionários do Instituto de Química da USP, particularmente à Ana Eugênia, pela amizade e colaboração,

– à CAPES, pela Bolsa de Estudos que me foi concedida,

os meus mais sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

pág.

INTRODUÇÃO *1*

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA *5*

1.1. Comportamento Potenciodinâmico do Eletrodo de Platina em Meio Ácido 5

1.2. Oxidação Eletroquímica do Etanol em Meio Ácido 8

2. TEORIA 30

2.1. Conceito de Eletrocatálise 30

2.2. Adsorção 31

2.2.1. Definições e Fenomenologia 31

2.2.2. Isoterma de Adsorção 33

2.2.2.1. Isoterma de Langmuir 33

2.2.2.2. Isoterma de Temkin 35

2.2.2.3. Isoterma de Frumkim 38

2.2.3. Quimissorção em Interfases Sólido/Solução 39

2.3. A Velocidade do Processo de Eletrossorção de Compostos Orgânicos 41

2.4. Metodologia Experimental 43

2.4.1. Método Potenciostático Transitório 45

2.4.2. Método da Voltametria Cíclica 46

2.4.2.1. O Método da Voltametria Cíclica no Estudo de Camadas Adsorvidas sobre Eletrodos 48

3. PARTE EXPERIMENTAL *53*

3.1. Aparelhagem 53

3.1.1. Sistema Eletrônico 53

3.1.2. Célula Eletroquímica 54

3.1.2.1. Componentes de Vidro 55

3.1.2.2. Eletrodos 55

3.2. Reagentes 58

3.2.1. Água 58

3.2.2. Etanol 59

3.2.3. Outros Reagentes 59

3.3. Procedimento Experimental 59

3.3.1. Preparo das Soluções 59

3.3.2. Platinização do Eletrodo de Trabalho 60

3.3.3. Envelhecimento do Eletrodo 61

3.3.4. Determinação da Área do Eletrodo 61

3.3.5. Obtenção dos Dados Eletroquímicos 65

pág.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO *67*
4.1. Característica da Adsorção do Etanol sobre Platina
4.1.1. Adsorção do Etanol 67
4.2. Oxidação Potenciodinâmica do Etanol Adsorvido Sobre Platina 73
4.2.1. Voltamograma do Etanol a Alta Concentração 73
4.2.1.1. Concentração de Máxima Saturação do Eletrodo 92
4.2.2. Voltamograma do Etanol a Baixa Concentração 94
4.2.3. Voltamograma do Etanol Empregando Lavagem do Eletrodo 105
4.3. Isoterma de Adsorção 114
4.3.1. Isoterma de Adsorção Baseada na Oxidação das Espécies Adsorvidas 114
4.3.2. Isoterma de Adsorção Baseada no Bloqueio do Adsorvente 117
4.3.3. Isoterma Cinética e Velocidade de Adsorção 121
4.4. Cinética de Oxidação 126
4.4.1. Relações Cinéticas Provenientes dos Ensaios Potenciodinâmicos e Determinação da Carga de Oxidação do Material Adsorvido em Condições de Saturação na Presença de Etanol 126
4.2.2. Velocidade de Oxidação 134
4.5. Influência da Temperatura 135
4.6. Influência da Concentração do Eletrólito de Suporte 148
5. DISCUSSÃO *153*
6. SUGESTÃO PARA TRABALHO POSTERIOR *163*
RESUMO *165*
ABSTRACT *167*
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *169*

INTRODUÇÃO

Os métodos eletroquímicos para produção de substâncias começaram a aparecer no século passado: os procedimentos de douração e prateação originaram-se em redor de 1840 e as patentes de Hall e Heroult para a fabricação do alumínio datam de 1886. A partir do início do século XX a indústria eletroquímica conheceu um desenvolvimento intenso com a produção eletroquímica do cloro, além do alumínio e o surgimento de novas aplicações industriais e novas direções de pesquisa como a eletrossíntese orgânica, bio-eletroquímica, fotoeletroquímica, e a eletrocatálise. Hoje, em eletrossíntese inorgânica contamos com processos eletroquímicos para a produção de cloro e hidróxido de sódio, fabricação de cloretos e derivados e assim por diante. Como exemplos de procedimentos que cresceram da escala de laboratório à escala industrial em eletrossíntese orgânica podemos citar a produção de gluconato de cálcio, de adiponitrila, de chumbo-tetraetila e outros. A oxidação anódica tem sido utilizada na purificação de efluentes industriais para a remoção de impurezas orgânicas, cianeto e, por outro lado, a redução catódica possibilita a separação de cátions metálicos, purificando a água e/ou recuperando o metal[1].

Muitas sínteses químicas envolvem reações de oxidação ou redução. O potencial de óxido-redução da substância informa se ela pode ser oxidada pelo oxigênio ou reduzida pelo hidrogênio. A oxidação pelo oxigênio é possível, do ponto de vista termodinâmico, quando o potencial de equilíbrio do

oxigênio é mais positivo do que o potencial de óxido-redução da substância em questão. A redução pelo hidrogênio é possível nos casos em que o potencial de equilíbrio do hidrogênio é mais negativo que o potencial de óxido-redução da substância. Desse modo não podemos utilizar oxigênio para oxidar substâncias cujos potenciais sejam mais positivos do que 1,23 V (EPH), assim será impossível recorrer ao hidrogênio para reduzir substâncias que apresentam potenciais de óxido-redução negativos, ou seja, menores do que 0 V (EPH). Entretanto, nas oxidações eletroquímicas este intervalo pode se ampliar para +3,0 V e −3,0 V, desde que se empreguem solventes e materiais de eletrodo apropriados. Assim, o intervalo "quimicamente possível" de 1,23 V é ampliado para o "eletroquimicamente possível" 6 V. Poder-se-ia pensar em substâncias mais oxidantes do que o próprio oxigênio ou mais redutores do que o hidrogênio. Essas substâncias, entretanto, são preparadas por via eletroquímica e, assim, acaba-se utilizando indiretamente as vantagens de um processo eletroquímico[2].

O interesse nas reações eletroquímicas de compostos orgânicos provém, em parte, dos esforços dirigidos para o desenvolvimento de pilhas a combustível cada vez mais simples, mais viáveis, eficientes e econômicos e, por outra parte, provém da necessidade de se desenvolverem processos alternativos à petroquímica visando a produção de substâncias importantes do ponto de vista industrial.

Em geral nesses estudos, sobretudo em escala de laboratório, dá-se preferência a eletrodos confeccionados a partir de metais nobres em virtude do intervalo de potenciais

úteis correspondente. Muitas vezes uma das etapas do processo global consiste na adsorção eletroquímica ou eletrossorção, fato que caracteriza a reação como um processo eletrocatalítico. Embora os eletrodos de metais nobres apresentem uma limitação econômica grave para o emprego em escala industrial, ainda parecem os mais indicados para o estudo introdutório de um problema.

Um grupo de reações eletroquímicas de grande interesse utiliza como reagente substâncias derivadas da biomassa, provenientes, portanto, de uma fonte renovável de matéria prima. Entre essas reações vem sendo muito estudados os processos eletrocatalíticos. Dispondo o nosso país de um vasto território arável e de energia elétrica relativamente barata, o estudo científico de reações eletrocatalíticas impõe-se naturalmente.

O presente trabalho relata um estudo da oxidação eletrocatalítica do etanol sobre platina platinizada. Apesar de numerosas publicações[3-7], constatou-se que a oxidação do etanol ainda apresenta aspectos a serem esclarecidos e que o tema é constantemente reestudado, à medida que se conheça melhor o comportamento eletroquímico dos materiais utilizados como eletrodos de trabalho. Além disso, sendo o país grande produtor de etanol, não é possível omitir-se, deixando exclusivamente para outros o desenvolvimento de conhecimentos que possibilitem o melhor aproveitamento desse álcool[8].

O acerto dessa decisão confirmou-se no decorrer dos trabalhos experimentais e a sua interpretação, ao se encontrar resultados ainda desconhecidos ou aspectos obscuros

na literatura científica sobre o comportamento eletroquímico do etanol.

A adsorção representa uma etapa fundamental num processo eletrocatalítico e o conhecimento do seu mecanismo se torna importante afim de se entender melhor o processo de eletrodo. No presente trabalho são estudados aspectos relativos à adsorção em si e à reação de oxidação anódica que lhe segue. Trata-se, então, da:

1. Determinação das condições ótimas de adsorção, ou seja, o potencial e tempo ótimos de adsorção bem como a concentração de máxima saturação do eletrodo.
2. Influência do programa de potencial aplicado.
3. Construção das isotermas de adsorção.
4. Obtenção de alguns parâmetros que elucidem o mecanismo da eletro-oxidação do etanol.
5. Influência da temperatura no processo da eletrossorção e eletro-oxidação.

É utilizada, essencialmente, a voltametria ciclíca, na qual o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia com o tempo segundo uma onda triangular, tanto de varredura rápida como de varredura lenta, caracterizando-se nesse último caso uma condição de varredura quase-estacionária. São empregadas também técnicas de salto de potencial que permitem obter isotermas cinéticas e auxiliam na elucidação de mecanismos.

Visando a maior clareza, a apresentação obedece ao seguinte esquema: no primeiro capítulo apresenta-se uma revisão da eletrossorção e eletro-oxidação do etanol sobre eletrodos de platina em meio ácido. No segundo capítulo é apresentada uma breve discussão dos aspectos relevantes em eletrocatálise. No terceiro capítulo descreve-se sucintamente a parte experimental. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais. Uma discussão bastante genérica dos resultados obtidos com o objetivo de dar uma visão global do trabalho é feita no quinto capítulo e, no sexto capítulo colocam-se sugestões para trabalhos posteriores.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Comportamento Potenciodinâmico do Eletrodo de Platina em Meio Ácido

O comportamento potenciodinâmico do eletrodo de platina em diversos meios, bem como em diferentes condições de perturbações tem sido muito estudado, sendo que a literatura já apresenta trabalhos de revisão detalhados; dentre eles destacam-se a publicação de Gilman[9] e, mais recentemente a de Woods[10].

Limitar-se-á essa revisão a apresentar as principais características da curva potenciodinâmica da platina em meio ácido. A Figura 1.1 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de platina platinizada obtido em ácido sulfúrico 0,5 M, após aplicação do pré-tratamento descrito no ítem 5 da parte experimental.

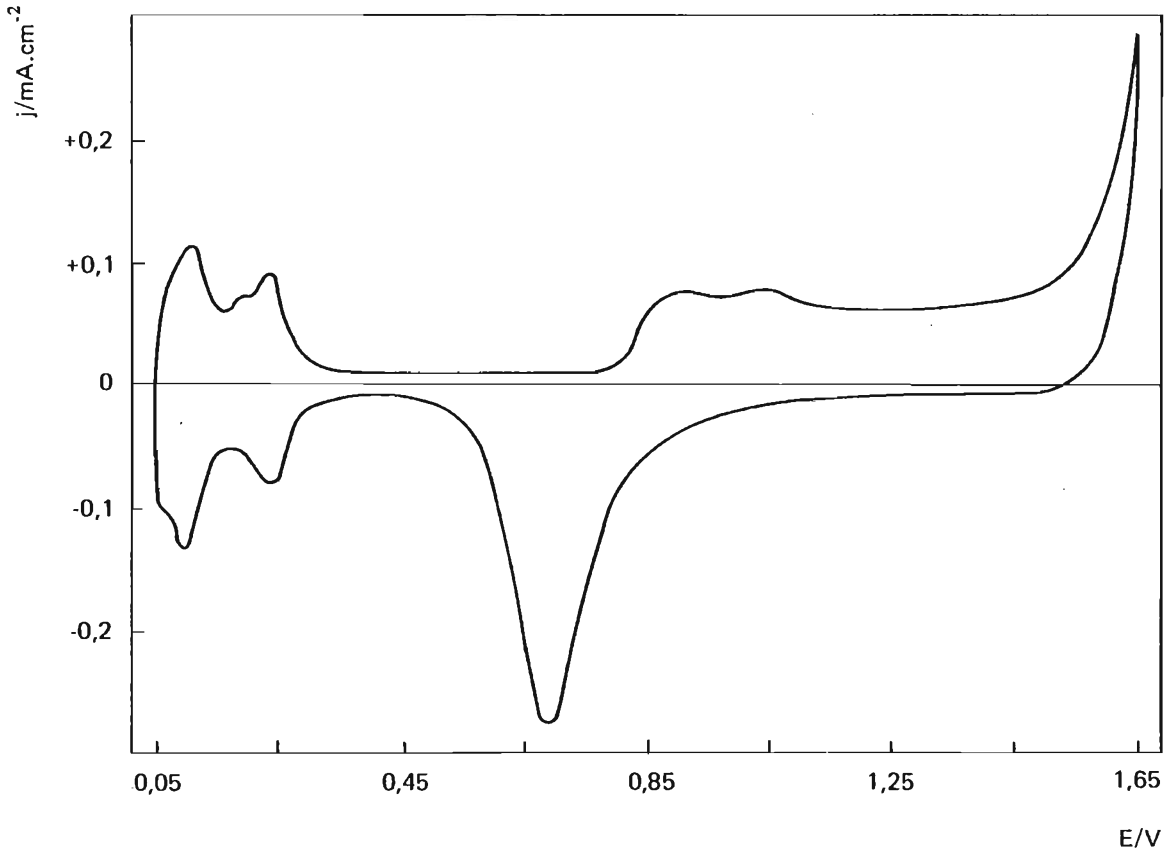


Figura 1.1. Voltamograma cíclico da platina platinizada em ácido sulfúrico 0,5 M a 0,10 V.s^{-1}. t = 25°C.

O voltamograma cíclico pode ser dividido em regiões conforme o processo que ocorre sobre a superfície do eletrodo: a) região do hidrogênio, b) região da dupla camada elétrica e c) região do oxigênio.

Na região do hidrogênio (0,0 a 0,4 V) durante a varredura no sentido decrescente de potenciais, surgem picos de corrente catódica características da reação de adsorção de hidrogênio atômico sobre a superfície do eletrodo, $H^+ + e \rightarrow H_{ads}$ Os picos de corrente anódica na varredura inversa estão relacionados com a reação oposta, i.é., oxidação do hidrogênio adsorvido. O caráter do processo adsorção/dessorção do hidrogênio é essencialmente reversível, verificada pela igualdade dos potenciais de pico anódico e catódico. A existência dos picos foi interpretado em termos de sítios distintos de adsorção que não interagem significativamente.

A corrente que surge na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) é de natureza capacitiva correspondendo à carga da dupla camada elétrica e, portanto, nessa região a superfície se encontra livre de hidrogênio ou oxigênio adsorvidos.

Na região do oxigênio (de 0,8 V em diante), para varreduras a potenciais mais positivos, entre 0,8 e 1,1 V, são observados três picos anódicos correspondentes à adsorção de espécies OH sobre o eletrodo: $H_2O \rightarrow OH_{ads} + H^+ + e$; entre 1,1 e 1,6V (potencial de despreendimento de oxigênio) há um crescimento da fase óxido. Na varredura inversa surge um pico de corrente relativo à redução da camada de óxido formado anodicamente. A sua forma e localização dependem da

quantidade de óxido formado, i.é., do potencial de inversão de varredura.

1.2 . Oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido

Os primeiros trabalhos publicados acerca da ação da eletricidade sobre álcoois datam de meados de 1830 e versavam essencialmente sobre as observações a respeito da ação da eletricidade na decomposição de álcoois, éter, e soluções alcoólicas.

Marie e Lejeune[11] em 1928, estudando a eletrólise do etanol tanto em meio básico como ácido empregando anodos de Ni, Au e Pt, determinaram o potencial de início da eletrólise para oxidação a formaldeído. Herrera[12] realizou um extenso estudo em 1947 para conhecer os fatores que afetam a oxidação eletrolítica do etanol a ácido acético e sua otimização empregando eletrodos de Pt. Uma análise dos gases, decorrido certo tempo de eletrólise, detectou presença de CO_2 e CH_4.

A primeira tentativa de apresentar conclusões mecanísticas no estudo da oxidação de álcoois em meio básico foi feita por Tommila[13] em 1936, quem conclui que a oxidação se processa sem rompimento da molécula quando empregado o anodo de Fe ou Ni e com rompimento quando empregada a platina brilhante.

Na década de 1950, com a escola eletroquímica russa liderada por Frumkin, iniciaram-se os estudos

mais sistemáticos de oxidações e reduções eletroquímicas de compostos orgânicos empregando métodos eletroquímicos mais acurados, como os métodos galvanostático, potenciostático e suas derivadas.

Shlygin e Bogdanovskii[14-16], empregando eletrodos de Pt platinizada em meio de ácido sulfúrico, levantaram curvas de polarização e constataram ser o aspecto da curva dependente do estado da superfície; para eletrodos ativos e de baixa atividade surge um pico de corrente, cujo decaimento foi relacionado com a formação de espécie O_{ads}, no primeiro caso e, no segundo caso, com a ação retardadora de intermediários orgânicos fortemente adsorvidos e, portanto, atuando como "veneno" da superfície. Já para superfícies de atividade média surgem dois picos de corrente relativos aos dois processos concomitantemente. Estes autores verificaram ainda que a adição de compostos orgânicos a uma solução em contato com o eletrodo de platina platinizada polarizado a um potencial na região da dce produz um deslocamento do potencial para valores mais negativos. As curvas de polarização sugeriram que a oxidação do etanol ocorre na região em que se observa o decaimento de potencial. Atribuiram estes fatos a uma tranferência direta de elétrons da molécula orgânica ao eletrodo e propuseram, para o etanol, um mecanismo tipo elétron-radical conforme o esquema (1.1) abaixo:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow [CH_3CH_2OH]^+ + e$$

$$[CH_3CH_2OH]^+ + H_2O \rightarrow CH_3CH_2O + H_3O^+$$

$$CH_3CH_2O \rightarrow [CH_3CH_2O]^+ + e \qquad (1.1)$$

$$[CH_3CH_2O]^+ + H_2O \rightarrow CH_3CHO + H_3O^+$$

A participação de O_{ads} ou óxido de platina ocorre somente em regiões de alta sobretensão, sendo um processo catalítico[17].

Frumkin e Podlovchenko[18], em estudos para elucidar as causas do decaimento de potencial, verificaram que o potencial final que se estabelece após a adição do álcool, (0,19—0,21) V, independe do potencial inicial e do pH da solução. A curva de carga obtida após lavagem do eletrodo com o eletrólito de suporte desaerado, isento de material orgânico, mostra um patamar característico da oxidação de material firmemente adsorvido na superfície do eletrodo. Após a polarização, o valor do potencial retorna a um valor próximo do valor registrado antes da lavagem. Estas observações indicam que o potencial é mantido por um equilíbrio redox entre a espécie adsorvida e as espécies em solução. Como foi detectado a presença de hidrogênio adsorvido (H_{ads}) a partir das curvas de carga, e este H_{ads} pode surgir ou pelo fato do potencial que se estabeleceu estar na região do hidrogênio ou porque ocorre uma desidrogenação da molécula durante sua adsorção, o decaimento de potencial deve estar relacionado com o equilíbrio (1.2) em meio ácido,

$$H_{ads} \rightleftharpoons H^+ + e \qquad (1.2)$$

muito mais rápido que a velocidade de oxidação do etanol. Estes dados permitiram aos autores postular um mecanismo no qual a etapa determinante é a desidrogenação do etanol adsorvido (1.3)

$$C_2H_5OH_{ads} \xrightarrow{\text{lento}} (CH_3-\dot{C}H-OH)_{ads} + H_{ads} \qquad (1.3.a)$$

$$H_{ads} \rightarrow H^+ + e \qquad (1.3.b)$$

Seguindo o modelo da cinética de uma reação em superfícies heterogêneas proposto por Temkin[19], a velocidade da reação pode ser dada pela equação (1.4)

$$I = k \cdot f([C_2H_5OH]_{sol}) \cdot \exp(\beta FE/RT) \qquad (1.4)$$

O valor do coeficiente β varia entre 0,5 e 0,65 conforme as condições experimentais.

Finalmente, os autores atentam para o fato de a reação poder se proceder segundo outros mecanismos, dependendo do potencial. Empregando eletrodo de disco giratório, Aikazyan e colaboradores[20], a partir de curvas de polarização, inferiram ser a velocidade de polarização dependente da concentração do etanol e a etapa determinante, a adsorção do etanol com formação do intermediário adsorvido, $CH_3-\dot{C}H-OH$, conforme a equação (1.3.a).

Em estudos de voltametria cíclica da oxidação do metanol, etanol, formaldeído e ácido fórmico em H_2SO_4 2 N e NaOH 2 N, Liang e Franklin[21] associando a corrente anódica com a oxidação do material orgânico, constataram que o pico de corrente independe da velocidade de varredura entre 0,03 e 0,05 ciclos.s^{-1} . Empregando o critério proposto por Nicholson[22] concluíram ser o processo não controlado por difusão. Como a corrente de pico aumenta com a concentração de álcool e alcança um valor estacionário para altas concentrações, foi sugerido o estabelecimento de um equilíbrio na superfície. Das relações entre a carga de oxidação e a concentração de álcool tornou-se possível determinar a ordem da reação, sendo igual a um com relação à concentração de álcool, para baixas concentrações do orgânico.

Neste ponto, uma breve discussão a respeito do estabelecimento ou não de um equilíbrio se faz necessário. Segundo o mecanismo proposto por Frumkin e Podlovchenko[18] ocorre uma ruptura da molécula, eq(1.3). Estudos relativos à adsorção de metanol concluem enfaticamente que a adsorção é dissociativa com rompimento da molécula nas ligações C—H e subseqüente ionização do hidrogênio adsorvido[23-25] e, portanto, a adsorção do metanol é um processo irreversível e não se pode admitir a existência de um equilíbrio verdadeiro. À luz desses fatos, a proposição de Liang e Franklin[21] quanto ao estabelecimento de um equilíbrio na superfície não pode ser considerada como correta.

Estes autores concluem ser a edv alguma etapa da adsorção, como proposto em artigos prévios, porém,

não sugerem um mecanismo. A partir da observação de que o potencial no qual ocorre a oxidação, em torno de 0,95 V, a reação independe do composto orgânico, pH, estado da superfície e técnica eletroquímica empregada para sua medida, e que o rendimento faradaico a partir de eletrólises a potencial controlado independe do potencial, acima de 0,6 V, concluem que a oxidação dos compostos estudados não ocorre por eletrólise mas por uma interação química com espécies interfaciais, já que a 0,95 V há espécies OH adsorvidas na superfícies do eletrodo[10].

Medidas de capacidade diferencial efetuadas por Rightmire e colaboradores[3] mostraram que na região da dce e na região do oxigênio o etanol causa um abaixamento da capacidade que é praticamente constante e independente da concentração do álcool. Estes fatos confirmam que o etanol se adsorve quimicamente sobre a superfície do eletrodo, comprovando trabalhos prévios[18, 21] e mostrando que a adsorção se dá numa região ampla de potenciais. Curvas I/E obtidas em condições quase-estacionárias, $0,4\ mV.s^{-1} \leqslant v \leqslant 1,7\ mV.s^{-1}$, apresentam dois picos de corrente anódica na varredura no sentido crescente de potenciais e um pico de corrente anódica na varredura no sentido oposto. Os autores atribuem o surgimento deste último pico a uma interação entre o álcool e uma superfície ativada contendo uma mistura de óxido e semi-óxido, resultante de uma eletro-redução parcial do óxido, i.é.,

$$CH_3CH_2OH + PtO \rightarrow CH_3CHO + Pt(OH) \qquad (1.5.a.)$$

$$Pt(OH) \rightarrow PtO + H^+ + e \qquad (1.5.b.)$$

Este fenômeno ocorre na maioria das eletro-oxidações de substâncias orgânicas[26-28]. A análise dos produtos da eletrólise a potencial controlado a 0,75 V revelou que o produto principal da oxidação é acetaldeído, havendo ainda formação pequenas quantidades de ácido acétido.

A partir dos resultados acima resumidos, estes autores concluiram que o mecanismo depende da região de potenciais estudado. Curvas potenciostáticas na região da dce apresentam um coeficiente de Tafel de 0,11 V. década^{-1}, indicando que a etapa determinante da reação é uma reação de transferência de carga monoelêtronica. Conseqüentemente, o seguinte mecanismo (1.6) foi proposto para a eletro-oxidação do etanol na região da dce:

$$\begin{aligned} &CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{rápida}} CH_3-\dot{C}H-CH_3 + H^+ + e \\ &CH_3-\dot{C}H-CH_3 \xrightarrow{\text{lenta}} CH_3CHO + H^+ + e \end{aligned} \qquad (1.6)$$

Esta proposição discorda do mecanismo sugerido por Frumkin e Podlovchenko[18], na qual a etapa determinante é a etapa de quimissorção.

A formação do filme de óxido, segundo Conway e colaboradores[29-31], pode ser representada pelas equações (1.7):

$$Pt + H_2O \xrightarrow{lento} Pt(OH) + H^+ + e$$

$$Pt(OH) \xrightarrow{rápido} Pt(O) + H^+ + e \qquad (1.7)$$

Considerando um mecanismo similar para a oxidação do etanol na região do óxido, Rightmire e colaboradores[3] , postularam que nessa região a reação de adsorção ocorria segundo a equação abaixo:

$$Pt + C_2H_5OH \xrightarrow{lento} Pt(OEt) + H^+ + e \qquad (1.8)$$

A espécie $(OEt)_{ads}$ poderia se transformar segundo duas reações competitivas distintas:

$$Pt(OEt) \rightarrow Pt + CH_3CHO + H^+ + e \qquad (1.9)$$

e

$$Pt(OEt) + H_2O \rightarrow Pt(O) + C_2H_5OH + H^+ + e \qquad (1.10)$$

Sendo a reação (1.10) mais rápida que a (1.9), o envenenamento da superfície com a formação da espécie interfacial Pt(O), reações (1.7) e (1.8), seria retardada e, o segundo pico de corrente na curva I/E estaria relacionada com a reação (1.10).

Prosseguindo os estudos sobre o comportamento de um eletrodo de platina platinizada em soluções ácidas contendo álcoois com mais de um átomo de carbono,

Podlovchenko e colaboradores[32] verificaram que, a introdução de álcoois de dois a quatro carbonos, acetaldeído e ácido fórmico a uma solução em contato com o eletrodo de platina platinizada polarizado na região da dce, causa inicialmente um decaimento do potencial para valores mais negativos seguido de um deslocamento para valores mais positivos e estabilização. Este comportamento, no caso do etanol, é verificado para concentrações superiores a 0,1 M. Como o metanol não apresenta este comportamento[33] e como o decaimento de potencial é atribuído[18] ao equilíbrio $H_{ads} = H^+ + e$, os autores concluem que o valor do potencial que se estabelece, no caso do etanol, propanol e butanol, não é devido somente ao processo de adsorção dissociativa desses compostos. Foi constatado que durante o deslocamento de potencial ocorre despreendimento de gases. A Tabela 1.1. mostra a composição dos gases despreendidos em função do potencial imposto inicialmente ao eletrodo para uma concentração de etanol igual a 2 M. Como se nota, quando o etanol é colocado em contato com o eletrodo polarizado a um potencial da dce, há preferencialmente um rompimento da ligação C—C e o gás consiste de produtos hidrogenados da substância original. Portanto, conclui-se que nesses ensaios de adsorção em circuito aberto ocorrem processos de hidrogenação, auto-hidrogenação e decomposição, tanto em eletrodo coberto inicialmente por hidrogênio (potencial imposto na região do hidrogênio) como em eletrodo livre de hidrogênio adsorvido (potencial imposto na região da dce).

TABELA 1.1. Composição dos gases despreendidos durante adsorção de etanol em circuito aberto em função do potencial inicialmente aplicado ao eletrodo.
C_E = 2 M. (ref. 32).

E/mV	composição dos gases/% vol	
	CH_4	C_2H_6
57	13,4	86,6
499	68,2	31,8

O voltamograma da oxidação do material previamente adsorvido obtido em condições quase-estacionárias após lavagem do eletrodo com o eletrólito de suporte isento de oxigênio mostra que esse material se oxida numa ampla faixa de potenciais, desde um potencial na dce até um valor na região do oxigênio, contrariamente ao metanol, cujo intermediário adsorvido se oxida completamente em aproximadamente[33] 0,8 V. Podlovchenko e Jofa[34] e Podlovchenko e Stenin[35] mostraram que quando se borbulha hidrogênio numa solução de etanol, cerca de 50% do material quimissorvido transfere-se da superfície do eletrodo. Isso pode indicar que o intermediário adsorvido é constituído de pelo menos duas espécies, sendo uma delas hidrogenável.

Podlovchenko e colaboradores[32] atentam para o fato de que a adsorção em circuito aberto, processo que ocorre sobre uma superfície inicialmente descoberta, e a adsorção em circuito fechado, em condições estacionárias, constituem dois processos distintos. Assim, como no primeiro caso há despreendimento de gases, no segundo não há e para o

etanol, formam-se acetaldeído e ácido acético[3,36-38]. As curvas de polarização obtidas no intervalo de potenciais na região da dce são pouco reprodutíveis e os autores supõem que a principal causa da irreprodutibilidade esteja na possibilidade do etanol também se reduzir no eletrodo de platina platinizada. As retas E/logj de eletro-oxidação do intermediário quimissorvido e do etanol dissolvido são praticamente paralelas e apresentam um coeficiente angular igual a (100 – 120) $mV.déc^{-1}$, como obtido por outros autores[3,39].

Segundo Gilman e Breiter[40], as curvas de polarização do metanol em eletrodo de platina platinizada em meio de ácido perclórico apresentam uma diminuição de corrente em potenciais na região do oxigênio e atribuem o fato a um efeito de bloqueio da superfície para a eletro-oxidação por oxigênio e/ou intermediários adsorvidos e, portanto, há uma passivação da superfície. Podlovchenko e colaboradores observam a ocorrência do mesmo fenômeno de passivação também para outros álcoois[33].

Nikolov, Bagotskii e colaboradores[41], construíram as isotermas de adsorção de vários álcoois alifáticos insaturados a partir de medidas da carga de adsorção de hidrogênio na presença do álcool mediante pulsos potenciodinâmicos catódicos na região do hidrogênio. Foi verificado que a adsorção de todos os álcoois estudados obedecem a uma isoterma logarítmica de Temkin (eq. 2.13.) com um fator de heterogeneidade constante e igual a 13,8 e, uma diminuição do valor da cobertura máxima com o aumento da cadeia carbônica. Nestas condições, a natureza da adsorção é determinada princi-

palmente pela heterogeneidade da superfície do eletrodo[19] e o aumento da cadeia carbônica tem simplesmente um efeito de bloquear sítios de adsorção sem participação efetiva na formação de diferentes tipos de adsorvato; de modo que, possivelmente há formação de espécies adsorvidas semelhantes. De estudos de adsorção de várias substâncias orgânicas[42], pode-se concluir que todos os álcoois se adsorvem com rompimento da ligação C—H do carbono α.

Isotermas cinéticas de adsorção obtidas a partir das isotermas de equilíbrio para graus de cobertura no intervalo $0,1<\theta'_R<\theta'_{R,máx}$ mostram que θ'_R é função linear de log t, eq. (2. 19), o que concorda com a teoria da velocidade de adsorção em superfície de heterogeneidade uniforme[19]. O valor de αf_c encontrado para todos os álcoois estudados foi de 7 e, sendo f_c = 14, resulta um coeficiente de transferência de $\alpha \cong 0,5$. Neste estudo o grau de cobertura, θ'_R, foi definido como a razão entre a carga relativa ao bloqueio de sítios para a adsorção de hidrogênio, e a carga relativa à adsorção de hidrogênio, na ausência do álcool; i.é., a razão entre o número de sítios ocupados e o número de sítios disponíveis para adsorção de hidrogênio, e no caso, foi obtido o valor 0,79 para $\theta'_{R,máx.}$

Os autores verificaram ainda que a carga relativa à desidrogenação durante a adsorção do etanol corresponde, aproximadamente, à carga relativa ao bloqueio de sítios para adsorção de hidrogênio na presença do álcool. Isso comprova que durante a adsorção há um rompimento da ligação C—H e formação de uma ligação C—Pt. Beskorovainaya e colaborado-

res[24] , em estudos de adsorção de metanol, constataram serem iguais as cargas relativas ao bloqueio de sítios pelo álcool, desidrogenação e oxidação do resíduo orgânico. Como a oxidação do metanol conduz à formação de CO_2 envolvendo 6 elétrons e, como a carga de bloqueio é proporcional ao número de sítios ocupados pelo adsorvato, as relações de carga obtidas podem ser explicadas pelo mecanismo abaixo:

$$CH_3OH \rightarrow \underset{\cdot\cdot\cdot}{C}-OH + 3\,\underset{\cdot}{H} \rightarrow \underset{\cdot\cdot\cdot}{C}-OH + 3\,H^+ + 3\,e \qquad (1.\,11.a)$$

$$\underset{\cdot\cdot\cdot}{C}-OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3\,H^+ + 3\,e \qquad (1.\,11.b)$$

Portanto, para o etanol, das relações de carga obtidas a 25°C, a sua adsorção pode ser explicada pelo mecanismo

$$CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_3-\underset{\cdot\cdot}{C}-OH + 2\,H^+ + 2\,e \qquad (2.12.)$$

seguida de oxidação do intermediário a CO_2 De estudos realizados a temperaturas superiores a 80°C, o seguinte mecanismo foi inferido para a adsorção do álcool

$$CH_3-CH_2-OH \rightarrow \underset{\cdot\cdot}{C}-\underset{\cdot\cdot}{C}-OH + 5\,H^+ + 5\,e \qquad (2.13.)$$

A corrente não estacionária proveniente da desidrogenação do etanol, assim como se observa para uma série de compostos orgânicos[42] , como o metanol[24, 39, 44] , ácido fórmico[45] e etilenoglicol[46], apresenta uma variação exponencial com o tempo, conforme a equação (1. 14.):

$$i = nFv_{ads} = k \,.\, C \,.\, \exp(-\alpha f'\theta) = K/t \qquad (1.\ 14.)$$

A equação (1. 14) é encontrada na literatura com os nomes de Elovich[23] e de Rozinskii-Zel'Dovich[43]. A velocidade específica de adsorção foi estimada[42] em 3,55x 10^{-5} $cm.s^{-1}$.

Segundo Nikolov e Bagotskii[41], a corrente estacionária que se estabelece durante a adsorção é resultante da igualdade das velocidades de adsorção e oxidação do intermediário a CO_2; esta postulação é contrária à observação de Rightmire[3] segundo o qual o produto da oxidação do etanol é o acetaldeído. Os estudos da eletro-oxidação do n-propanol realizados por Novák e colaboradores[47] mostram que o produto da oxidação é o propanal. Estes autores, baseando-se nos trabalhos de Brummer[48,49], consideram que a diminuição da corrente de adsorção não é devida somente à desidrogenação mas também é relativa a um acúmulo de espécies superficiais que não participam diretamente na reação principal de formação do acetaldeído. Tal argumento é baseado na constatação experimental de que ao impor ao eletrodo um potencial de 0,78V após adsorção a um potencial de 0,40V, há um aumento de corrente e diminuição da cobertura; este aumento da corrente revela um efeito inibidor do absorvato.

Outros aspectos discutidos por Novák e colaboradores[50,51] dizem respeito ao controle do processo. Devido à constatação de que no intervalo de 0,4 a 0,8 V, durante o processo de eletro-oxidação do etanol, há um aumento de corrente e diminuição da cobertura com o potencial e, para um

valor constante de cobertura a corrente independe do potencial, os autores propõem que a reação de formação de acetaldeído é controlada por uma reação química e o aumento de corrente com o potencial é causado pela diminuição da inibição, uma vez que os intermediários são oxidados.

Assim, levando em consideração que o material adsorvido é um intermediário da reação principal, os autores calcularam a corrente que surge durante uma polarização. A corrente obtida experimentalmente é maior que a correspondente calculada, fato que levou a confirmação da hipótese de a corrente ser resultante de dois processos distintos, a saber: adsorção e formação de um inibidor e a reação principal de formação do aldeído. A partir da consideração de que a etapa determinante é uma reação química relacionada com a adsorção da molécula do álcool, o seguinte mecanismo foi proposto:

$$ROH_{sol} \leftrightharpoons ROH_{orientado}$$

$$ROH_{orientado} \xrightarrow{edv} ROH_{ads}$$

$$ROH_{ads} \rightarrow \underset{\bullet}{R}OH_{ads} + H^{+} + e \qquad (1.15.)$$

$$\underset{\bullet}{R}OH_{ads} \rightarrow RO + H^{+} + e$$

Estudos de adsorção de etanol empregando o método de traçadores radioativos, realizados por Kazarinov e

Dolidze[52], mostram que parte do etanol adsorvido pode ser dessorvido por polarização catódica e, portanto, o etanol apresenta pelo menos duas espécies adsorvidas, confirmando trabalhos anteriores[33,35]. Das relações de carga obtidas, esses autores concluem ser o $CH_3-\underset{\bullet}{C}H-OH$ hidrogenável e, em comparação com estudos com o metanol, o HCO a espécie não hidrogenável.

A hipótese da formação da espécie HCO é reforçada por outros autores[53,54]. Sidheswaran[53] verificou a presença de formaldeído na eletroadsorção do etanol empregando eletrodos de grande área (400 cm^2 de área geométrica). Segundo este autor, a quimissorção do etanol num eletrodo polarizado na dce pode ser representado pelo mecanismo

$$CH_3CH_2OH \rightarrow \underset{\bullet}{C}H_3 + \underset{\bullet}{C}H_2OH$$

$$\underset{\bullet}{C}H_2OH \rightarrow \underset{\bullet\bullet}{C}HOH + \underset{\bullet}{H} \qquad (1.16.a.)$$

$$\underset{\bullet\bullet}{C}HOH \rightarrow \underset{\bullet\bullet\bullet}{C}OH + \underset{\bullet}{H}$$

ou

$$CH_3CH_2OH \rightarrow \underset{\bullet}{C}H_3 + \underset{\bullet}{C}H_2OH$$

$$\underset{\bullet}{C}H_2OH \rightarrow H_2-\underset{\bullet}{C}-\underset{\bullet}{O} + \underset{\bullet}{H} \qquad (1.16.b.)$$

$$H_2-\underset{\bullet}{C}-\underset{\bullet}{O} \rightarrow \underset{\bullet}{H}-\underset{\bullet}{C}-\underset{\bullet}{O} + \underset{\bullet}{H}$$

analogamente ao metanol[37]. Como as espécies $\underset{\cdots}{C}$–OH ou $\underset{\cdot}{H}$–$\underset{\cdot}{C}$–$\underset{\cdot}{O}$ são espécies fortemente adsorvidas, a formação do formaldeído deve ser atribuída à reação.

$$H_2-\underset{\cdot}{C}-OH \rightarrow H_2CO + \underset{\cdot}{H} \qquad (1.\ 17.)$$

O formaldeído não sofre posterior oxidação, apesar de ser bastante reativo, pelo fato da superfície estar coberta com outras espécies.

Curvas de polarização do etanol adsorvido obtidas por Sidheswaran e Lal[37] apresentam uma reta de Tafel com coeficiente de 120 $mV.déc^{-1}$ para baixos valores de cobertura e de 75 $mV.déc.^{-1}$ para coberturas altas, valores característicos para espécies oxigenadas[18, 55]

Estudos comparativos empregando eletrodos estacionários e giratórios realizados por Podlovchenko e colaboradores[4] mostraram que não há diferenças significativas nos resultados. Foi verificado que durante a adsorção, em condições potenciostáticas, há formação de pequena quantidade de CO_2 e que no início da polarização o rendimento em acetaldeído era baixo, fato este explicado pela hidrogenação e auto-hidrogenação do etanol e formação de espécies fortemente adsorvidas (EFA) sobre o eletrodo. Considerando ser o CO_2 resultante da eletro-oxidação das EFA, foi determinado o número de elétrons envolvidas por molécula de gás, resultando um valor médio de n_e = 3,6. Isto mostra que as EFA são do tipo HCO e espécies com dois carbonos resultantes da quimissorção inicial do etanol, podendo ocorrer interconversão das mesmas[35, 38]. A partir des-

ses resultados foi proposto o mecanismo abaixo:

$$\begin{array}{ccccccc} C_2H_5OH_{sol} & \rightarrow & C_2H_5OH_{ads} & \rightarrow & CH_3CHO_{ads} & \rightarrow & CH_3COOH_{ads} \\ & & & & \Updownarrow & & \Updownarrow \\ & & \downarrow & & CH_3CHO_{sol} & & CH_3COOH_{sol} \\ & & EFA & \rightarrow & CO_2 & & \end{array} \quad (1.17.)$$

com o processo ocorrendo predominantemente no sentido da formação do CO_2.

Com a finalidade de identificar as duas espécies resultantes da quimissorção do etanol, Blake e colaboradores[5] realizaram ensaios potenciostáticos e potenciodinâmicos a 200 $V.s^{-1}$ empregando diversos programas de perturbação. Foi constatado que a reação provavelmente independe do pH no intervalo estudado; no intervalo de potenciais entre 0,55 e 0,90 V, a reação é de primeira ordem em relação ao álcool para concentrações inferiores a 0,5 M e tende a ordem zero para concentrações superiores[21]. As curvas de polarização apresentam uma região linear a potenciais abaixo de 0,60 V e um coeficiente de Tafel de 120 $mV.déc.^{-1}$. A partir dos ensaios potenciodinâmicos foi possível determinar a cobertura, expresso em termos da carga relativa à oxidação do material adsorvido, em função do potencial, e o número de elétrons envolvidos por sítio para as duas espécies. Foi observado ainda que a espécie dessorvível catodicamente predomina a potenciais inferiores a 0,3 V e, a potenciais entre 0,3 e 0,7 V, há um aumento do potencial com a cobertura. Apesar das informações obtidas, os

autores não caracterizam essas espécies adsorvidas.

Contrariamente a vários autores russos (p. ex., referências 4 e 22) Blake et al.[5] atribuem a pequena quantidade de CO_2 formado como resultante da oxidação do acetaldeído, principal produto da oxidação do etanol. A partir dos resultados obtidos, dois mecanismos são propostos:

a) $C_2H_5OH + M \xrightarrow{\text{lento}} C_2H_5OM + H^+ + e$

$C_2H_5OM \xrightarrow{\text{rápido}} CH_3CHO + M + H^+ + e$ (1. 19.a.)

$C_2H_5OH \rightleftharpoons$ "veneno" $+ H^+ + e$

b) $C_2H_5OH_{sol} \rightarrow C_2H_5OH_{ads}$

$H_2O \rightarrow H^+ + e + OH_{ads}$ (1. 19.b.)

$C_2H_5OH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow C_2H_5OM + H_2O$

$C_2H_5OM \rightarrow CH_3CHO + H^+ + e + M$

O segundo mecanismo é análogo àquele geralmente aceito para uma variedade de eletro-oxidações de compostos orgânicos sobre eletrodos de platina[56].

Conforme Drazic[57], a reação de desidrogenação é por demais rápida para poder ser considerada como sendo uma etapa do mecanismo global, e postula que a etapa

lenta é provavelmente a oxidação do intermediário a aldeído.

Como se pode notar, todos os trabalhos até aqui mencionados estão envolvidos na elucidação do processo de adsorção do etanol a potenciais relativamente baixos correspondentes às regiões do hidrogênio e dce. A potenciais na região do oxigênio, Vielstich[58], propõe uma interação de natureza química entre o álcool e a espécie OH adsorvida, formada a cerca de +0,8 V; no caso do metanol,

$$H_2O + Pt \rightarrow Pt{-}OH + H^+ + e$$

$$CH_3OH + 2\,Pt{-}OH \rightarrow CH_2O + 2\,H_2O + Pt \qquad (1.20)$$

A potenciais ainda mais positivos, cerca de +1,2 V, ocorre a interação do álcool com a especie O adsorvida,

$$2\,Pt{-}OH \rightarrow Pt{-}O + H_2O$$

$$CH_3OH + Pt{-}O \rightarrow CH_3O + H_2O + Pt \qquad (1.21.)$$

assim, as duas reações (1.20.) e (1.21.) explicam o surgimento dos dois picos de corrente anódico na região do oxigênio durante um ensaio potenciodinâmico[58,59]. O mesmo mecanismo é proposto por Sokolova e colaboradores[6,60] para a eletro-oxidação do etanol.

Ensaios potenciodinâmicos realizados por Sokolova e colaboradores[6] mostram a existência de três picos anódicos de corrente, dois durante a varredura no sentido de

potenciais crescentes e um na varredura inversa, como já verificado anteriormente[3]. Este último pico foi interpretado como sendo resultante da eletro-oxidação do álcool sobre uma superfície ativada livre de óxido e resíduos adsorvidos, contrariando as idéias de Rightmire[3].

Sokolova[60], num estudo comparativo do comportamento potenciodinâmico. de diversos álcoois, conclue que a eletro-oxidação ocorre basicamente em duas etapas; uma etapa inicial de adsorção, que pode ocorrer tanto na região da dce como na do oxigênio, nas quais as ligações C—H do carbono—α são rompidas, e uma segunda etapa de oxidação do resto alcoólico adsorvido.

Os estudos realizados por Snell e Keenan[61] da oxidação anódica em condições potenciodinâmicas do etanol sobre platina na presença do íon cloreto adsorvido, mostram um decréscimo das três correntes de pico anódico características, evidenciando que as reações associadas a cada pico de corrente envolve espécies adsorvidas. Os seguintes mecanismos são propostos para explicar o surgimento dos três picos de corrente:

a) na região da dce:

$$CH_3CH_2OH + Pt \rightarrow CH_3-\dot{C}H-OH + H^+ + e$$

$$H_2O \rightleftharpoons (OH)_{ads} + H^+ + e \qquad (1.22)$$

$$CH_3-\dot{C}H-OH + (OH)_{ads} \rightarrow CH_3CHO + H_2O + Pt$$

b) na região do óxido:

$$CH_3CH_2OH \rightleftharpoons (CH_3CH_2OH)_{ads}$$

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e \qquad (1.23)$$

$$(CH_3CH_2OH)_{ads} + PtO \rightarrow CH_3CHO + H_2O + Pt$$

c) na região da dce na varredura no sentido decrescente de potenciais:

$$CH_3CH_2OH \rightleftharpoons (CH_3CH_2OH)_{ads}$$

$$(CH_3CH_2OH)_{ads} \rightarrow CH_3CHO + 2H^+ + 2e \qquad (1.24)$$

A presente revisão, apesar de suas limitações, nos dá uma idéia da complexidade do fenômeno da eletrossorção e eletro-oxidação do etanol e, presumivelmente, dos álcoois superiores. Como se pode perceber, o grande número de trabalhos publicados não apresenta um consenso quanto à proposição de um mecanismo definitivo da reação.

É conveniente salientar que a revisão se restringiu apenas a eletrossorção e eletro-oxidação do etanol em meio ácido e, a literatura apresenta estudos com o etanol em meio básico [62-70], empregando solventes orgânicos [71-73] ou empregando outros materiais como eletrodos, tais como metais nobres ou não nobres, ligas metálicas, hidróxidos ou óxidos semi-condutores [70, 74-82].

2. TEORIA

2.1. Conceito de Eletrocatálise

A eletrocatálise, analogamente à catálise, pode ser definida como o aumento de velocidade de uma reação eletroquímica por uma substância não consumida na reação chamada eletrocatalisador. Segundo Grubb[83], o termo eletrocatálise foi introduzido em conexão com pilhas a combustível, embora já tenha sido empregado por pesquisadores russos em estudos do efeito de substâncias como veneno catalítico em reduções eletrolíticas de compostos orgânicos[84,85]. Grubb empregou esse termo para especificar as condições de operação de uma pilha a combustível operando a hidrocarboneto e Milazzo[86] para relacionar as características cinéticas da interfase eletrodo/eletrólito em função dos parâmetros físico-químicos desta.

Kuznetsov[87] atenta para o fato de que presentemente não há uma conceituação definitiva de eletrocatálise já que tanto processos que ocorrem na presença de um circuito elétrico externo que controla o potencial dos eletrodos, como processos a circuito aberto, tais como a corrosão eletroquímica, têm sido classificados como processos eletrocatalíticos.

Mais adequadamente, o conceito de eletrocatálise se aplica às reações eletroquímicas que envolvem uma quimissorção ou uma etapa de reordenação que implique na participação da superfície do eletrodo, de modo que estes fatores tornam a velocidade da reação mais expressiva[88].

As reações eletrocatalíticas guardam uma estreita relação com a catálise heterogênea, sendo as diferenças essenciais o efeito do campo elétrico na velocidade da reação e a presença de espécies que não reagem (íons do eletrólito, solvente). Como os conceitos básicos de eletrocatálise podem ser encontrados em diversos textos, dentre os quais se pode mencionar as referências 89 a 92, e como a adsorção desempenha um papel preponderante em eletrocatálise, limitar-se-á aqui a um breve resumo dos conceitos fundamentais da metodologia empregada.

2.2. Adsorção

2.2.1. Definições e Fenomenologia

Quando uma superfície sólida se encontra em contato com uma fase gasosa ou vapor, ocorre acúmulo de moléculas gasosas na interfase sólido/gás. Denominamos a esse fenômeno adsorção. A atividade catalítica de superfícies sólidas se originam da habilidade das mesmas de interagir com um reagente e/ou produto. A adsorção também se dá em interfases sólido-líquido (puro ou solução).

Como um átomo do sólido que se encontra na superfície está cercado por outros átomos no mesmo plano ou num plano abaixo, há uma força resultante atuando no sentido para o seio do sólido, de modo que os sólidos apresentam uma energia superficial relacionada com essa força, muito maior que a tensão superficial de um líquido. Se considerarmos que

um átomo que se encontra na superfície é capaz de formar o mesmo número de ligações que um átomo interno, aquele átomo deve apresentar valências livres. Portanto, a causa que promove a adsorção de uma molécula em superfícies sólidas é a tendência de saturação das valências livres dos átomos interfaciais do sólido[93].

A adsorção é geralmente classificada em dois tipos distintos, a saber: ***quimissorção,*** na qual há formação de ligações químicas entre o sólido, adsorvente, e as moléculas, adsorvato; ***adsorção física,*** na qual as forças atrativas entre a superfície e as moléculas são fracas, do tipo daquelas que unem as moléculas num líquido (forças de van der Waals). A quimissorção é um processo exotérmico com um calor de reação da ordem de 10 a 150 $kcal.mol^{-1}$, com uma baixa energia de ativação e ocorre a baixas temperaturas com formação de camadas adsorvidas da ordem de uma monocamada. A adsorção física por sua vez, apesar de também ser um processo exotérmico, o calor envolvido é menor, da ordem de 2 a 5 $kcal.mol^{-1}$; energia de ativação zero e ocorre a baixas temperaturas com a possível formação de multicamadas de materal adsorvido[94].

A quimissorção ocorre, basicamente, de duas maneiras possíveis: dissociativa e associativa. No primeiro caso, há um rompimento da moléculas com a adsorção; como exemplos podemos citar a adsorção de hidrogênio e do metano, que se adsorve com rompimento de uma ligação C—H formando a espécie $(\dot{C}H_3)_{ads}$. O segundo caso ocorre freqüentemente na adsorção de moléculas insaturadas, como é o caso da adsorção do etileno, que forma a espécie $(H_2\dot{C}-\dot{C}H_2)_{ads}$.

2.2.2. Isotermas de Adsorção

No estudo quantitativo do fenômeno da adsorção, a primeira etapa consiste em determinar a quantidade de material adsorvido por um sólido em função da concentração do adsorvente na fase volumétrica quando o equilíbrio é alcançado. Esta relação é usualmente chamada de isoterma de adsorção, já que as medidas são efetuadas a uma temperatura fixa. A quatidade de material adsorvido é geralmente expressa em termos da relação entre o número de sítios de adsorção ocupados e o número total de sítios, θ, chamada de cobertura, fração de área coberta ou grau de cobertura.

A literatura apresenta várias isotermas de adsorção, baseadas em diferentes modelos. Entre esses se encontram as isotermas de Volmer, de Brunauer, Emmett e Teller (BET), de Freundlich, de Langmuir, de Temkin e de Frumkin. Apenas as três últimas apresentam importância no estudo da adsorção em interfases eletrizadas. A seguir são apresentadas e comentadas as três isotermas em questão.

2.2.2.1. Isoterma de Langmuir[95-97]

A primeira teoria quantitativa de adsorção de gases e, portanto o modelo mais simples a descrevê-la, foi desenvolvida por Langmuir, sendo sua dedução encontrada na maioria dos textos convencionais de Físico-química. Este modelo é baseado nas seguintes hipóteses:

1. A superfície do sólido contém um número fixo de sítios de adsorção. No equilíbrio, a qualquer temperatura e pressão de gás, uma fração θ dos sítios é ocupado por moléculas adsorvidas, e uma fração $1 - \theta$ está livre.
2. Cada sítio pode adsorver uma molécula.
3. O calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração coberta θ.
4. Não há interação entre as moléculas adsorvidas. A probabilidade de uma molécula se adsorver num sítio livre, ou de uma molécula adsorvida se dessorver, independe dos sítios vizinhos.

Numa dada temperatura, no equilíbrio a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção, i.é.,

$$a_1.(1 - \theta).P = b_1.\theta.\exp(-\overline{\Delta H}^{\circ}/RT) \qquad (2.1.)$$

portanto

$$\theta = \frac{(a_1/b_1).P.\exp(\overline{\Delta H}^{\circ}/RT)}{1 + (a_1/b_1).P.\exp(\overline{\Delta H}^{\circ}/RT)} \qquad (2.2.)$$

onde a_1 e b_1 são constantes, $\overline{\Delta H}^{\circ}$ é o calor de adsorção e P é a pressão do gás. A expressão (2.2) se aplica a casos em que a adsorção não é dissociativa. Se a adsorção envolver a disso-

ciação da molécula adsorvente em **n** fragmentos, a isoterma de Langmuir toma a seguinte forma:

$$\theta = \frac{bP^{1/n}}{1 + bP^{1/n}} \qquad (2.3.)$$

onde

$$b = (a_1 / b_1).\exp(\Delta\overline{H}^{\circ}/RT)$$

Embora em alguns casos as hipóteses 1 e 2 possam ser válidas, é pouco provável que as hipóteses 3 e 4 sejam corretas, exceto em casos raros ou extremos.

2.2.2.2. Isoterma de Temkin[97,98]

O fato constatado em muitos experimentos de o calor de adsorção variar com a cobertura, desprezado por Langmuir na proposição de seu modelo de adsorção, levou Temkin a propor um novo modelo e conseqüentemente uma nova isoterma.

Imagina-se que uma superfície de sólido adsorvente, de área unitária s = 1, possa ser subdividida em elementos de superfície de modo que cada elemento esteja parcialmente coberto. Temkin propôs seu modelo de adsorção em termos de heterogeneidades intrísecas da superfície. Este modelo, da heterogeneidade uniforme, considera a superfície constituída de pequenas porções, tais como terraços, degraus,

hélices emergentes, etc., de modo que a adsorção em cada porção obedece independentemente a isoterma de Langmuir. Portanto, em cada elemento de superfície a cobertura θ_s é dada pela equação (2.2.) e integrando em **s** obtém-se o grau de cobertura para toda a superfície:

$$\theta = \int_s \theta_s d_s = \int_0^1 \frac{(\frac{a_1}{b_1}) \cdot P \cdot \exp(\frac{\overline{\Delta H}^\circ}{RT})}{1 + (\frac{a_1}{b_1}) \cdot P \cdot \exp(\frac{\overline{\Delta H}^\circ}{RT})} ds \qquad (2.4.)$$

A forma de isoterma dependerá da forma da função $\Delta\overline{H}^\circ = \Delta\overline{H}^\circ$ (s). Temkin considerou que $\Delta\overline{H}^\circ$ e $\Delta\overline{G}^\circ$ variam linearmente com a cobertura e, conseqüentemente, com a superfície, i.é.,

$$\overline{\Delta G}^\circ = \Delta G^\circ - r\theta \qquad (2.5.)$$

$$\overline{\Delta H}^\circ = \Delta H^\circ - rs \qquad (2.6.)$$

onde $\overline{\Delta G}^\circ$ é a energia livre padrão de adsorção aparente e ΔG° a energia livre padrão de adsorção de uma superfície livre ($\theta \rightarrow \theta$). $\Delta\overline{H}^\circ$ o calor padrão de adsorção da superfície livre e $\Delta H^\circ - r$ o calor de adsorção da última porção da superfície a cobrir. A constante r, independente de θ, usualmente chamado de "parâmetro de Temkin" é geralmente expresso em unidades de RT,

$$f_c = \frac{r}{RT} \qquad (2.7.)$$

Substituindo as equações (2.6) e 2.7) na (2.4) resulta

$$\theta = \int_0^1 \frac{a_o P \,.\, \exp(-f_c s)}{1 + a_o P.\exp(-f_c s)} \,.\, ds \qquad (2.8.)$$

onde a constante a_o é dada pela expressão

$$a_o = \frac{a_1}{b_1} \exp\left[\frac{\Delta H^o}{RT}\right] \qquad (2.9.)$$

Integrando a expressão (2.8) obtém-se

$$\theta = \frac{1}{f_c} \,.\, \ln \frac{1 + a \,.\, P}{1 + a_o \, P\exp(-f_c)} \qquad (2.10.)$$

A equação (2.10) é a forma geral da isoterma de Temkin. Quando a pressão de gás for suficientemente baixa ou o parâmetro f_c suficientemente alta para satisfazer as desigualdades

$$a_o P\exp(-f_c) \ll 1 \quad \text{e} \quad a_o \, P \gg 1 \qquad (2.11.)$$

a equação (2.10) se reduz a

$$\theta = \frac{1}{f_c} \ln a_o P \qquad (2.12)$$

ou

$$\theta = a + \frac{1}{f_c} \ln P \qquad (2.13.)$$

onde $a = (1/f_c)\ln a_o$. As equações (2.12) e (2.13) são duas formas da chamada isoterma logarítmica de Temkin.

Segundo análise feita por Gileadi e Conway[19], o modelo da heterogeneidade uniforme empregado por Temkin para resultar numa dependência linear da energia livre de adsorção com a cobertura pode não ser muito realístico, porém, há outros modelos fisicamente mais aceitáveis, tais como os efeitos das interações laterais ou modelo da heterogeneidade induzida, que levam à mesma relação linear.

2.2.2.3. Isoterma de Frumkin [98, 99]

Em 1925 Frumkin sugeriu uma modificação da equação de estado correspondente à isoterma de Langmuir levando em conta as interações de longo alcance entre espécies adsorvidas. Assim como Temkin, Frumkin considera uma variação linear da energia livre de adsorção com a cobertura. A isoterma resultante é dada pela equação

$$\frac{\theta}{1-\theta}\exp(-2a\theta) = Bc \qquad (2.14.)$$

na qual **a** é um parâmetro que caracteriza a interação entre as espécies adsorvidas, sendo que um valor de **a** positivo corresponde a atração entre as mesmas, e negativa, a repulsão; **B** é uma constante que determina o equilíbrio de adsorção para baixas coberturas e **c** a concentração do adsorvato.

A equação (2.14) é uma isoterma útil e bastante geral, no sentido de que a isoterma de Langmuir e a lo-

garítmica de Temkin podem ser dela derivadas como casos especiais. Desprezando as interações entre espécies adsorvidas, i.é., fazendo a = O, a equação (2.14) resulta na isoterma de Langmuir

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Bc \qquad (2.15.)$$

que resolvida em θ resulta na equação (2.2). Tomando os logaritmos de ambos os membros da equação (2.14) e levando em conta que para valores intermediários de cobertura, $0{,}2 < \theta < 0{,}8$, $\ln(\theta/1-\theta) \ll 2a\theta^{100}$, obtém-se

$$\theta = -\frac{1}{2a} \ln Bc \qquad (2.16.)$$

que é a isoterma logarítmica de Temkin, equação (2.12), com $f_c = -2a$.

2.2.3. Quimissorção em Interfases Sólido/Solução

A principal diferença entre a adsorção de espécies em fase gasosa e em solução reside no fato de no primeiro caso a superfície estar inicialmente livre de material adsorvido e, no segundo, a superfície estar solvatada. No primeiro caso, a quimissorção pode ser representada pela simples formação de ligação ou ligações químicas entre sítios do adsorvente e a molécula do adsorvato, que pode ser representada pela equação

$$X_{(\text{fase gasosa})} \rightarrow X_{(\text{ads})} \qquad (2.17.)$$

enquanto que no segundo caso, ela pode ser considerada como uma reação na qual moléculas de solvente adsorvidas são substituídas para adsorver uma molécula do soluto, que pode ser representada pela equação

$$X_{(solução)} + n\,Solv_{(ads)} \rightarrow X_{(ads)} + n\,Solv_{(solução)} \qquad (2.18)$$

Neste caso, o $\Delta G°$ de adsorção é dado pela diferença das energias livres de adsorção do soluto e do solvente.

A quantidade de material que se adsorve depende fortemente da solubilidade do adsorvato, de maneira que quanto menor a solubilidade, maior a adsorbabilidade[98].

A diferença de potencial na interfase eletrodo/solução conduz a outro aspecto diverso, marcante, com relação à adsorção em fase gasosa; naquele caso, a diferença de potencial, variável que pode ser controlado externamente e independentemente da temperatura e concentração, é um parâmetro a mais a controlar o processo da adsorção.

O estudo da quimissorção em eletrodos envolve muitos aspectos fundamentais como o efeito do solvente, do potencial e adsorção de moléculas e íons. Cada um dos aspectos envolve modelos e teorias as quais, se abordados nesta introdução, seriam muito aquém do desejado tendo em vista a complexidade dos temas; uma análise mais detalhada destes temas fugiria da finalidade da tese. Para um estudo detalhado, além das referências até aqui mencionadas, pode-se ainda citar os trabalhos de Parsons[101, 102] Mohilner[103], Trasatti[104] e Müller[105], entre outros, mais especificamente dentro do assunto, os trabalhos de Bagotskii e Vasil'ev[43], Piersma[106] e Damaskin e colaboradores[107].

2.3. A Velocidade do Processo de Eletrossorção de Compostos Orgânicos

A adsorção de compostos orgânicos tais como álcoois e ácido fórmico entre outros, pode ser descrita pelo modelo da heterogeneidade uniforme, i.é., variação linear da energia de ativação de adsorção com a cobertura, isoterma de Temkin. As velocidades de adsorção obedecem à equação de Roginskii, Zel'dovich e Elovich, como mostrado nas revisões de Bagotskii e Vasil'ev[42,43].

De acordo com a teoria da heterogeneidade uniforme, para valores intermediários de cobertura, θ varia linearmente com o logaritmo do tempo de adsorção segundo a equação

$$\theta = A + \frac{1}{\alpha f_c} \ln t \qquad (2.19.)$$

onde $0<\alpha<1$, **A** é uma constante e f_c o fator de heterogeneidade definido pela equação (2.7). A equação (2.19) é usualmente chamada de isoterma cinética. Sendo a velocidade de adsorção definida por

$$V_{ads} = \frac{d\theta}{dt} \qquad (2.20)$$

e como essa velocidade é diretamente proporcional à concentração do adsorvato, levando em conta a equação (2.19), pode-se escrever:

$$v_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads}.C.\exp(-\alpha f_c \theta) \qquad (2.21.)$$

A constante k_{ads} é a velocidade específica de adsorção. A equação (2.21) é encontrada na literatura com o nome de equação de Roginskii-Zel'dovich e Elovich[23,42].

Estudos da influência do potencial na adsorção desses compostos orgânicos sobre eletrodos de platina, realizados por Frumkin[108] mostram que a velocidade de adsorção depende do potencial somente em intervalos nos quais ocorrem adsorção de hidrogênio ou oxigênio. Portanto, a velocidade de adsorção é influenciada basicamente pela adsorção dessas espécies e, para uma substância orgânica na presença de outras espécies quimissorvidas pode ser dada pela equação

$$V_{ads} = (1 - \Sigma\theta_i).k_{ads}.C\exp(-\alpha f_i \Sigma\theta_i) \qquad (2.22.)$$

na qual a somatória se estende sobre a cobertura de todas as espécies adsorvidas: orgânicos, hidrogênio, oxigênio, etc.

A velocidade de dessorção é dada pela relação

$$v_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = k_{des}\exp(\beta f\theta) \qquad (2.23.)$$

em que k_{des} é a constante de velocidade de dessorção e β o fator de simetria (geralmente $\beta \cong 0{,}5$). No equilíbrio as velocidades de adsorção e dessorção são iguais. Da igualdade das equações (2.21) e (2.23) e tomando $\alpha + \beta = 1$, vem

$$\theta = \frac{1}{f_c} \ln \frac{k_{ads}}{k_{des}} + \frac{1}{f_c} \ln C$$

ou

$$\theta = \text{constante} + \frac{1}{f_c} \ln C \qquad (2.13.)$$

que é a isoterma logarítmica de Temkin.

A determinação da energia de ativação de adsorção pode ser feita através do estudo da influência da temperatura na velocidade de adsorção e, no modelo de superfícies com heterogeneidade uniformemente distribuída, a energia de ativação varia linearmente com a cobertura segundo a relação

$$E_a = E_a^o + \alpha f R T \theta \qquad (2.24.)$$

Piersma[106] salienta que sendo o interesse pelo estudo da cinética de adsorção relativamente recente, ainda há poucas informações teóricas e, portanto, qualquer discussão a respeito da adsorção de orgânicos sobre eletrodos sólidos obrigatoriamente será incompleta com relação aos dados experimentais disponíveis.

2.4. Metodologia Experimental

O estudo de um processo eletrocatalítico pode estar relacionado com a obtenção de novos eletrocatalisadores ou com a otimização de um determinado processo. Este estudo envolve a determinação da eficiência e cinética da reação

e características do eletrocatalisador, e pode ser subdividido nos seguintes ítens:

1. determinação da eficiência da reação eletrocatalítica;
2. conhecimento das características da interfase eletrodo/solução;
3. avaliação dos parâmetros cinéticos do processo;
4. detecção de intermediários e postulação do provável mecanismo da reação.

A determinação da eficiência da reação, geralmente expressa em termos de rendimento faradaico, consiste na obtenção das relações entre o número de moles de produto formados por unidade de carga envolvida e os correspondentes valores teóricos.

O segundo ítem envolve, basicamente, o estudo das características do procesos de adsorção, i.é., do tipo de adsorção, levantamento das isotermas, estudo da influência da temperatura e avaliação dos parâmetros energéticos do processo.

As medidas podem ser feitas em condições estacionárias ou não estacionárias; porém, o estudo detalhado de um processo eletrocatalítico recorre ao emprego tanto de métodos eletroquímicos puros como de métodos ópticos acoplados aos eletroquímicos, já que cada ítem do estudo apresenta características bem diversas. Dentre todos os métodos eletroquímicos disponíveis, far-se-á aqui uma breve descrição das técnicas empregadas na elaboração desta tese, já que há dispo-

nível na literatura vasta bibliografia acerca dos métodos usualmente utilizados em eletroquímica. Entre as fontes se pode citar as obras de Delahay[109], Damaskin[110], Thirsk e Harrison[111] e Bard e Faulkner[112] e as séries de monografias editadas por Bard[113] e Yeager e Salkind[114].

Com freqüência, a oxidação de moléculas orgânicas sobre eletrodos sólidos envolve etapas de reação com a eventual participação de vários intermediários adsorvidos que podem se interconverter durante a seqüência de reações. A complexidade do fenômeno obriga ao emprego de técnicas eletroquímicas diversificadas para a sua elucidação. Contudo, a utilização de métodos de pulso freqüentemente permite isolar uma etapa individual da reação e caracterizar os intermediários adsorvidos[115]. Dentre esses métodos destacam-se o método potenciostático transitório e a voltametria cíclica, descritos a seguir.

2.4.1. Método Potenciostático Transitório

O estudo da eletrossorção e eletro-oxidação empregando a técnica estacionária denominada por Arvía e Giordano[116] de método potenciostático transitório consiste basicamente na aplicação de um salto de potencial de um valor no qual não há adsorção significativa para um valor no qual a adsorção é o fenômeno preponderante, ou um salto de potencial após o estabelecimento do equilíbrio de adsorção num dado potencial para um outro valor, e registra-se a variação de corrente em função do tempo. Assim, a carga relativa à adsorção ou oxidação de determinada espécie ou espécies é dada pela integração da área do transitório de corrente I/t.

$$Q = \int_{o}^{t} I.\ dt \qquad (2.25.)$$

A variação da cobertura com o potencial pode ser determinado através do registro dos transitórios de corrente para saltos a diferentes potenciais.

2.4.2. Método da Voltametria Cíclica

Neste método, aplica-se ao eletrodo um potencial que varia com o tempo segundo uma dada função, $E_\lambda(t)$, constituindo-se de um método não estacionário denominado potenciodinâmico. Das possíveis funções, a mais empregada é a função linear, resultando no método chamado de voltametria com varredura linear de potencial, em que o potencial varia conforme a expressão

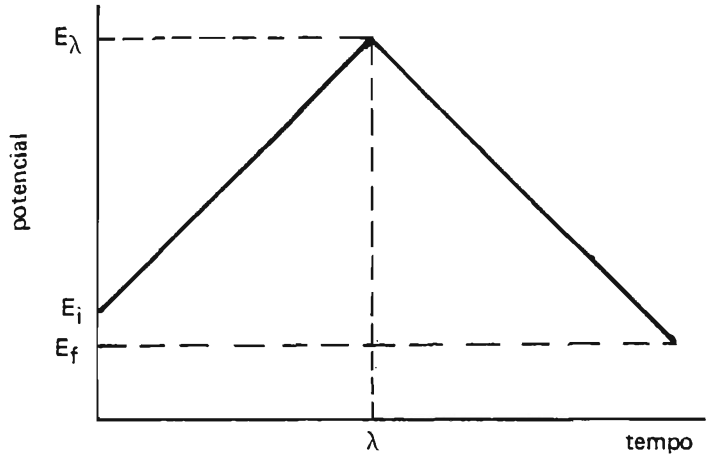
$$E = E_i + vt \qquad (2.26.)$$

$\mathbf{E}_i$ é o potencial inicial e **v** a velocidade de varredura de potencial, $v = dE/dT$.

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado varia conforme uma onda triangular, ilustrada na figura (2.1), em que λ é o tempo no qual o sentido da varredura é invertida, E_λ o correspondente potencial de inversão e E_f o potencial final aplicado ao eletrodo; assim, o potencial varia com o tempo conforme a expressão

$$E = E_i + 2\,v - vt \qquad (2.26.)$$

Figura 2.1. Exemplo de diagrama potencial-tempo empregado na voltametria cíclica.



A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudados constituindo, portanto, a voltametria uma técnica bastante versátil no estudo de sistemas que envolvam a superfície do eletrodo como a eletrossorção, eletrocristalização e eletrodissolução. Will e Knorr[117] foram os primeiros a empregar essa técnica no estudo de intermediários adsorvidos; obtiveram as relações teóricas entre a forma das curvas corrente/potencial e a velocidade de varredura para as reações de adsorção de hidrogênio e oxigênio sobre eletrodos de metais nobres.

Embora presentemente esse método seja bastante empregado no estudo de intermediários adsorvidos sobre eletrodos, convém salientar que, apesar de suas vantagens, pode conduzir a um mecanismo de reação não comparável com o

obtido mediante métodos estacionários, conforme já verificaram Gileadi e colaboradores[118]. Deste modo, uma análise cuidadosa dos resultados se faz necessária quando são empregadas técnicas essencialmente diferentes.

2.4.2.1. O Método da Voltametria no Estudo de Camadas Adsorvidas Sobre Eletrodos

A voltametria cíclica de varredura rápida ($v \geqslant 100\ mV.s^{-1}$) é utilizada para medir a concentração de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo e, determinar intermediários adsorvidos formados durante um processo de transferência de carga[119]. Este método tem sido aplicado para a determinação da cobertura do eletrodo por composto orgânico. Para a aplicabilidade do método, as seguintes hipóteses devem ser obedecidas:

(a) a velocidade de oxidação da espécie orgânica presente na superfície no início da varredura de potenciais é mais rápida que a velocidade de difusão, de modo que não ocorre adsorção apreciável durante a perturbação;

(b) a reação global durante a perturbação é a mesma que ocorre em condições estacionárias, mesmo que o mecanismo não seja necessariamente o mesmo;

(c) o reagente e intermediários formados podem ser removidos da superfície somente por oxidação completa;

(d) no final da perturbação a supefície do eletrodo está livre de moléculas ou de qualquer tipo de radicais;

(e) tanto a capacidade da dce como a pseudocapacitância de adsorção associada com a formação de uma camada de óxido não são afetadas substancialmente pela presença do adsorvato na superfície.

Somente os ítens (a) e (d) dos mencionados podem ser verificados experimentalmente e a validade dos outros é questionável, de modo que um erro apreciável de magnitude desconhecida pode ser introduzido.

Srinivasan e Gileadi[120] desenvolveram uma análise matemática detalhada do método para uma reação de transferência de carga do tipo

$$A^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_{ads} + e \qquad (2.27.)$$

para três casos possíveis dependendo do deslocamento do equilíbrio.

Pode-se adaptar a dedução desses autores para o caso da oxidação do intermediário adsorvido mediante uma reação de transferência de carga monoeletrônica,

$$A^-_{ads} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A + e \qquad (2.28.)$$

A seguir são deduzidas as relações que se obtém para o caso no qual a reação oposta é desprezível, de modo que a reação (2.28) pode ser considerada irreversível[26].

Quando o eletrodo está saturado no início da varredura de potenciais, i.é., $\theta = 1$ para $t = 0$, e supondo que a adsorção obedeça às condições de Langmuir, a velocidade da reação em termos da corrente anódica é dada por

$$j = k_1 \theta \exp(\beta E f) \qquad (2.29.)$$

com f = F/RT. Como o potencial varia segundo a expressão (2.26), temos:

$$j = k_1 \theta \exp[\beta f(E_i + vt)] \qquad (2.30.)$$

que derivada com relação t resulta

$$\frac{dj}{dt} = k_1 \exp(\beta E f) \left[\beta \theta f v + \frac{d\theta}{dt}\right] \qquad (2.31)$$

e a máxima de corrente ocorrerá quando dj/dt = 0, e portanto,

$$-\frac{d\theta}{dt} = \beta\theta f v \qquad (2.32)$$

Como a corrente faradaica total pode também ser expressa por

$$j = -k \frac{d\theta}{dt} \qquad (2.33.)$$

onde **k** é a carga relativa à formação de uma monocamada de material adsorvida, tem-se

$$j_p = k\theta_p \beta f v \qquad (2.34.)$$

que substituida na eq. (2.29) resulta, para o potencial correspondente à corrente de pico,

$$E_p = \frac{1}{\beta f} \ln \frac{k\beta f}{k_1} + \frac{1}{\beta f} \ln v \qquad (2.35.)$$

Substituindo a eq. (2.33) na (2.30) e integrando com a condição de que $\theta = 1$ para $t = 0$, vem

$$\ln \frac{1}{\theta} = \frac{k_1}{k \beta fv} \exp(\beta f E_i) [\exp(\beta fvt) - 1] \qquad (2.36.)$$

e combinando as equações (2.30) e (2.36) resulta, finalmente

$$\ln j = \ln k_1 - \frac{k_1}{k \beta fv} \exp(\beta E_i f) \left[\exp [\beta (E - E_i) f] - 1 \right] + \beta E f \qquad (2.37.)$$

A equação (2.37) representa a relação I/E, independente de θ e t, quando a reação oposta na equação (2.28) for desprezível.

Para se obter a expressão da corrente de pico, j_p, basta substituir a eq. (2.35.) na (2.37.) para resultar

$$\ln j_p = \ln k\beta f + \frac{k_1}{k\beta fv} \exp(\beta E_i f) - 1 \qquad (2.38)$$

e, supondo que o termo exponencial é muito menor que um, temos

$$j_p = \frac{k \beta f}{e} v \qquad (2.39)$$

A equação (2.39) mostra que a corrente de pico é diretamente proporcional à velocidade de varredura. A comparação das equa-

ções (2.34) e (2.39) mostra que a cobertura correspondente à corrente de pico é

$$\theta_p = \frac{1}{e} \cong 0{,}37 \qquad (2.40.)$$

Nestas condições, a carga consumida na oxidação da camada toda, Q_E, e a consumida até θ_p, Q_p guardam entre si a relação

$$Q_p = (1 - \theta_p)Q_E \cong 0{,}63 \,.\, Q_E \qquad (2.41.)$$

O caso geral encontra-se detalhado no artigo de Srinivasan e Gileadi[120].

Quando a adsorção obedece a uma isoterma de Temkin, a velocidade da reação (2.28), admitindo-se a reação oposta desprezível, é dada por

$$j = k_1 \theta \exp(\beta Ef) \,.\, \exp(-\gamma r \theta) \qquad (2.41.)$$

Sendo γ o coeficiente de transferência associado com a adsorção do intermediário[121] e **r** é o parâmetro de Temkin (ítem 2.22). Nessas condições, a corrente de pico é dada por

$$j_p = \frac{k \beta \theta_p f}{1 - \gamma r \theta_p} v \qquad (2.42.)$$

e o correspondente potencial de pico é dado por

$$E_p = \left[\left(\frac{1}{\beta f} \ln \frac{k\beta f}{k_1 (1 - \gamma r \theta_p)} + \frac{\gamma r}{\beta f} \theta_p \right] + \frac{1}{\beta f} \ln v \qquad (2.43.)$$

θ_p independe da velocidade de varredura. As equações (2.42) e (2.43) mostram que, analogamente ao caso anterior, quando o intermediário se adsorve segundo uma isoterma de Temkin, durante sua oxidação em condições potenciodinâmicas a corrente de pico é diretamente proporcional à velocidade de varredura e o potencial correspondente varia linearmente com o logarítimo de v.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Aparelhagem

3.1.1. Sistema Eletrônico

Para as medidas eletroquímicas foi empregado o sistema modular modelo 370 da Princeton Applied Research, dotado dos seguintes componentes: Potenciostato/Galvanostato modelo 173, Módulo "plug-in" modelo 376 que funciona como saída de corrente e conversor de corrente logarítmica, e o Programador Universal modelo 175.

O Potenciostato/Galvanostato modelo 173 apresenta uma boa flexibilidade no controle do potencial ou corrente para medidas eletroquímicas. Possui duas fontes independentes de potencial, cada qual ajustável entre ±4,999 V, com uma resolução de ±1 mV e uma precisão de 0,1%. Quando acoplado ao modelo 376, a corrente de saída é no máximo ±1 A.

O Modelo 376 é adequado para uso em aplicações nas quais a corrente varia num amplo intervalo du-

rante um ensaio. Podem ser selecionadas correntes de 1μA a 1 A de fundo de escala e a precisão no conversor para tensão é de 0,2%. O Modelo 376 inclui também um filtro e um compensador de resistência entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

O Programador Universal modelo 175 é um gerador de onda programável, de grande versatilidade, podendo gerar ondas triangulares ou retangulares. Ao gerar ondas triangulares, o modelo 175 permite velocidades de varreduras contínuas no intervalo de 1 $mV.s^{-1}$ a 11.000 $V.s^{-1}$.

As respostas às perturbações aplicadas ao eletrodo foram registradas num registrados X–Y da Houston Instrument, modelo RE 0074, para velocidades de varredura inferiores a 0,80 $V.s^{-1}$. Para $v \geqslant 0{,}80$ $V.s^{-1}$, as respostas às perturbações foram armazenadas num registrador de sinais modelo 4102 da Princeton Applied Research, que converte um sinal analógico em digital por aproximações sucessivas, e depois tranferidos para o registrados X–Y a uma velocidade mais lenta.

Foi empregado também um osciloscópio com retenção de imagem modelo 5115 da Tektronix Inc., para monitorar os ensaios voltamétricos de alta velocidade, pulsos de potencial e compensação da queda ôhmica.

3.1.2. Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi empregada para os ensaios. O corpo principal

da célula era constituída de um copo de vidro de 100 ml de capacidade, munida de uma tampa de borracha de silicone (Beckman, modelo 101253), dotada de orifícios para adaptação dos diversos componentes da célula.

3.1.2.1. Componentes de Vidro

I. Compartimento do Eletrodo Auxiliar: Um tubo de vidro Pyrex de 12 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro. Uma das extremidades é fechada por uma placa de vidro sinterizado de porosidade média, com a finalidade de evitar a mistura entre o eletrólito deste compartimento e o eletrólito em estudo.

II. Compartimento do Eletrodo de Referência: um tubo de vibro Pyrex de 1,6 cm de diâmetro cuja extremidade inferior termina em capilar (Beckman, modelo 130846). O capilar, denominado capilar de Luggin-Haber, tem por finalidade diminuir a resistência da solução entre a ponta do capilar e o eletrodo de trabalho, comumente chamado de queda ôhmica. Na parte superior deste compartimento, que contém o eletrólito de suporte, mergulha-se o eletrodo de referência.

III. Tubo de borbulhamento de nitrogênio com torneira de saída dupla para borbulhamento da solução e manutenção de uma atmosfera de nitrogênio sobre a solução.

3.1.2.2. Eletrodos

I. Eletrodo de Trabalho: fio de platina plati-

nizada de 1,5 cm de comprimento e área geométrica 0,24 cm^2.

II. Eletrodo Auxiliar: eletrodo de platina helicoidal, imerso no compartimento do eletrodo auxiliar.

III. Eletrodo de Referência:

a) Eletrodo de Calomelano Saturado: nos ensaios que não exigiam resposta muito rápida do eletrodo, como no caso da voltametria de varredura lenta, em torno de 0,10 $V.s^{-1}$, foi empregado um eletrodo de calomelano saturado, com junção de fibra de amianto (Beckman, nº de catálogo 39970). Para conferir a reprodutibilidade do eletrodo, seu potencial em relação ao de uma pilha padrão de Weston foi medido periodicamente.

b) Eletrodo Reversível de Hidrogênio: nos ensaios que demandam uma resposta mais rápida do eletrodo de referência, tais como pulsos de potencial e voltametria de varredura rápida, não é conveniente o emprego do eletrodo de calomelano porque sua resposta é bem mais lenta que a duração da perturbação[122] e, portanto, os valores dos potenciais estarão sujeitos a um erro. Nesses casos é comum o emprego do eletrodo padrão de hidrogênio. Contudo, o emprego desse eletrodo requer um suprimento constante de hidrogênio ultra puro e uma série de cuidados operacionais. Estes problemas foram superados com o desenvolvimento do eletrodo dinâmico de hidrogênio, e o eletrodo reversível de hidrogênio[122], ERH, que apresentam a conveniência de poderem ser empregados em soluções com qualquer valor de pH, mantendo sua estabilidade. Devido à facilidade de manipulação, foi empregado o ERH, como eletrodo de referência, que foi construído da seguinte maneira[123]:

um fio de platina foi soldado num tubo de vidro fechado mediante um estrangulamento num determinado ponto de seu eixo. Em seguida o fio foi platinizado de acordo com o procedimento descrito no ítem (3.3.2). Em seguida a peça, cheia de eletrólito de suporte, H_2SO_4 N desaerado, foi emborcado no compartimento do eletrodo de referência que também continha a mesma solução. A seguir, o eletrodo foi catodizado com auxílio de uma fonte de corrente (HP, modelo 6186 B) e de um eletrodo auxiliar de platina colocado no compartimento do eletrodo de referência a um nível bem acima do outro eletrodo para evitar eventual difusão de oxigênio para o interior do tubo. Desta maneira, formou-se uma atmosfera de hidrogênio no interior do tubo estrangulado. Após a catodização a altura dos líquidos nos dois compartimentos foram nivelados de modo que a pressão do hidrogênio fosse igual à atmosférica. O sistema encontra-se esquematizado na figura 3.1.

A estabilidade do ERH foi conferida medindo-se o seu potencial contra um ECS antes e depois de uma jornada de experiências. Para uma jornada típica de 5 horas o potencial do eletrodo manteve-se constante, nessas condições, verificou-se que a 25°C, o potencial do ERH era de +0,018 V relativamente ao EPH.

A temperatura foi medida empregando-se um termômetro de escala de 0 a 50°C, graduado de 0,2 em 0,2 graus, imerso diretamente na solução em estudo.

Para controle da temperatura a célula era mantida num banho termostático acoplado a um circulador- termostatizado Lauda K—2/R equipado com compressor.

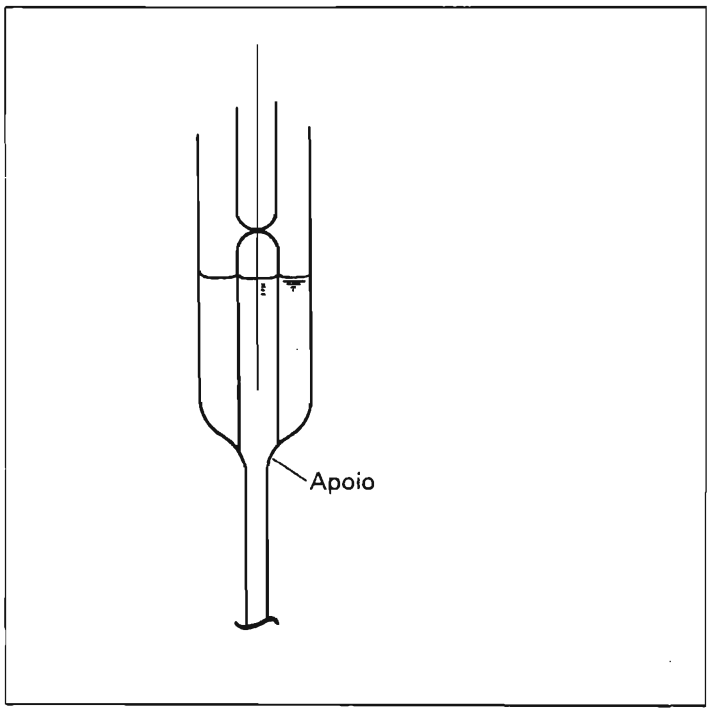


Figura 3.1 Esquema de montagem do eletrodo reversível de hidrogênio.

3.2. Reagentes

3.2.1. Água

A água empregada no preparo de todas as soluções foi triplamente destilada. Após a destilação num destilador comercial, a água era redestilada de solução alcalina de permanganato de potássio em aparelhagem de vidro. Em seguida, a água era novamente destilada.

3.2.2. Etanol

Foi utilizado Etanol Absoluto, p.a., Merck, com uma porcentagem mínima em etanol igual a 99,8%, segundo especificação do fabricante.

3.2.3. Outros reagentes

Todos os outros reagentes empregados eram de grau p.a., de procedência Merck ou Carlo Erba.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Preparo das Soluções

Em todas as soluções estudadas foi empregado como eletrólito de suporte H_2SO_4 numa concentração de 0,5 M. Para maior controle da reprodutibilidade das medidas eletroquímicas foram preparados 10 litros de solução de H_2SO_4. A concentração da mesma foi determinada segundo processo volumétrico convencional.

Para cada ensaio a solução de etanol foi preparada no mesmo dia da utilização, adicionando-se à solução de H_2SO_4 o volume de álcool puro necessário para se obter uma determinada concentração nominal.

Soluções de concentração em álcool menores a 10^{-2} M eram preparadas em volumes de 2 litros para minimizar erros por adição de pequenos volumes de etanol e por evaporação.

Foi empregado material volumétrico Kimax, classe A, sem prévia aferição.

Para as adições de volumes inferiores a 2 ml foi utilizada uma bureta micrométrica Gilmont de 2,0 ml de capacidade, com divisões de 0,002 ml e precisão de 0,5%.

3.3.2. Platinização do Eletrodo de Trabalho

A platinização do eletrodo de trabalho foi efetuada conforme o procedimento abaixo[124]:

1) Um pré-tratamento consistindo de uma série de lavagens com água régia a quenta para remover impurezas, tornar a superfície do substrato mais rugosa de modo a se obter um depósito mais aderente e formar um filme de óxido sobre a superfície.

2) Catodização em solução de H_2SO_4 N por 10 minutos e com despreendimento de hidrogênio. Este procedimento tem por finalidade reduzir o óxido formado e produzir um filme de negro de platina sobre a superfície, essencial para a rápida redução do íon $PtCl_6^{2-}$.

3) Eletrólise à potencial constante de +60 mV (EPH) em solução de ácido cloroplatínico 2%, e ácido clorídrico 0,1 M, durante 1 hora. Uma rede de platina de área grande foi empregada como eletrodo auxiliar.

Com esse procedimento obteve-se um depósito uniforme de coloração cinza escura.

3.3.3. Envelhecimento do Eletrodo

A acomodação do depósito formado sobre o substrado e conseqüente obtenção de uma superfície de eletrodo reprodutível foi efetuada mediante aplicação de varreduras triangulares repetitivas de potencial entre +0,050 V e +1,500 V e uma velocidade de varredura de 0,050 $V.s^{-1}$ em meio sulfúrico 0,5 M com borbulhamento de nitrogênio. A perturbação foi aplicada até a obtenção de um voltamograma cíclico reprodutível e conforme com a literatura[125].

A reprodutibilidade do eletrodo foi verificada pela observação da manutenção da sua área com o decorrer do tempo antes de cada ensaio.

3.3.4. Determinação da Área do Eletrodo

O método eletroquímico empregado para determinação da área real do eletrodo se baseia na determinação da carga necessária para formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície do eletrodo, ${}_sQ_H$. Biegler[126] sugere o valor $210\mu C.cm^{-2}$ para ${}_sQ_H$. Este método, desenvolvido por Gilman[127], consiste de um pré-tratamento do eletrodo mediante aplicação de pulsos de potencial para eliminar eventuais contaminantes da superfície, seguida de uma varredura potenciodinâmica no sentido de potenciais decrescentes na região de adsorção de hidrogênio, de +0,40 V a −0,06 V, para formar a monocamada, em meio de H_2SO_4 N. A seqüência está indicada na figura 3.2.

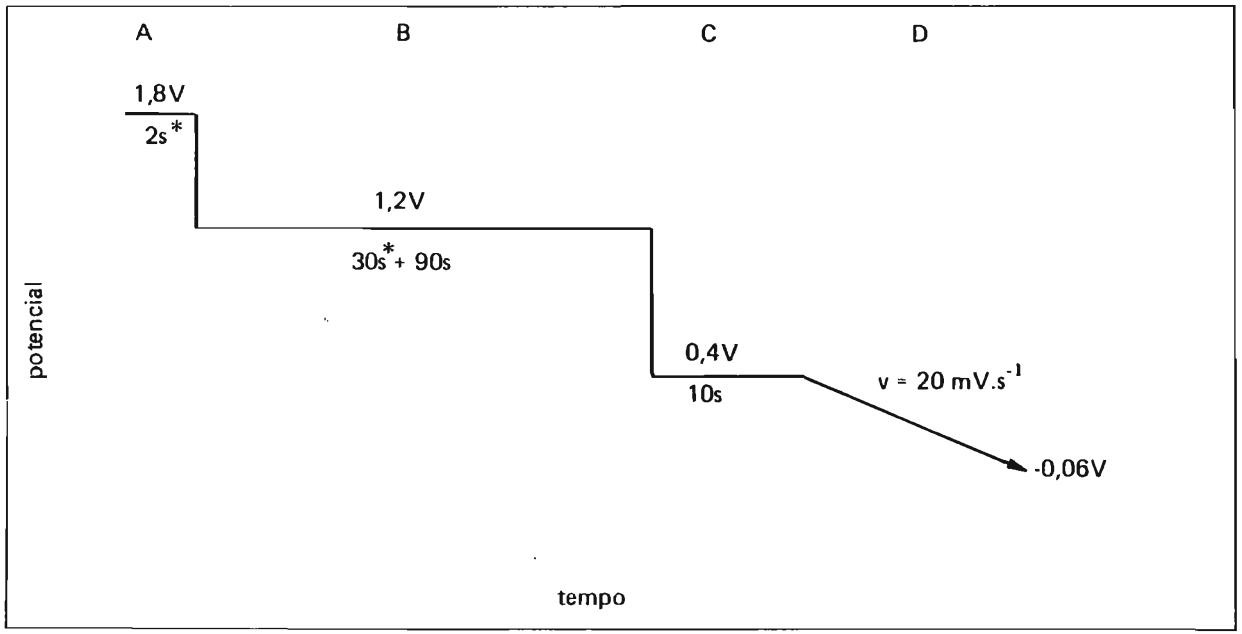


Figura 3.2 Programa de potenciais aplicado ao eletrodo de trabalho para determinação de sua área; (*) agitação borbulhamento de nitrogênio. O eixo dos tempos não está em escala.

A etapa A tem por finalidade remover possíveis impurezas da superfície do eletrodo por dessorção ou oxidação das mesmas, e formar uma camada de óxido que inibe a readsorção. Durante a etapa B o filme de óxido é mantido enquanto oxigênio molecular é removido e, se previne a recontaminação do eletrodo. Na etapa C a camada de óxido é reduzida obtendo-se uma superfície limpa e reprodutível. Com a varredura de potencial, etapa D, adsorve-se o hidrogênio. A figura 3.3. esquematiza o voltamograma que se obtém.

A limitação do método consiste na dificuldade em separar a adsorção de hidrogênio e despreendimento de hidrogênio molecular, visto que a potenciais abaixo de +0,08 V já há uma sobreposição das curvas relativas aos dois processos. Segundo Gilman[127], a monocamada de hidrogênio adsorvido, na curva de carga, Figura 3.3, está completa no potencial correspondente ao mínimo de corrente que segue o segundo pico catódico; portanto, a área **abcda** corresponde a ${}_sQ_H$.

Para validade do método, as seguintes hipóteses devem ser consideradas[10]:

a) Cada átomo da superfície da platina está associado a um átomo de hidrogênio adsorvido;
b) A capacidade devida à dupla-camada-elétrica é constante no intervalo de 0 a 0,60 V;
c) Na "região da dce" a contribuição à capacidade de outros processos é desprezível.

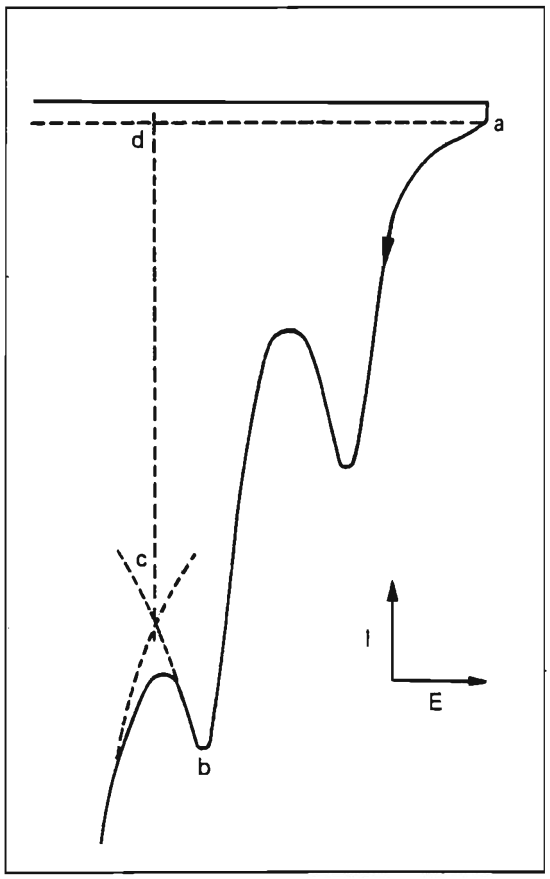


Figura 3.3. Voltamograma obtido durante a aplicação da etapa D da figura 3.2.; área abcda corresponde à carga de formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido, conforme Gilman[127]

3.3.5. Obtenção dos Dados Eletroquímicos

Após a montagem da célula, como descrito no ítem 3.1.2., contendo cerca de 50 ml da solução de eletrólito de suporte, era iniciado o borbulhamento de nitrogênio na solução para desaeração da mesma. O nitrogênio empregado era de elevada pureza (White Martins, tipo SS) e passava previamente por um frasco lavador contendo a mesma solução.

Alcançado o equilíbrio térmico o eletrodo era submetido a um tratamento para se conseguir condições de reprodutibilidade; o tratamento consistia de varreduras triangulares de potencial repetitivas entre +0,050 V e +1,500 V a 100 $mV.s^{-1}$. Depois de cerca de 10 varreduras o voltamograma cíclico resultante apresentava-se reprodutível. A seguir, a área do eletrodo era determinada conforme o ítem 3.3.4.

Prosseguindo, a solução de eletrólito de suporte era substituída por solução contendo o etanol e esta era desaerada nas mesmas condições descritas acima durante o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio térmico (30 minutos).

Antes de cada medida eletroquímica, o eletrodo era submetido a um pré-tratamento para ativar a superfície e se obter uma superfície que esteja nas mesmas condições entre uma medida e outra[128,129]. O método consistia na aplicação de pulsos de potencial entre um potencial na região de crescimento da fase óxido e um potencial na região de adsorção de hidrogênio, de modo a ativar a superfície e remover eventuais impurezas adsorvidas sobre o eletrodo, eta-

pas A e B da Figura 3.4, seguida de um pulso mais longo, na qual a camada de óxido formado aparentemente bloqueia a adsorção de etanol, etapa C^{130} da Figura 3.4.

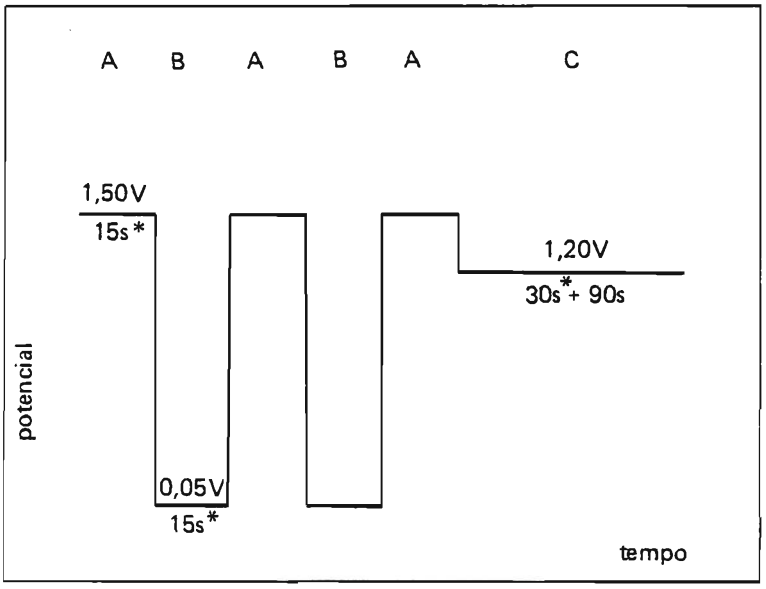


Figura 3.4. Programa de pré-tratamento aplicado ao eletrodo de trabalho. (*) Com agitação por borbulhamento de nitrogênio. O eixo dos tempos não está em escala.

Os métodos eletroquímicos empregados subseqüentemente ao pré-tratamento do eletrodo, conforme descrito, foram a voltametria cíclica, com uma ou mais varreduras e pulso de potencial. Julga-se mais conveniente dar maiores detalhes sobre os programas aplicados por ocasião da apresentação e discussão dos resultados.

Foram realizados também ensaios potenciodinâmicos envolvendo lavagem do eletrodo. Estes ensaios consistiam na substituição da solução etanólica por uma solução con-

tendo somente o eletrólito de suporte após aplicação do pré-tratamento e imposição de um potencial E_{ad} por um tempo t_{ad} para adsorção do álcool sobre o eletrodo. Terminada a adsorção, a solução era escoada da célula por uma saída na base dessa e, concomitantemente, era introduzida a nova solução armazenada em um funil de separação. Os dois fluxos líquidos eram controlados de modo a manter o mesmo nível de líquido para evitar a mistura das soluções, tanto no compartimento principal como no do eletrodo auxiliar. Completada a lavagem com cerca de 400 ml de H_2SO_4 N, nitrogênio era borbulhado para destruir eventuais películas de líquido aderidas ao eletrodo e componentes da célula e, a seguir, o dispositivo era novamente lavado com cerca de 100 ml de solução. O potencial foi mantido constante durante todo o processo de lavagem, após a qual, foi aplicada uma varredura triangular de potencias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características da Adsorção do Etanol sobre Platina

Como a adsorção é uma etapa básica num processo eletrocatalítico, o seu estudo se torna importante para se obter maiores informações acerca do processo da oxidação anódica e eventual elucidação do mecanismo.

4.1.1. Adsorção do Etanol

Ensaios de decaimento de potencial realizados

por Frumkin e Podlovchenko[18] e medidas de capacidade diferencial realizados por Rightmire e colaboradores[3] mostram que ocorre uma quimissorção do etanol sobre a platina com ruptura da molécula na ligação C—H do carbono α.

Esta conclusão também pode ser obtida mediante ensaios que empregam métodos de pulso. Após o pré-tratamento descrito no ítem 5 da parte experimental, o potencial do eletrodo é deslocado instantaneamente de E = 1,2 V (etapa C do pré-tratamento), no qual a adsorção de etanol é desprezível, para um potencial na região da dce e a variação de corrente com o tempo até um valor estacionário após o salto de potencial é registrado (Figura 4.1). Biegler e Koch[23] e Beskorovainaya et al.[24] , independentemente, estudando a adsorção de metanol sobre platina, atribuem a ocorrência do transiente de corrente anódico após o salto de potencial à ionização do hidrogênio adsorvido formado por desidrogenação do metanol durante sua adsorção. A ionização do hidrogênio é uma reação rápida e, portanto, o aparecimento da corrente indica o início da desidrogenação.

A hipótese de ocorrer uma adsorção dissociativa de álcoois, com a conseqüente ionização do hidrogênio adsorvido é admitida por inúmeros pesquisadores, por exemplo, para o etanol, por Raicheva e colaboradores[6], apesar de haver insuficientes provas experimentais. Entretanto, Bagotskii e Vasil'ev[43] demonstraram diretamente a presença de hidrogênio adsorvido no caso da adsorção de ácido fórmico.

Giordano e colaboradores[131] em estudos recentes sobre a eletrossorção e eletro-oxidação do metanol, empregando técnicas espectroscópicas IR e de massa in situ durante as medidas

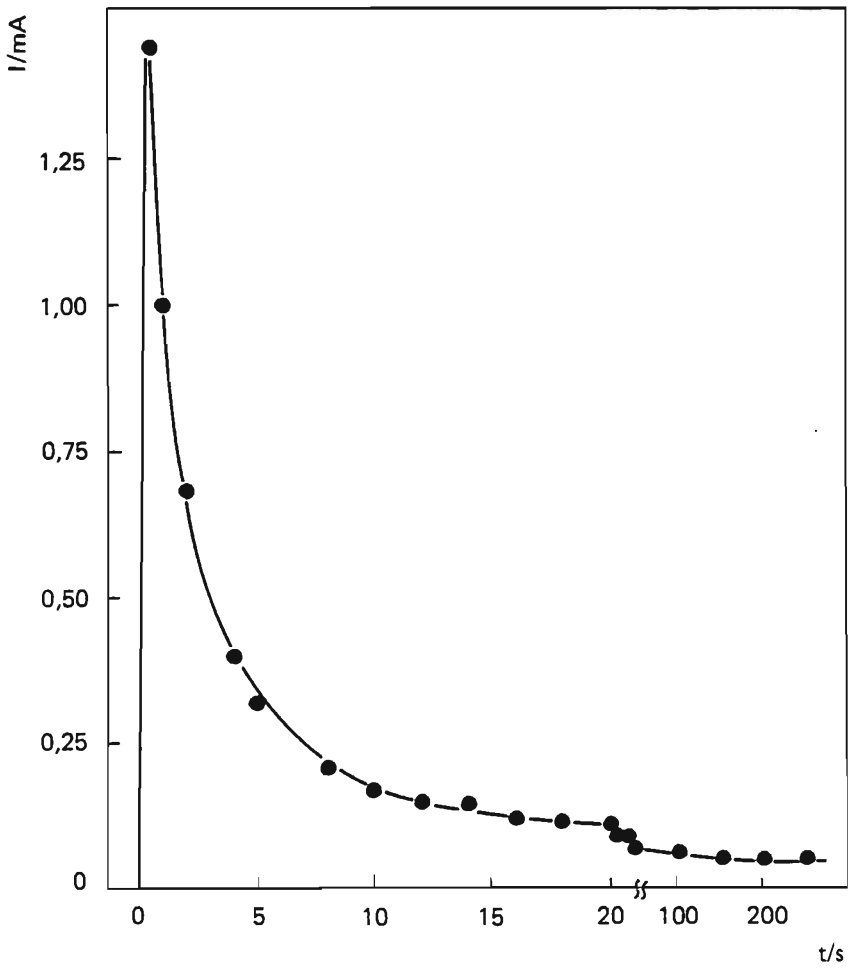


Figura 4.1. Transiente de corrente a E_{ad} = 0,4 V; C_E = 0,1 M; t = 25°C. Área real do eletrodo = 26 cm^2.

eletroquímicas, observaram a presença de pequenas quantidades de CO_2 durante a adsorção a potencial constante, evidenciando assim, que ocorre uma oxidação em pequena extensão das espécies adsorvidas, já durante o processo de eletrossorção. Deste modo, a corrente estacionária que se estabelece durante o transiente de corrente para tempos de adsorção relativamente longos pode ser atribuida à eletro-oxidação de espécies eletrossorvidas residuais. Portanto, a principal contribuição à corrente transitória global é devida à eletro-oxidação de ad-átomos de hidrogênio produzidos durante o processo de eletrossorção, e uma pequena contribuição devida à oxidação de material adsorvido.

A Figura 4.2 apresenta os transientes de corrente que se obtém com e sem agitação por borbulhamento de nitrogênio. Como se pode observar, a velocidade inicial de desidrogenação é ligeiramente maior quando se agita a solução. A agitação conduz a uma maior eficiência no transporte de moléculas de etanol para a superfície do eletrodo, acarretando um aumento na velocidade de adsorção.

A adsorção de etanol sobre o eletrodo ainda se torna evidente quando são realizados ensaios potenciodinâmicos de varredura linear de potencial na região de adsorção de hidrogênio. A Figura 4.3 mostra que a carga para adsorção de hidrogênio na presença de etanol é menor que aquela somente na presença de eletrólito de suporte. Esta diferença é devido ao bloqueio de sítios da platina por espécies orgânicas adsorvidas, diminuindo assim, o número de sítios disponíveis para adsorção de hidrogênio[132].

Um aspecto básico no estudo da adsorção do etanol consiste na construção de isotermas; como no presente caso a

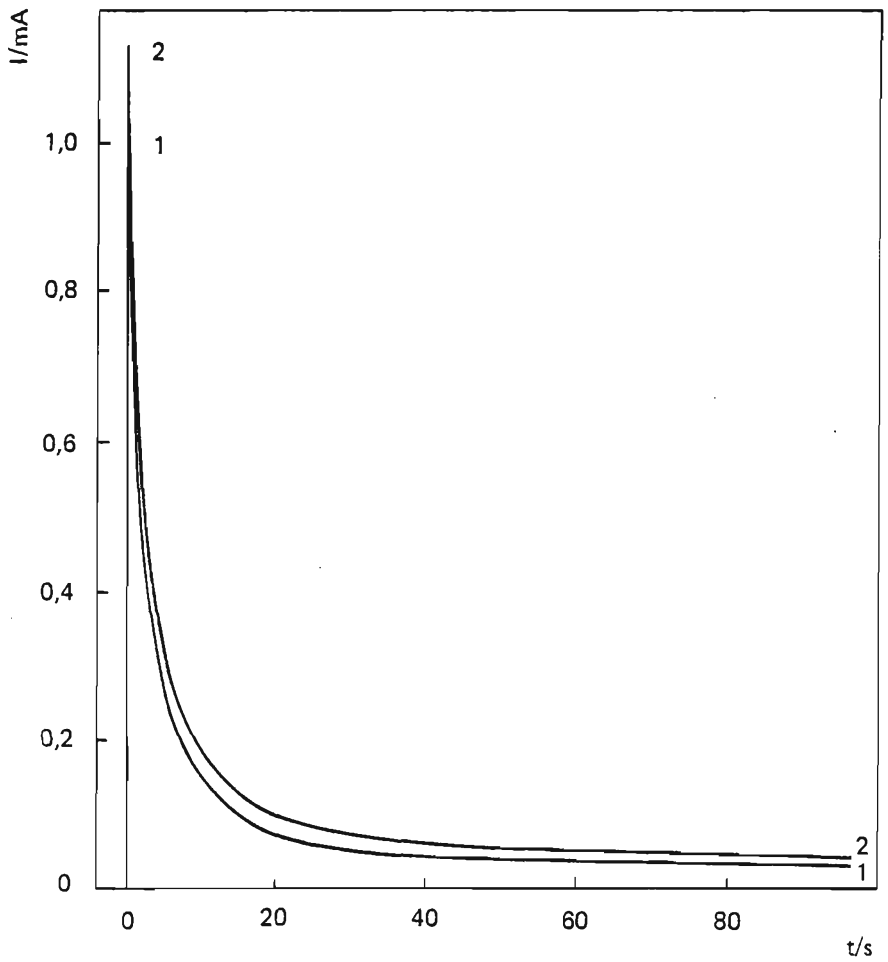


Figura 4.2. Transiente de corrente a E_{ad} = 0,4 V; C_E 0,1 M ↑t ≐ 40°C. Área real do eletrodo = 26 cm^2. Curva 1: solução quiescente; curva 2: solução agitada.

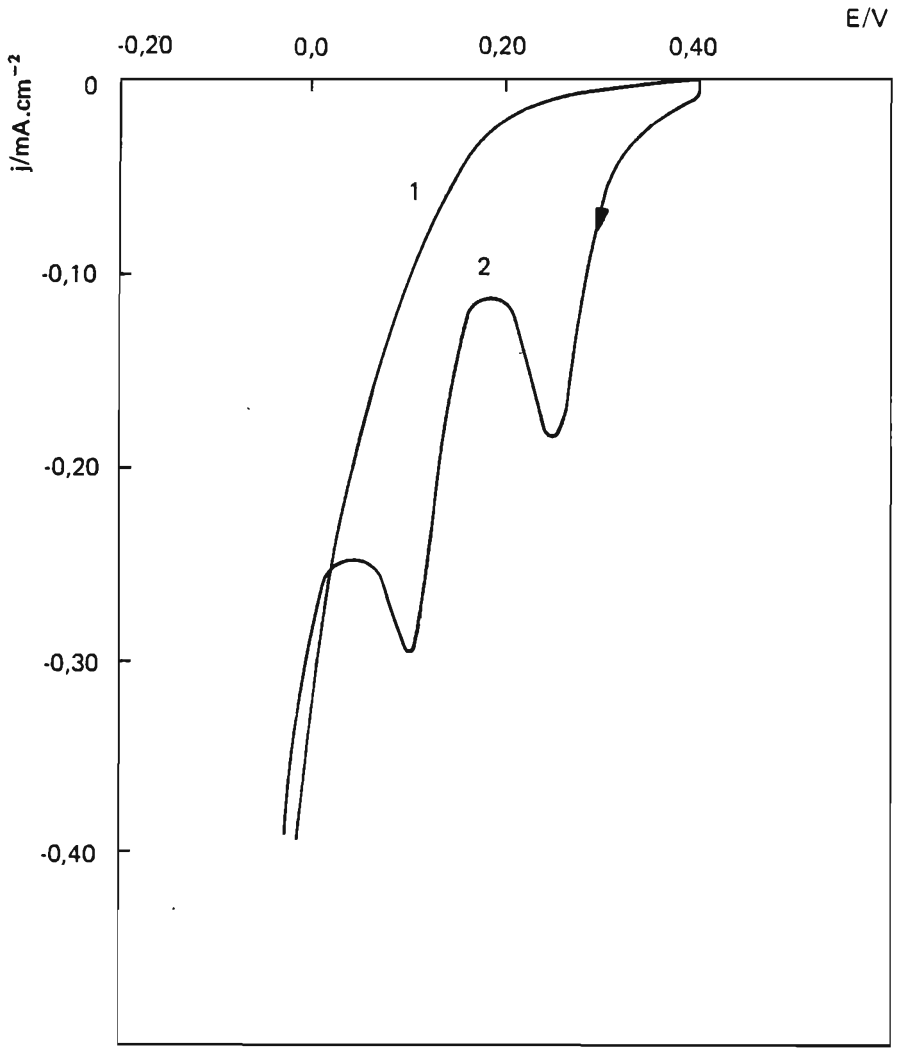


Figura 4.3. Voltamograma a 0,10 $V.s^{-1}$ após imposição de potencial a 0,4 V durante 5 min; t = 25°C. Curva 1: CH_3CH_2OH 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M; Curva 2: H_2SO_4 0,5 M.

construção das mesmas está vinculado a ensaios envolvendo a oxidação do resíduo adsorvido, elas serão introduzidas oportunamente.

4.2. Oxidação Potenciodinâmica do Etanol Adsorvido sobre Platina

4.2.1. Voltamograma do Etanol a Alta Concentração

O perfil I/E típico obtido por varredura triangular de potencial (voltametria cíclica) após aplicação do programa de perturbação já descrito na parte experimental (ítem 3.5), para uma concentração de etanol relativamente alta, 0,1 M, e velocidade de varredura relativamente baixa, 0,04 $V.s^{-1}$, está mostrado na Figura 4.4. Conforme já descrito na literatura (p.ex., referências 3, 6, 61), o voltamograma cíclico apresenta três picos de corrente anódicos, sendo dois na varredura no sentido dos potenciais crescentes e um na varredura inversa. O primeiro pico, o principal, que surge num potencial em torno de +0,86 V, está associado à oxidação do material previamente adsorvido em E_{ad}. Na região de crescimento da fase óxido, o aparecimento de um amplo pico de corrente é interpretado por Sokolova[6] como devido a interação entre o álcool e a espécie OH adsorvida, conforme mecanismo proposto por Vielstich[58]. E, segundo Snell e Keenan[61], em trabalho mais recente, a corrente é resultante da interação entre as espécies $(C_2H_5OH)_{ads}$ e PtO. A corrente anódica na varredura no sentido de potenciais decrescentes, é devido a um fenômeno chamado por Arvía e Giordano[133] de ***reativação da superfície*** e ocorre na maioria dos processos de oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas[27 29]; chamaremos esta corrente de corrente de readsorção. O fenômeno, basicamente, resulta da readsor-

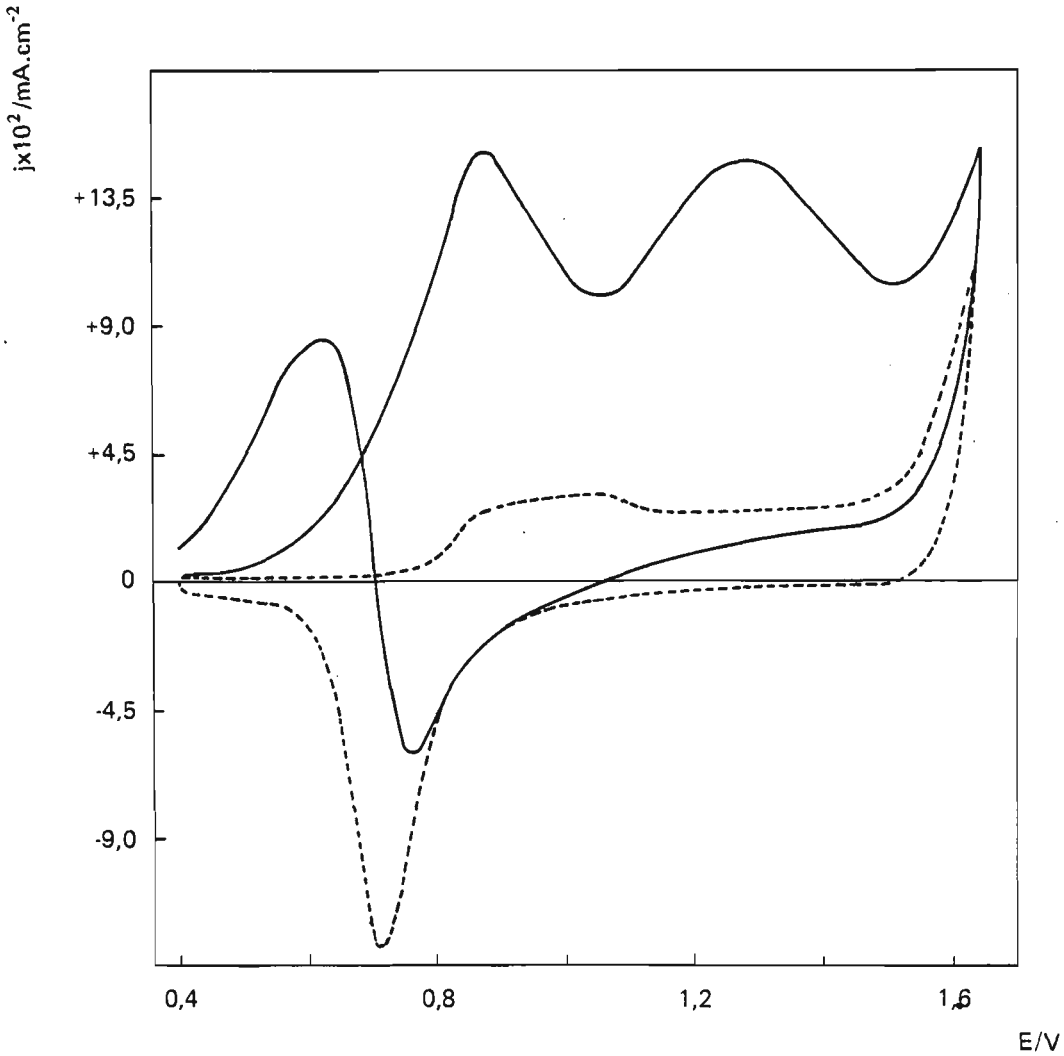


Figura 4.4. Voltamograma cíclico do etanol 0,1 M a 0,04 V.s^{-1} após adsorção a E_{ad} = 0,4 V com t_{ad} = 5 min; t = 25°C. Curva tracejada: curva do branco.

ção do material orgânico sobre a superfície; a eletroredução do oxigênio adsorvido anodicamente libera sítios de platina ativadas e disponíveis para a readsorção do composto orgânico, causando o aparecimento de uma corrente anódica. Como já descrito na revisão bibliográfica, Rightmire[3] admite que ocorre uma interação entre o álcool e uma superfície ativada que é constituída por uma mistura de óxido e semi-óxido; Sokolova[6] postula a ocorrência de eletro-oxidação do álcool sobre uma superfície ativada livre; Snell e Keenan[61] por sua vez, atribuem essa corrente como resultante da adsorção e oxidação sobre a superfície livre.

Ensaios efetuados a diferentes velocidades de varredura (Figuras 4.5 e 4.6.) mostram que há um deslocamento do potencial do pico de corrente anódico principal para valores mais positivos com o aumento de **v**. Verifica-se ainda que há um aumento relativo na corrente anódica na região do crescimento da fase óxido bem como na corrente anódica na varredura no sentido de potenciais decrescentes com a diminuição da velocidade de varredura. Estes fatos podem ser explicados levando-se em conta que a baixas velocidades de varredura a readsorção e os processos que envolvem transporte de massa se tornam significativos. É claro que a baixos **v** a velocidade de readsorção é maior, já que um aumento da velocidade de varredura faz diminuir a corrente de readsorção. Nota-se que com o aumento da velocidade de varredura o segundo pico de corrente se torna cada vez menos pronunciado até que a velocidades relativamente altas (Figura 4.7), o voltamograma cíclico apresenta somente um amplo pico de corrente anódico.

Para o estudo da eletrossorção de compostos orgânicos e sua eletro-oxidação em condições potenciodinâmicas, é

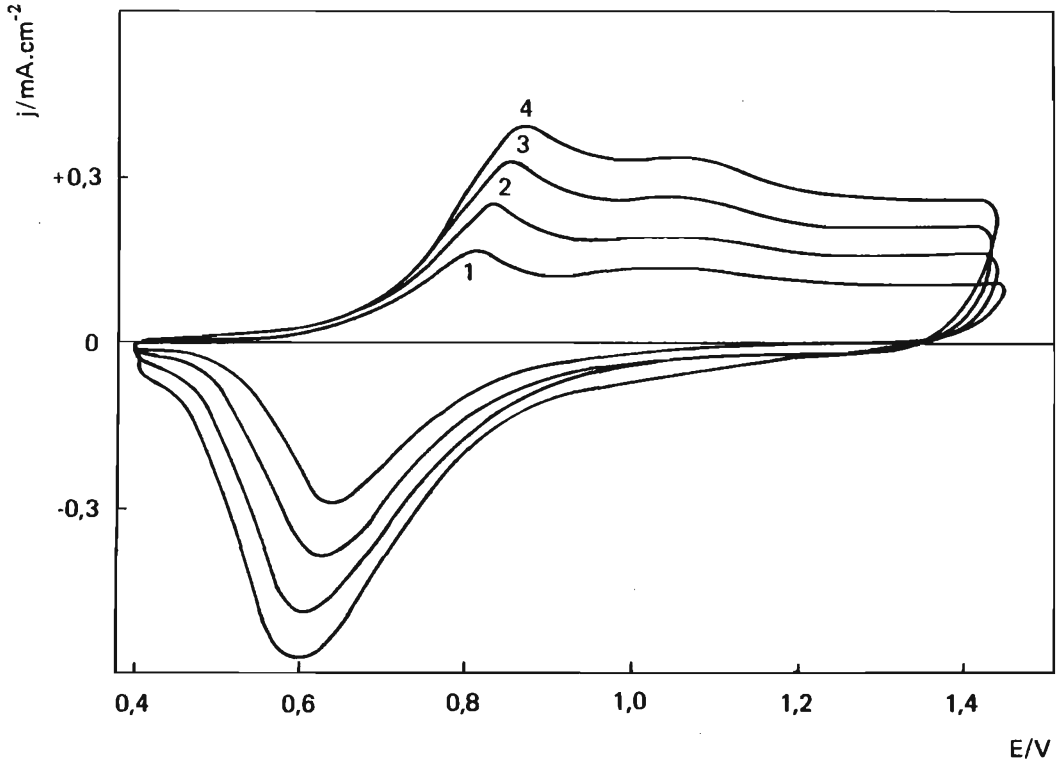


Figura 4.5. Voltamograma cíclico do etanol a diferentes velocidades de varredura. E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; C_E = 1,0 M; t = 25°C. Curva 1: v = 0,2 $V.s^{-1}$; curva 2: v = 0,3 $V.s^{-1}$; curva 3: 0,4 $V.s^{-1}$; curva 4: v = 0,5 $V.s^{-1}$.

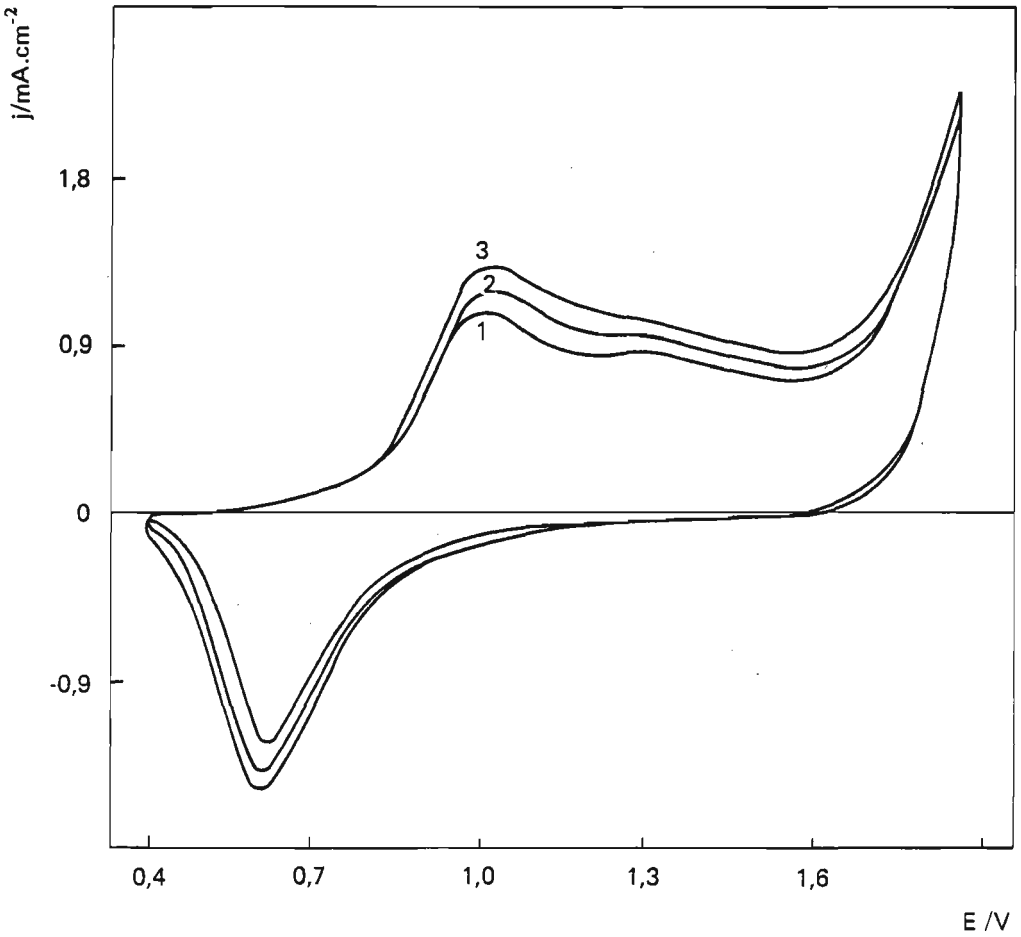


Figura 4.6. Voltamograma cíclico do etanol a diferentes velocidades de varredura. E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min.; C_E = 0,1 M; t = 25°C. Curva 1: 0,7 $V.s^{-1}$; curva 2: 0,8 $V.s^{-1}$; curva 3: 0,9 $V.s^{-1}$.

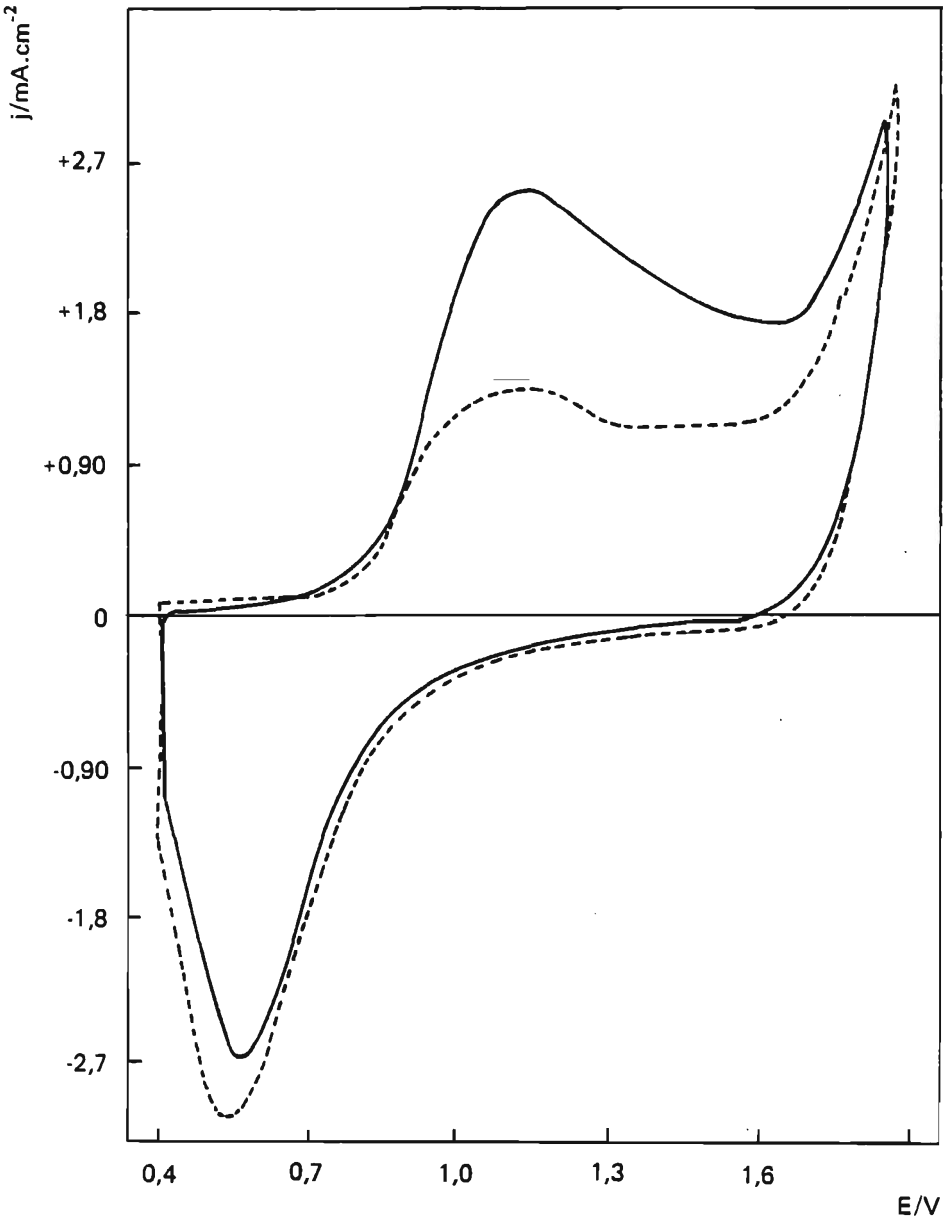


Figura 4.7. Voltamograma cíclico de etanol a v = 2 V.s^{-1} após adsorção a E_{ad} = 0,4 V durante t_{ad} = 5 min; C_E = 0,1 M; t = 25°C.

usual se estudar a variação da carga de oxidação do material previamente adsorvido em função da velocidade de varredura, do potencial e do tempo de adsorção,[130, 134, 136]. Contudo, como para o etanol a determinação da carga de oxidação do resíduo adsorvido se torna difícil pelo fato da oxidação correr segundo um mecanismo complexo no qual podem intervir várias espécies adsorvidas que se oxidam conforme reações distintas, reações entre o etanol em solução e o óxido superficial e, eventualmente readsorção do material orgânico, foi determinada a carga relativa à oxidação até o potencial correspondente à corrente de pico principal, descontando-se a carga da dupla camada elétrica. A relação entre essa carga, Q_p, e a possível estimativa da carga de oxidação de todo o material adsorvido discute-se posteriormente.

Em princípio, poder-se-ia aplicar velocidades de varredura altas para inibir os outros processos não relacionados com a eletro-oxidação do material previamente adsorvido; por exemplo, Breiter e Gilman em estudo com metanol[40] e Blake e outros em estudo com etanol[5], empregaram velocidades de 200 $V.s^{-1}$. Contudo, altas velocidades de varredura quando submetidas a eletrodos de áreas relativamente grandes conduz a voltamogramas cíclicos deformados porque estes dois fatores juntamente com a concentração do eletrólito de suporte influem significativamente a queda ôhmica[137 138]; autores russos freqüentemente empregam microeletrodos em ensaios nos quais é necessário a aplicação de v altos, por exemplo, Tarasevich e outros[139] empregaram eletrodos de área geométrica 0,03 cm^2 para medidas a $v \leqslant 10\ V.s^{-1}$ e 0,005 cm^2 para $v > 10\ V.s^{-1}$.

A influência da velocidade de varredura na eletro-oxidação do etanol adsorvido foi estudada no intervalo de

0,001 $V.s^{-1}$ a 2 $V.s^{-1}$. Os resultados obtidos (Figura 4.8) mostram que Q_p independe da velocidade de varredura para valores de v superiores a 0,4 $V.s^{-1}$, indicando ausência de readsorção do etanol, e Q_p é devido somente à oxidação eletroquímica do material adsorvido. Valores altos de Q_p para baixas velocidades de varredura podem ser explicados considerando que nessas situações ocorrem readsorção do álcool e outros processos envolvendo transporte de matéria e, portanto, Q_p não é devido somente à oxidação do etanol adsorvido[40].

A Figura 4.9 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com e sem agitação da solução por borbulhamento de nitrogênio para uma velocidade de varredura na qual não ocorre readsorção significativa. A concordância dos picos de corrente principal nas duas situações evidencia que o processo relativo a essa corrente não é controlado por transporte de massa. Como a corrente anódica é maior para o caso em que a solução é agitada tanto durante a primeira varredura na região do oxigênio como na segunda em todo o intervalo de potenciais considerados, a readsorção e os processos que ocorrem a potenciais altos são, de alguma forma, controlados pelo transporte de massa.

Ensaios realizados a 0,7 $V.s^{-1}$ para diferentes t_{ad} (Figura 4.10) mostram um deslocamento do potencial correspondente à corrente de pico principal para valores menos positivos quando t_{ad} cresce, embora dentro do intervalo considerado, a carga Q_p permaneça constante (Tabela 4.1). Isto é indicativo de que a eletrooxidação do resíduo adsorvido requer uma menor sobretensão quando o tempo de adsorção é maior. Como Q_p atinge um valor estacionário num tempo relativamente curto, cerca de 15 segundos, pode-se

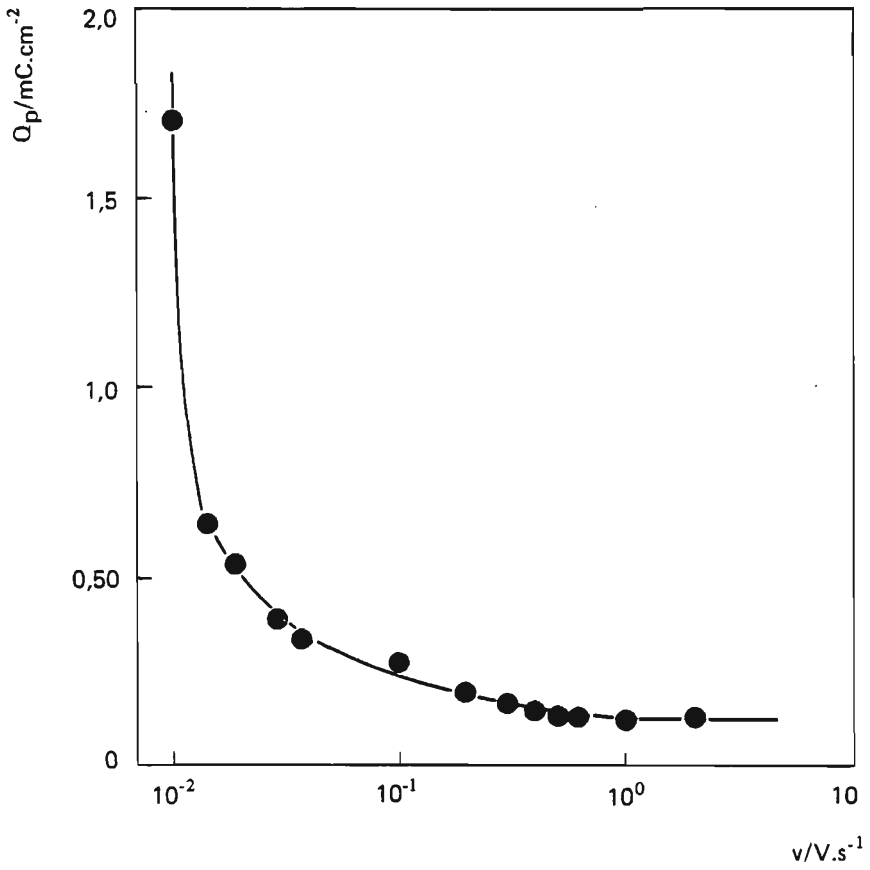


Figura 4.8. Variação de Q_p com v; C_E = 0,1 M; E_{ad} = 0,4 V. t_{ad} = 5 min, t = 25°C.

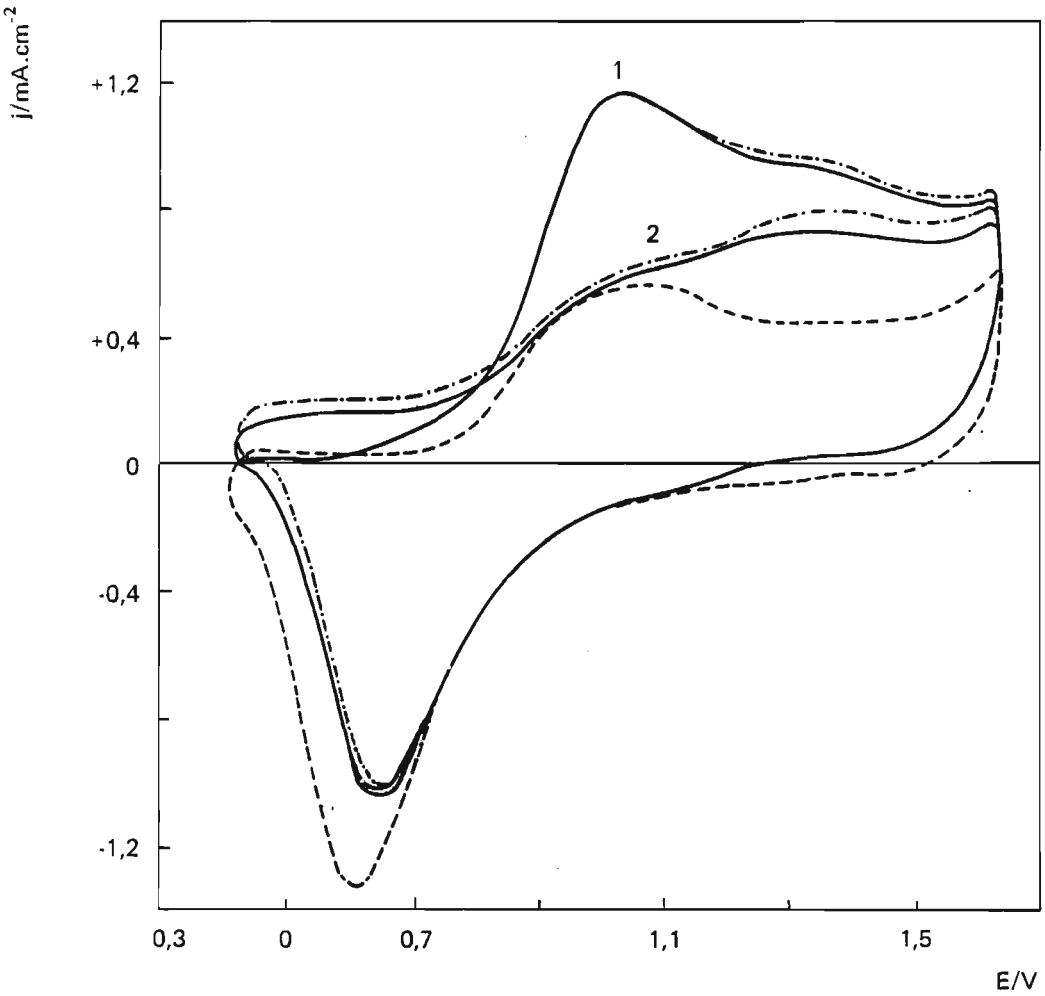


Figura 4.9. Voltamograma cíclico do etanol 0,1 M a 0,8 V.s^{-1} após adsorção a E_{ad} = 0,4 V, t_{ad} = 5 min. Curva 1: 1.ª varredura; curva 2: 2.ª varredura sucessiva. (—) solução quiescente; (.-.-) solução agitada; (- - - -) branco; t = 25°C.

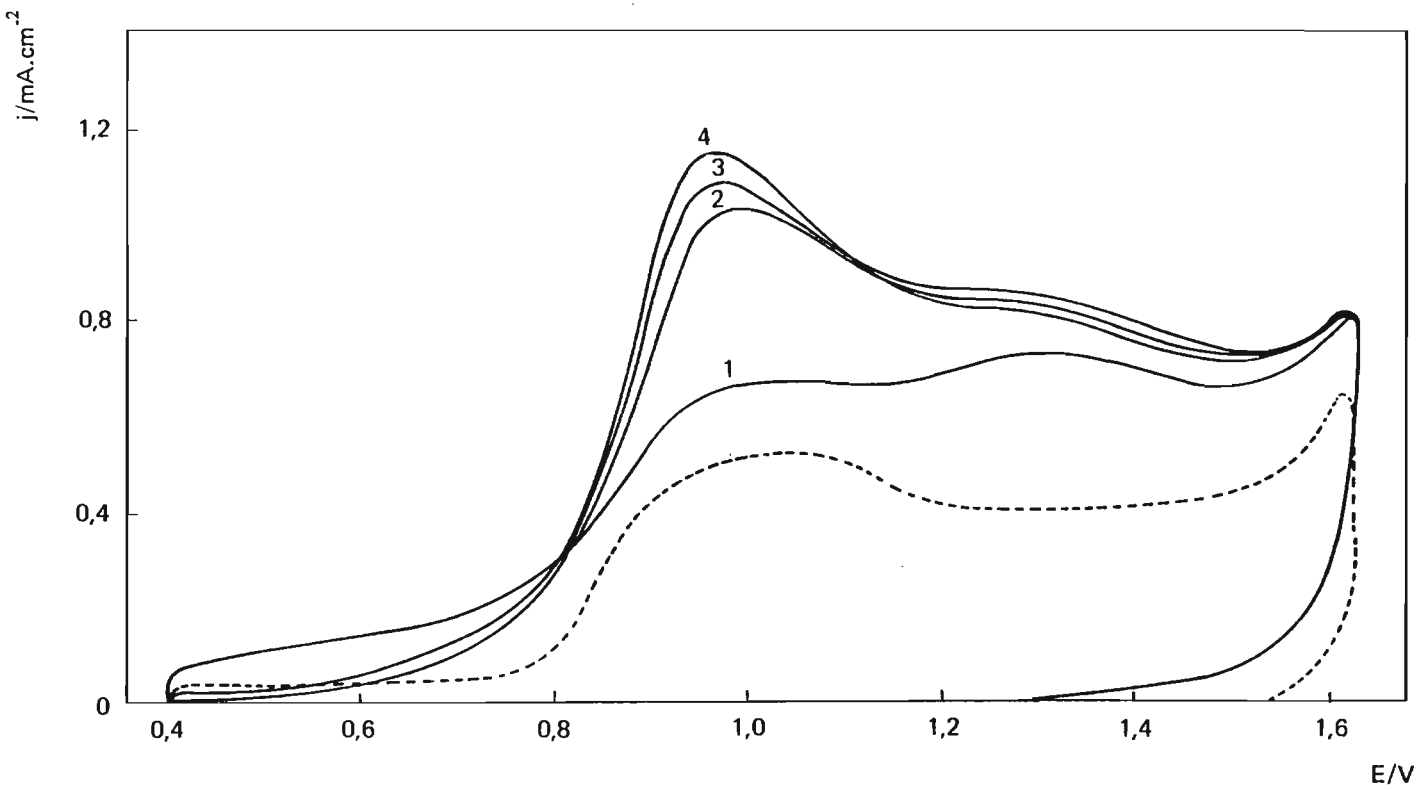


Figura 4.10. Voltamogramas do etanol 0,1 M a 0,7 V.s^{-1} após adsorção a E_{ad} = 0,4 V para diferentes t_{ad}. Curva 1: 0 min.; curva 2: 0,5 min; curva 3: 1 min; curva 4: 5 min. t = 25°C; (- - -) curva do branco.

inferir que durante a etapa de adsorção ocorre uma reordenação das espécies adsorvidas sobre a superfície ou interconversões de umas espécies em outras.

Tabela 4.1. Variação de Q_p com t_{ad} . E_{ad} = 0,4 V . C_E = 0,1 M . T = 25°C.

t_{ad}/min.	Q_p/mC.cm^{-2}	t_{ad}/min.	Q_p/mC.cm^{-2}
0,25	0,13±0,03	2	0,12±0,03
0,5	0,13±0,03	3,5	0,13±0,03
0,75	0,13±0,03	5	0,13±0,03
1	0,12±0,03	7,4	0,12±0,03
1,5	0,12±0,03	10	0,12±0,03

Para uma solução de concentração de etanol de 10^{-2} M, verifica-se que Q_p atinge um valor máximo para tempos de adsorção superiores a 5 minutos, indicando que, nesse tempo a cobertura do eletrodo atinge um valor estacionário (Figura 4.11) e, portanto, pode-se concluir que a concentração de etanol influe na velocidade de adsorção.

A Figura 4.12 mostra os voltamogramas do etanol para diferentes potenciais de adsorção. Como se nota, para $E_{ad} < 0,30$ V, i.é., potenciais na região do hidrogênio, os voltamogramas de oxidação apresentam uma carga apreciável na região da dce e o potencial correspondente à corrente de pico se desloca para valores

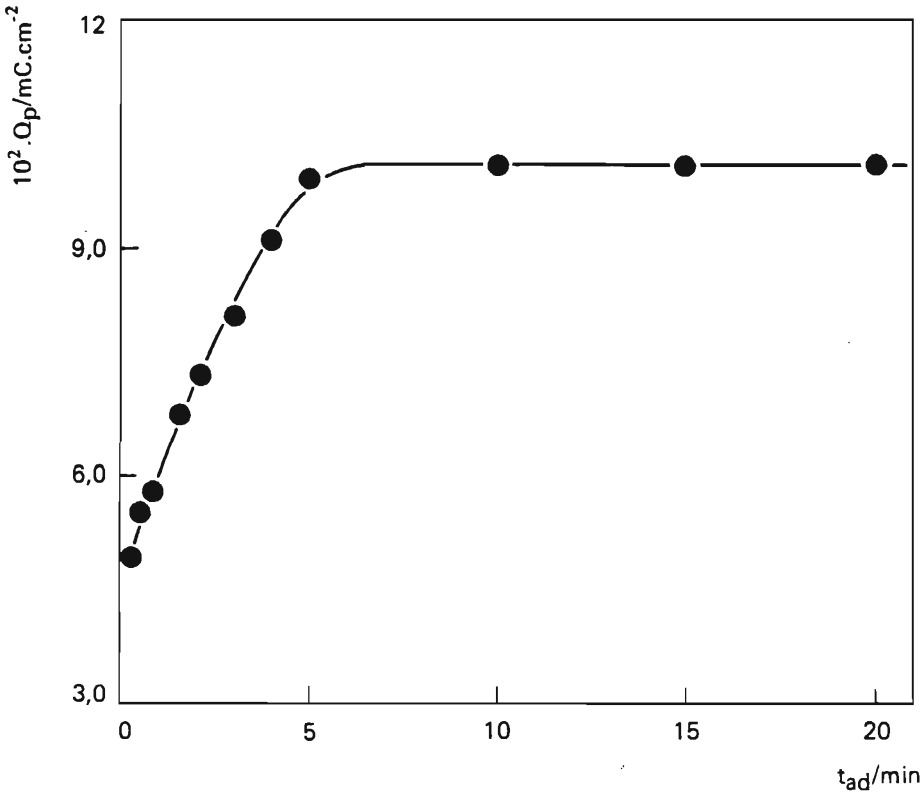


Figura 4.11. Variação de Q_p com t_{ad}. E_{ad} = 0,4 V; C_E = 0,01 M. t = 25°C.

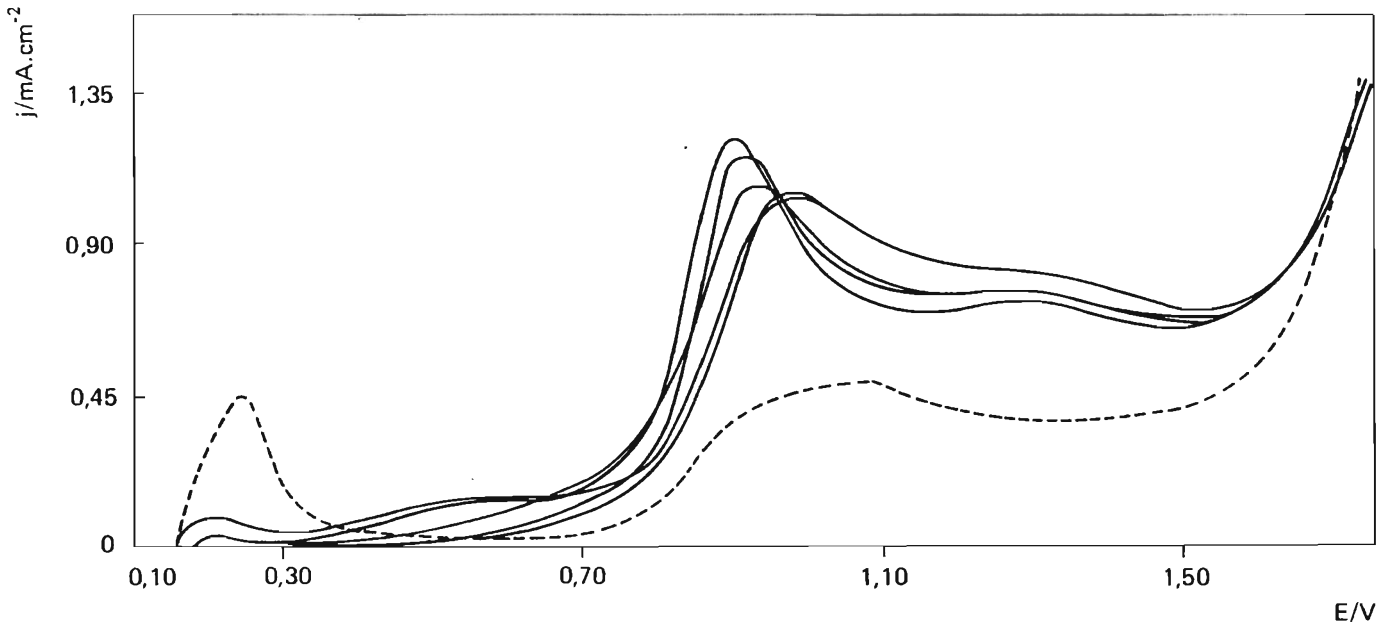


Figura 4.12. Voltamogramas de etanol 0,1 M a 0,7 $V.s^{-1}$ para diferentes E_{ad}. t_{ad} = 5 min; t = 25°C. A curva tracejada dá o voltamograma do branco.

mais positivos com o aumento de E_{ad}. Entretanto, quando a adsorção é efetuada a potenciais superiores a 0,30 V, na região da dce, o voltamograma apresenta somente um pico de corrente a um potencial constante (Tabela 4.2).

A variação de Q_p com E_{ad} está mostrada na Tabela 4.2 e Figura 4.13. Estes dados mostram que durante a adsorção do álcool há a formação de espécies superficiais distintas conforme o potencial de adsorção. A adsorção na região do hidrogênio ocorre num potencial ótimo em torno de 0.20 V e deve envolver espécies que parcialmente se hidrogenam e que se oxidam a potenciais relativamente baixos, eventualmente caracterizados pela corrente que surge na região da dce. A potenciais inferiores a 0,20 V pode ocorrer uma competição com o hidrogênio pelos sítios de adsorção ou dessorção do resíduo adsorvido, de modo que há uma diminuição no valor de Q_p.

Efetuando-se a adsorção na região da dce formam-se espécies que independem de E_{ad}, já que o potencial correspondente à corrente de pico de oxidação dessas espécies permanece constante, em torno de +0,98 V. Para $E_{ad} \geq 0,37$ V, Q_p diminue com o aumento de E_{ad}, indicando que já a esses potenciais ocorre a eletro-oxidação das espécies; este fato também é evidenciado por um aumento no valor da corrente estacionária durante a adsorção para diferentes valores de E_{ad} (Figura 4.14).

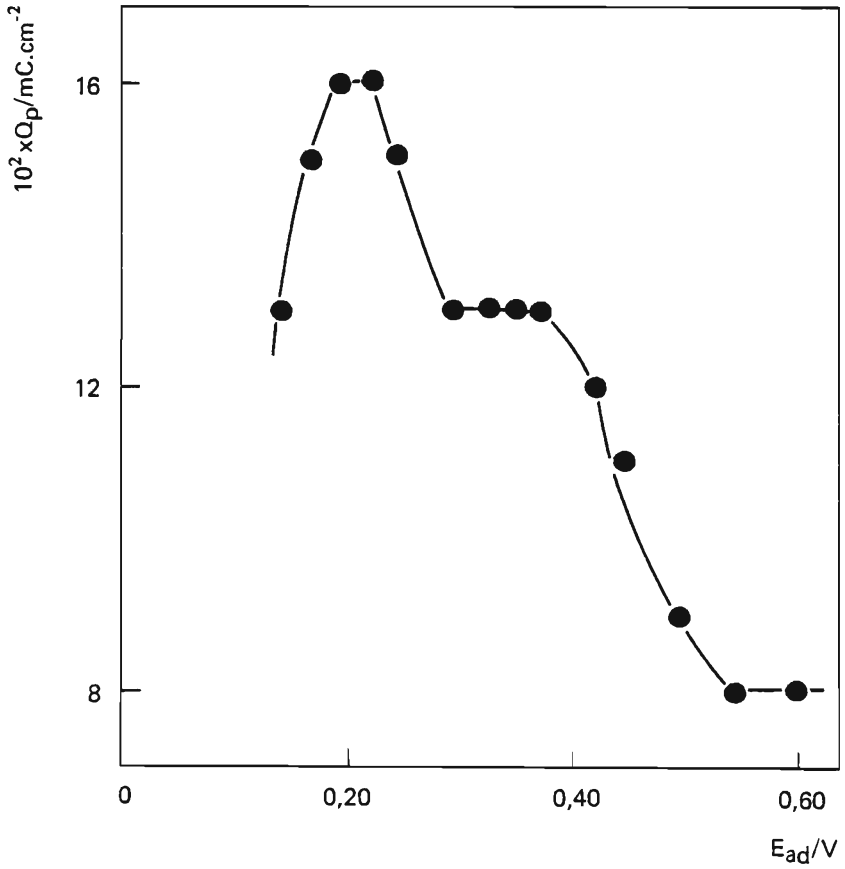


Figura 4.13 Variação de Q_p com E_{ad}. C_E= 0,1 M; t_{ad}= 5 min; v= 0,7 $V.s^{-1}$, t= 25°C.

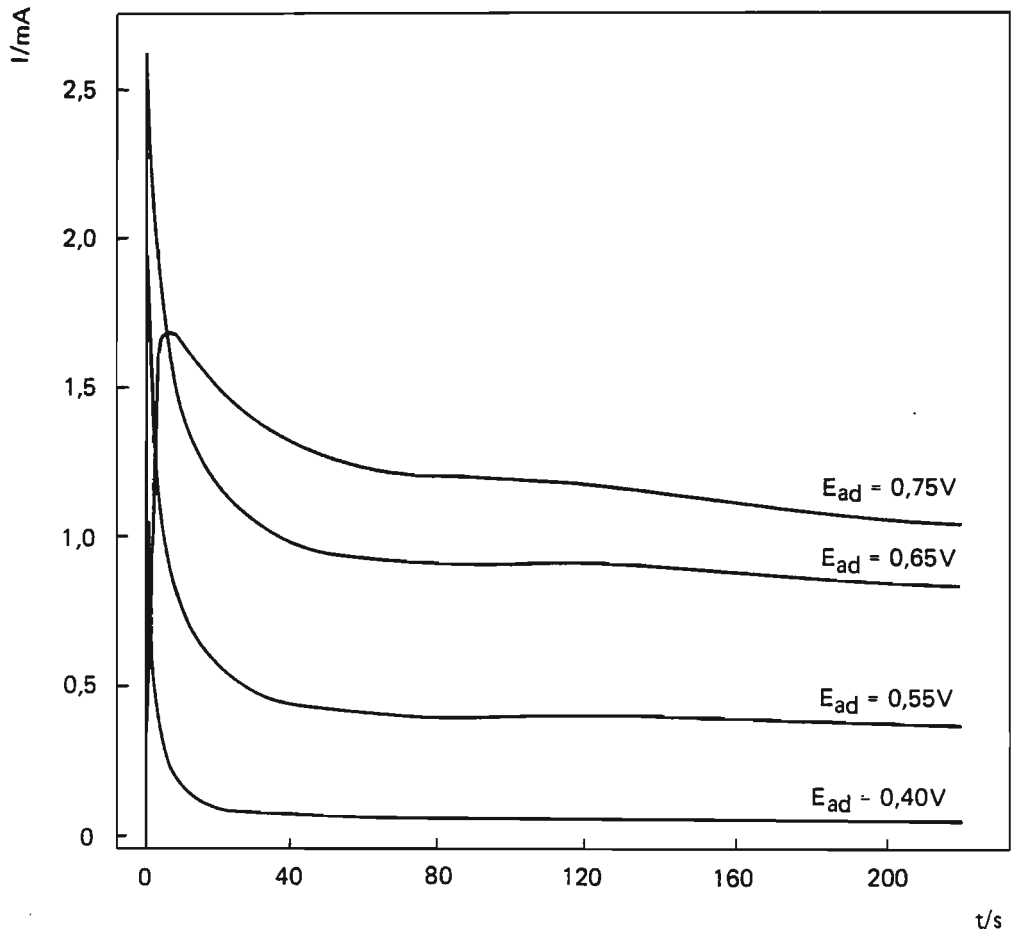


Figura 4.14 Transiente de corrente a diferentes E_{ad}.C_E = 0,1 M; t = 25°C. Área real do eletrodo = 22±3 cm^2.

Tabela 4.2. Variação de Q_p e E_p com E_{ad} a t_{ad} = 5 min; C_E = 0,1 M, T = 25°C.

E_{ad}/V	Q_p/mC.cm^{-2}	E_p/V	E_{ad}/V	E_p/V	Q_p/mC.cm^{-2}
0,14	0,13±0,03	0,91±0,01	0,34	0,97±0,01	0,13±0,03
0,17	0,15±0,04	0,92	0,37	0,99	0,13±0,03
0,19	0,16±0,04	0,91	0,39	0,98	0,11±0,03
0,22	0,16±0,04	0,93	0,42	0,99	0,12±0,03
0,24	0,15±0,04	0,95	0,44	0,98	0,11±0,03
0,29	0,13±0,03	0,95	0,49	0,98	0,09±0,02
0,32	0,13±0,03	0,99	0,54	0,99	0,08±0,02

A Figura 4. 15 apresenta o programa de perturbação utilizado com a finalidade de verificar se ocorre dessorção ou, eventualmente, hidrogenação do material adsorvido, e o voltamograma cíclico resultante em confronto com o voltamograma cíclico que corresponde a um ensaio usual. O programa de pertubação consiste em varrer os potenciais inicialmente no sentido decrescente na região do hidrogênio após adsorção em E_{ad} por um tempo t_{ad}. Como se pode perceber neste caso, há um deslocamento do potencial de pico para um valor mais positivo e a corrente na região do oxigênio é maior. Como a carga Q_p se mantém inalterada para os dois casos, conclue-se que aparentemente não ocorre dessorção ou hidrogenação do material adsorvido e que pode ter havido transformação de uma espécie adsorvida em outra, cuja oxidação ocorre a potenciais mais altos.

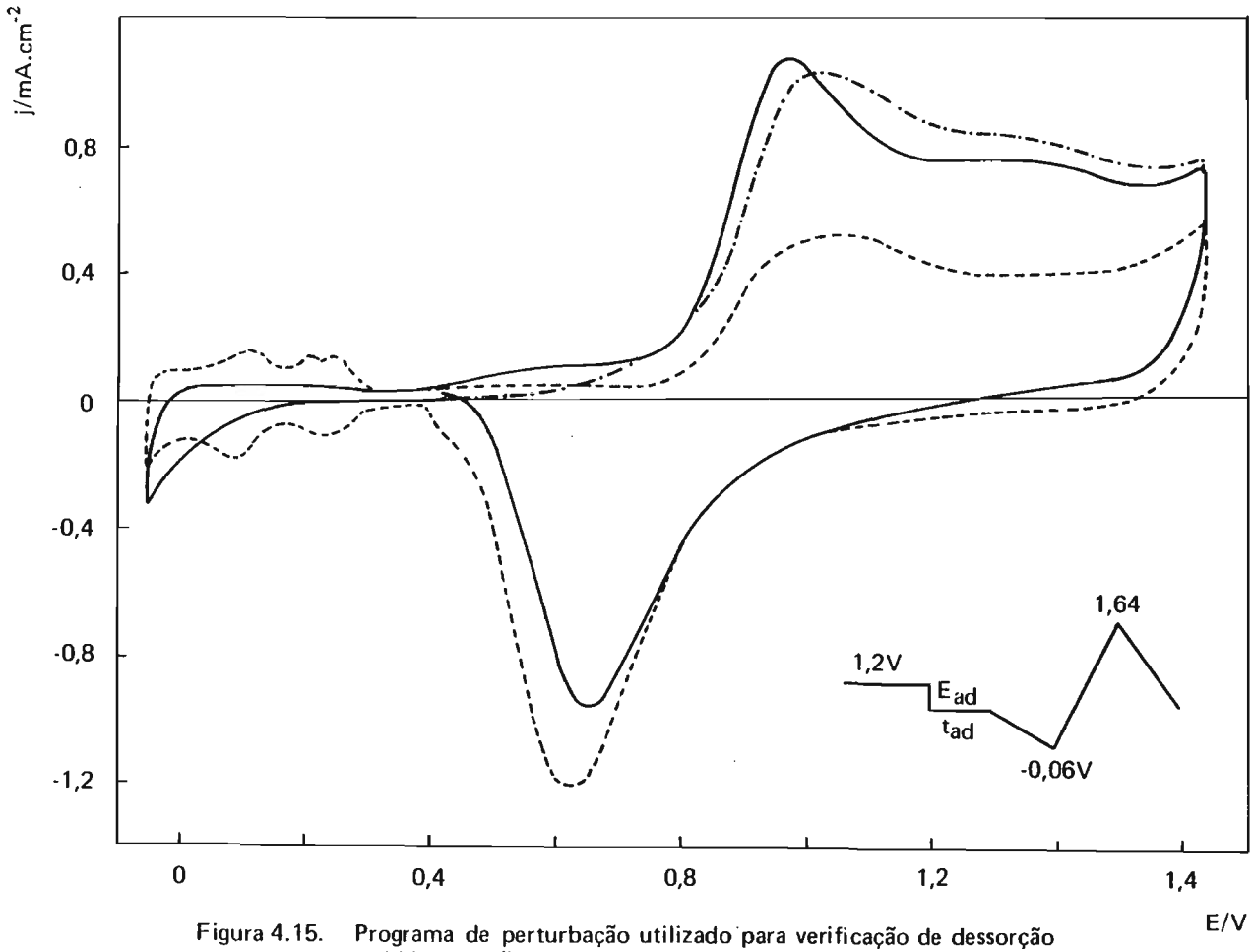


Figura 4.15. Programa de perturbação utilizado para verificação de dessorção e hidrogenação. Voltamograma cíclico resultante (—) para C_E = 0,1 M; v = 0,7 V.s^{-1} . E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min. (.-.-.-) voltamograma cíclico obtido pelo programa de pertubação usual; (- - - - -) branco; t = 25°C.

4.2.1.1. Concentração de Máxima Saturação do Eletrodo

Ensaios potenciodinâmicos realizados a **v** constante após adsorção a potencial constante, para diferentes concentrações de etanol (Figura 4. 16) mostram que há um deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos com quantidades crescentes de álcool em solução, indicando que um aumento do resíduo adsorvido requer uma maior sobretensão para sua eletro-oxidação. Pode-se notar ainda que, como era de se esperar, a readsorção se torna mais significativa à medida que se aumenta a concentração.

A tabela 4.3 mostra a variação de Q_p com a concentração, obtidos em condições de t_{ad} ótimo para cada concentração e readsorção desprezível.

Tabela 4.3: Variação de Q_p com C_E ; E_{ad} = 0,4 V, T = 25°C.

C_E /M	Q_p /mC.cm^{-2}	C_E /M	Q_p /mC.cm^{-2}
2,5 x 10^{-4}	0,09±0,03	0,04	0,11±0,03
5 x 10^{-4}	0,09±0,03	0,05	0,10±0,03
10^{-3}	0,10±0,03	0,06	0,13±0,03
2 x 10^{-3}	0,10±0,03	0,07	0,13±0,03
5 x 10^{-3}	0,11±0,03	0,1	0,13±0,03
10^{-2}	0,10±0,03	0,2	0,13±0,03
0,02	0,11±0,03		

Destes dados pode-se inferir que para concentrações de álcool superiores a 0,5 M, Q_p é praticamente constante,

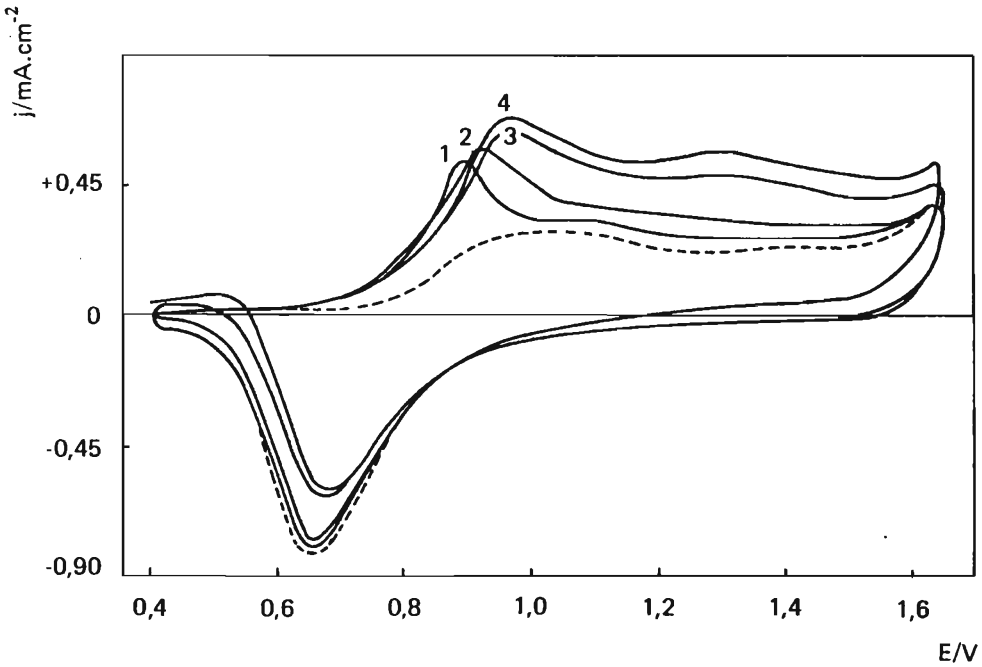


Figura 4.16. Voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações de álcool; $v = 0,4\ V.s^{-1}$; $E_{ad} = 0,4\ C$; $t_{ad} = 5$ min; $t = 25^{o}C$; curvas: (1) 10^{-3} M; (2) 10^{-2} M; (3) $6x10^{-2}$ M; (4) 10^{-1} M; (- - - -) branco.

mostrando que a cobertura da superfície pelo resíduo adsorvido alcança seu valor máximo, de saturação e, portanto, o valor de $Q_{p,sat}$ é (0,13±0,03) $mC.cm^{-2}$.

4.2.2. Voltamograma do Etanol a Baixa Concentração

Quando a concentração de etanol é relativamente baixa, da ordem de 10^{-2} M, o voltamograma cíclico apresenta uma série de características que não são observadas no caso do etanol estar presente numa concentração maior. A Figura 4.17(a) mostra o voltamograma cíclico obtido segundo o programa de perturbação usual para uma velocidade de varredura de 0,02 $V.s^{-1}$. Observa-se o surgimento de um pico de corrente anódico seguido por um ombro bem definido e nessa velocidade a readsorção é desprezível. Já a uma velocidade de varredura de 0,05 $V.s^{-1}$, surge primeiramente o ombro seguido do pico (Figura 4.17(b)). Nota-se ainda que, com o aumento de **v**, o ombro se torna cada vez mais imperceptível, dando lugar a um pico largo de corrente que se desloca para potenciais mais positivos (Figura 4.18) o que indica que na adsorção realmente há a formação de espécies que se interconvertem e/ou que se oxidam a potenciais relativamente próximos.

Como o voltamograma cíclico da segunda varredura sucessiva concorda relativamente bem com o obtido para a solução do eletrólito de suporte isenta de etanol, branco, todo o material adsorvido em E_{ad} foi oxidado durante a primeira varredura e a readsorção é desprezível. Os processos que ocorrem a altos potenciais, notadamente na região de crescimento da fase óxido, e que eventualmente envolvem transporte de massa, podem ser caracteri-

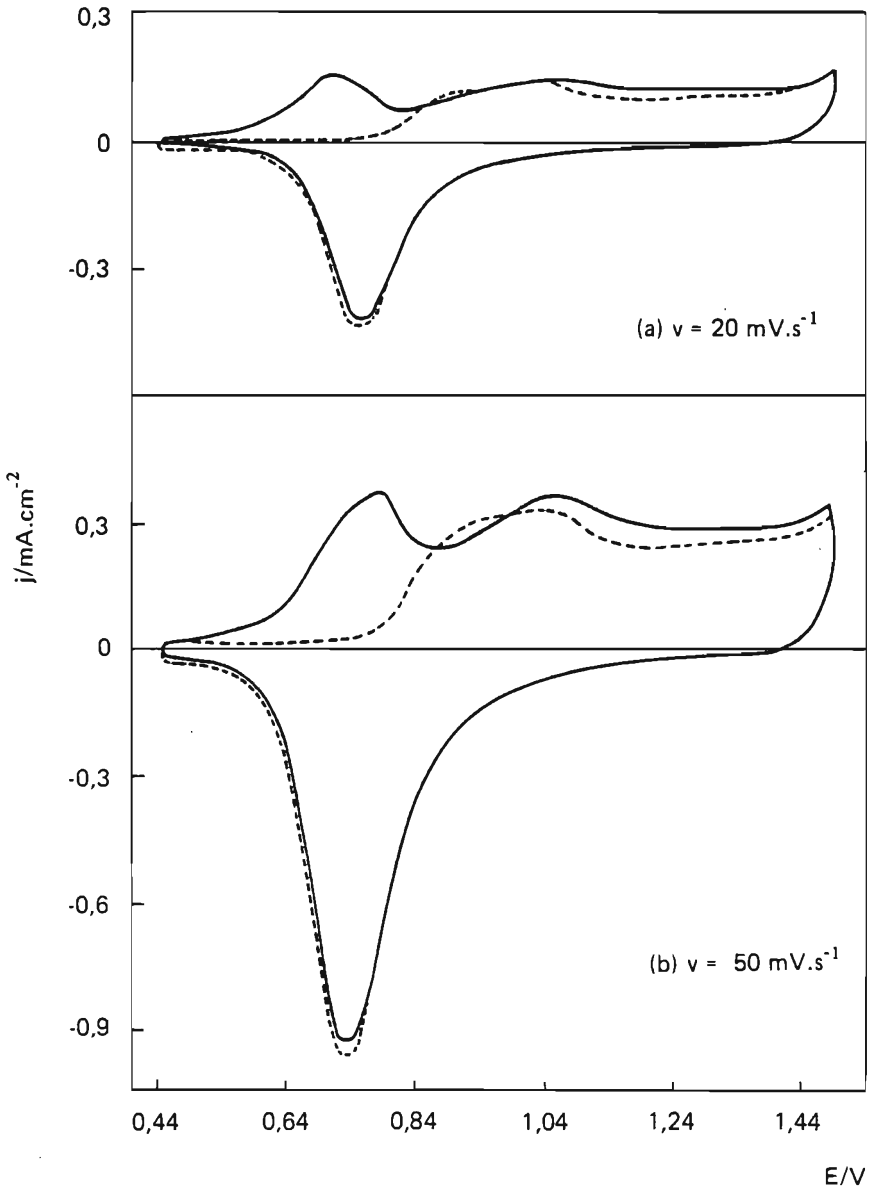


Figura 4.17. Voltamograma cíclico do etanol 10^{-2} M após adsorção a E_{ad} = 0,44 V; t_{ad} = 5 min; t = 25°C; (a) v = 20 $mV.s^{-1}$, (b) v = 50 $mV.s^{-1}$.

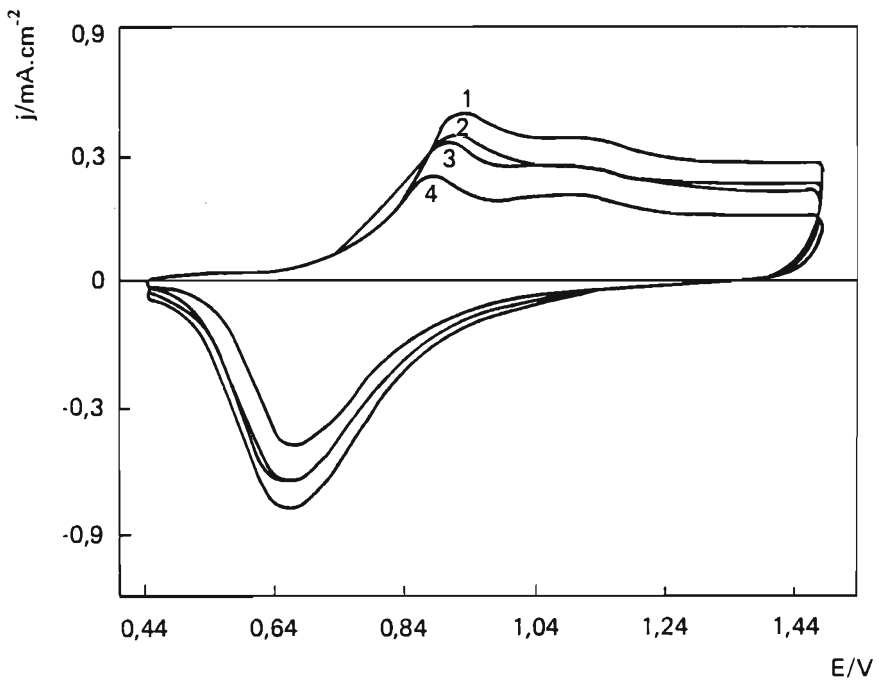


Figura 4.18. Voltamograma cíclico do etanol a diferentes velocidades de varredura; E_{ad} = 0,44 V; t_{ad} = 5 min; C_E = 10^{-2} M; t = 25°C. Curva 1: 0,6 $V.s^{-1}$; curva 2: 0,5 $V.s^{-1}$; curva 3: 0,4 $V.s^{-1}$; curva 4: 0,3 $V.s^{-1}$.

zados pela corrente que na segunda varredura, nesse intervalo de potenciais, é ligeiramente maior que a corrente do branco. Nessas condições, para uma estimativa da carga relativa à oxidação do resíduo adsorvido, pode-se afirmar que a carga anódica total da primeira varredura é resultante da contribuição de quatro processos, a saber: oxidação do resíduo previamente adsorvido, Q_E , carga da dupla camada elétrica, Q_{dce} , formação da camada de oxigênio adsorvido, Q^I_{ox} , e a carga relativa à reação sobre a camada de óxido, $Q_{reação}$ Portanto,

$$Q^I_a = Q_E + Q_{dce} + Q^I_{ox} + Q_{reação} \qquad (4.1)$$

Quando todo o material previamente adsorvido é oxidado durante a primeira varredura de potenciais, a carga total da segunda varredura é dada por

$$Q^{II}_a = Q_{dce} + Q^{II}_{ox} + Q_{reação} \qquad (4.2.)$$

Admitindo a hipótese da eletroformação do oxigênio adsorvido ser muito mais rápida que qualquer reação que envolva o óxido superficial e o composto orgânico, a carga de formação do óxido equivale à carga de redução do mesmo óxido. Normalmente se nota que a carga de redução do óxido na ausência do material adsorvido é maior que aquela quando há material adsorvido, $Q^{bco}_{ox} > Q^I_{ox}$. Isto se deve ao fato da existência de espécies adsorvidas que se oxidam a potenciais na região do óxido (ítem 4.2.3) e, portanto inibem a formação da monocamada de oxigênio adsorvido; assim, $(Q^{bco}_{ox} - Q^I_{ox})$

também está relacionada com a oxidação do resíduo adsorvido. Deste modo, da equação (4.1) e das considerações acima, Q_E é dado por

$$Q_E = Q_a^I - Q_{ox}^I - Q_{reação} + (Q_{ox}^{bco} - Q_{ox}^I) \qquad (4.3.)$$

já descontada a carga da dce. Supondo que $Q_{reação}$ é a mesma nas duas varreduras sucessivas e que $Q_{ox}^{II} = Q_{ox}^{bco}$, da equação (4.2) temos

$$Q_{reação} = Q_a^{II} - Q_{ox}^{bco} \qquad (4.4.)$$

já descontada a carga da dce. A equação (4.4) substituída na (4.3) fornece

$$Q_E = (Q_a^I - Q_a^{II}) + 2(Q_{ox}^{bco} - Q_{ox}^I) \qquad (4.5.)$$

A equação (4.5) foi utilizada, portanto, para a estimativa da carga relativa à oxidação dos intermediários adsorvidos.

A Figura 4.19 mostra a variação de Q_E em função da velocidade de varredura. Para $0{,}10\ V.s^{-1} \leqslant v \leqslant 0{,}30\ V.s^{-1}$, Q_E independe de **v**, mostrando que nesse intervalo não ocorre readsorção do álcool e a carga é devida somente à eletro-oxidação do material adsorvido. Analogamente ao caso de alta concentração, valores altos de Q_E a baixas velocidades de varredura, $v < 0{,}10\ V.s^{-1}$, podem ser explicados pela ocorrência de readsorção de álcool e outros processos. Para altas velocidades de varredura, $v > 0{,}30\ V.s^{-1}$, **v** é suficientemente elevado para impossibilitar que todo o material adsorvido se oxide durante a primeira varredura, de maneira que na segunda varredura ainda ocorre oxidação do resíduo, inibindo a formação da mo-

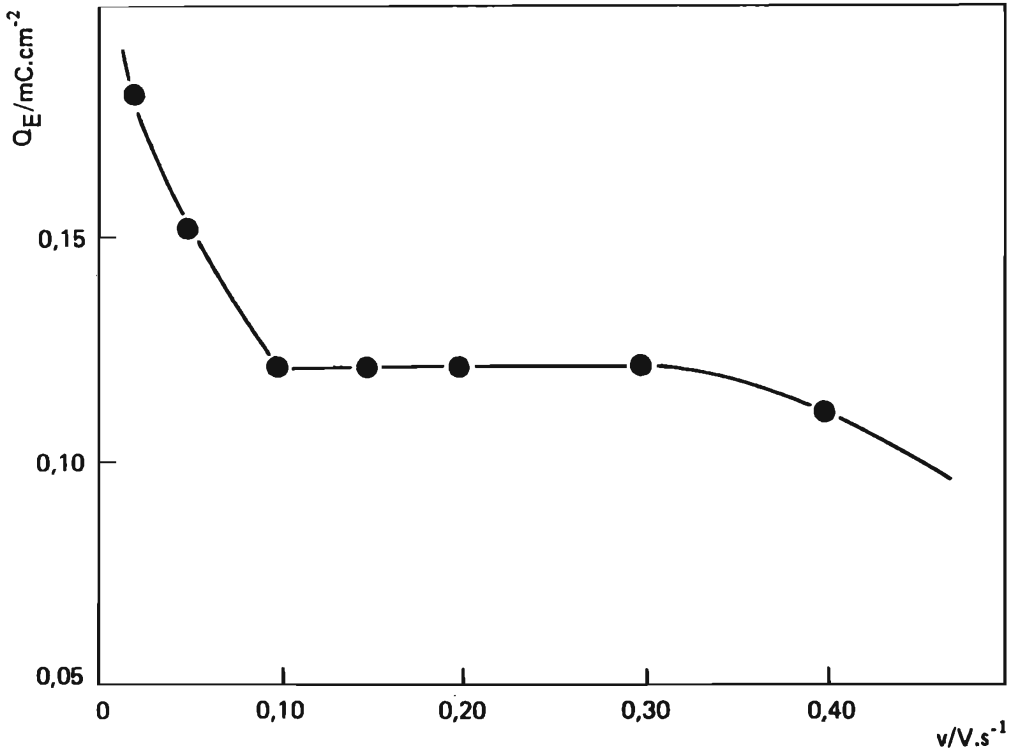


Figura 4.19 Variação de Q_E com v. $C_E = 10^{-2}$ M; E_{ad} = 0,34 V; t_{ad} = 5 min; t = 25° C.

nocamada de oxigênio adsorvido e, deste modo, o voltamograma cíclico da segunda varredura apresenta, na região do oxigênio, uma corrente menor que a do branco (Figura 4.20). Assim sendo, Q_E irá diminuir com o aumento de **v**.

A variação de Q_E com o potencial de adsorção (Figura 4.21) mostra que a adsorção de etanol a baixas concentrações apresenta um comportamento similar ao caso da alta concentração. O potencial de pico de corrente é deslocado para valores mais positivos quando E_{ad} é tornado mais positivo e o ombro se torna menos definido (Figura 4.22) ocorrendo um ligeiro crescimento da corrente na região de crescimento da fase óxido. Estes fatos conduzem à idéia de que durante a adsorção do álcool há a formação de pelo menos duas espécies cuja proporção relativa depende do potencial de adsorção.

Ensaios realizados para verificar se ocorre hidrogenação ou dessorção das espécies adsorvidas (Figura 4.23) mostram que a carga de oxidação, ou dessorção do hidrogênio adsorvido é maior quando o potencial do eletrodo contendo material adsorvido é mantido constante por um determinado tempo na região do hidrogênio. Isto indica que durante a imposição deste potencial ocorre a liberação de sítios para adsorção de mais hidrogênio. No caso deste programa de perturbação nota-se ainda que há uma diminuição do pico de corrente e um aumento do ombro, de modo que o voltamograma cíclico resultante apresenta um pico largo de corrente a um potencial deslocado para um valor ligeiramente menos positivo, reforçando a idéia da formação de pelo menos duas espécies que podem ser interconvertidos[136]. Apesar destas características, a carga de oxidação Q_E permanece inalterado, mostrando ainda que aparentemente

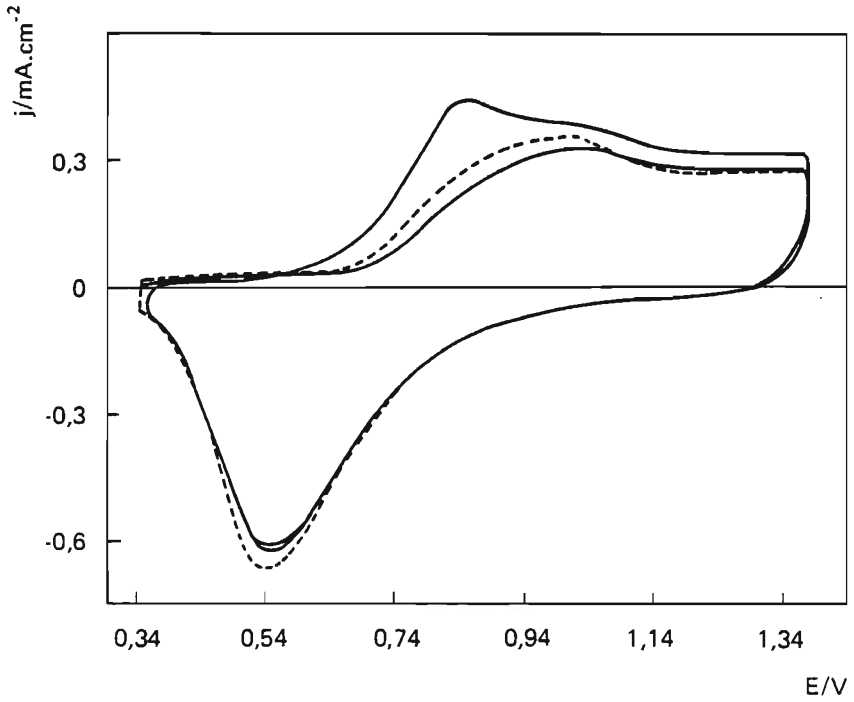


Figura 4.20 Perfil Potenciodinâmico j/E do etanol 10^{-3} após adsorção a E_{ad} = 0,34 V durante t_{ad} = 5 min; v = 0,7 $V.s^{-1}$. T = 25°C.

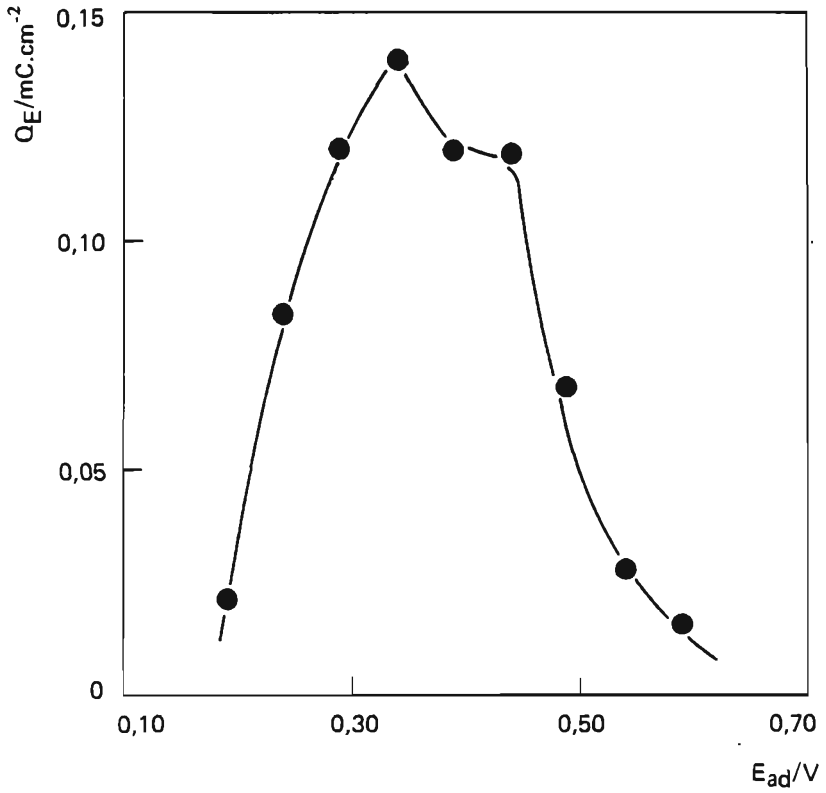


Figura 4.21. Variação de Q_E com E_{ad}; C_E= 10^{-3} M, t_{ad}= 4 min; v= 0,1 V.s^{-1}; t= 25°C.

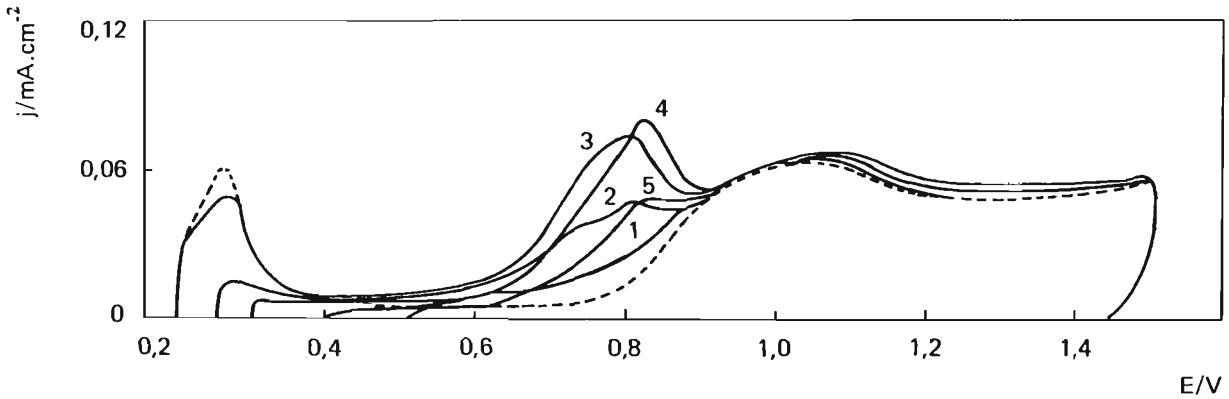


Figura 4.22. Voltamograma do etanol 10^{-3} M a diferentes E_{ad}; v = 0,1 $V.s^{-1}$; t_{ad} = 5 min; t = 25°C; curvas: (1) 0,20 V; (2): 0,20 V; (3) 0,30 V; (4) 0,40 V; (5) 0,50 V.

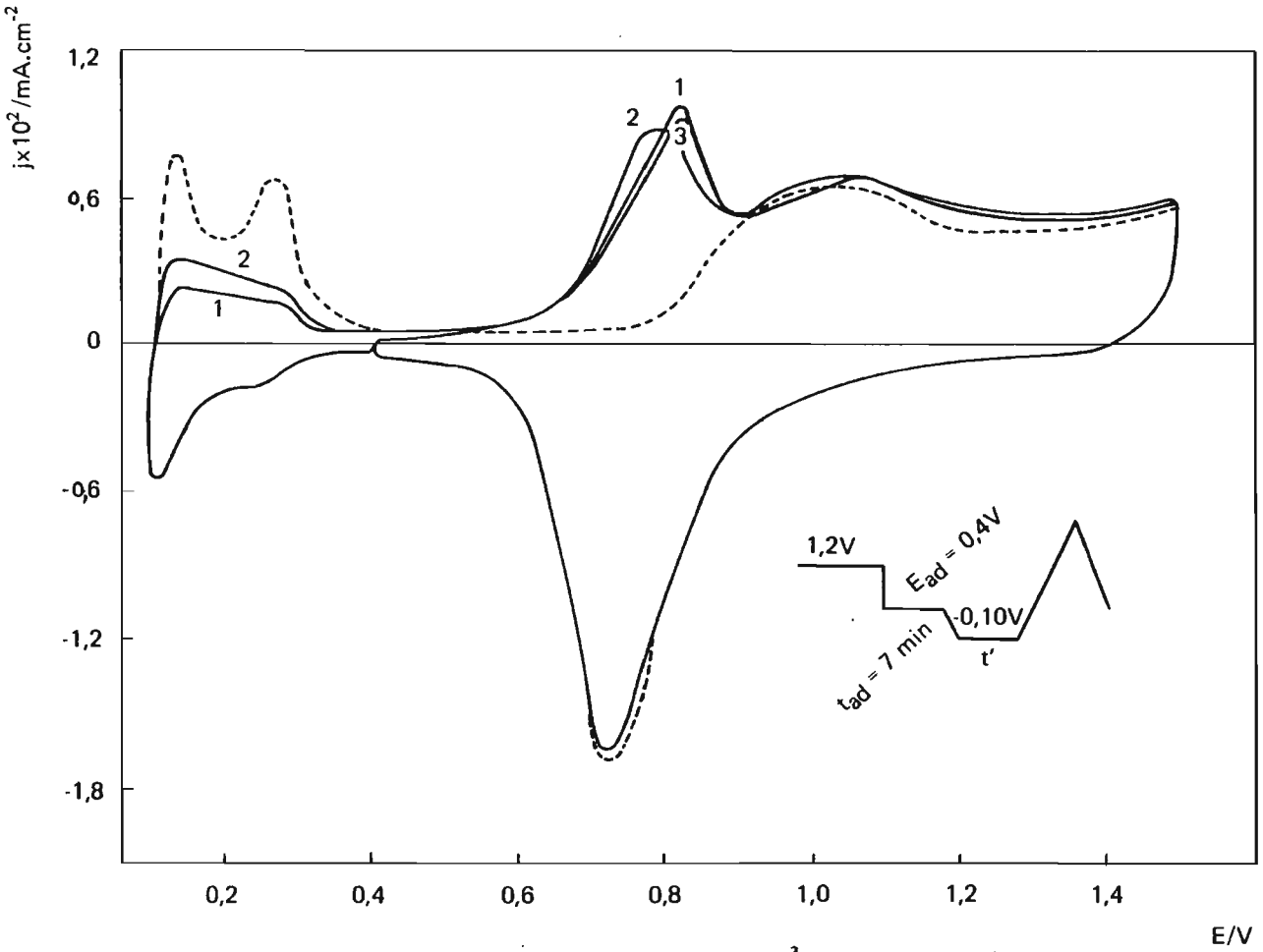


Figura 4.23. Voltamograma cíclico do etanol 10^{-3} M após adsorção em E_{ad} = 0,4 V por t_{ad} = 5 min e varredura inicial no sentido dos potenciais decrescentes conforme programa de pertubação esquematizado. Curva 1: t' = 0 min.; curva 2: t' = 2 min.; curva 3: voltamograma cíclico obtido segundo programa usual. A linha tracejada da correspondente ao branco; t = 25°C. v= 0,10 $V.s^{-1}$.

não houve dessorção do resíduo adsorvido. Portanto, pode-se inferir que durante a imposição do potencial pode ter ocorrido a hidrogenação de uma espécie adsorvida e que não se dessorve mas, libera sítios para a adsorção de hidrogênio. Assim, durante a adsorção do álcool há a formação de pelo menos duas espécies, caracterizados pelo ombro e pico de corrente durante a oxidação, e que pode haver a hidrogenação de uma destas espécies.

4.2.3. Voltamograma do Etanol empregando Lavagem do Eletrodo

Ensaios envolvendo lavagem do eletrodo com a solução de eletrólito de suporte isento de oxigenio e de álcool dissolvido após a adsorção, são particularmente úteis porque durante o ensaio potenciodinâmico não há a intervenção de outros processos que envolvam o etanol da solução tais como a readsorção. Desse modo, o voltamograma cíclico da primeira varredura que se obtém fica relacionado com a oxidação do material previamente adsorvido e os voltamogramas cíclicos subseqüentes reproduzem o correspondente do branco.

Um ensaio típico (Figura 4.24) mostra que a oxidação potenciodinâmica do material adsorvido se processa numa ampla região de potenciais, iniciando-se na região da dce e se estende até a região de despreendimento de oxigênio, como verificado anteriormente por Podlovchenko[32], o que pode ser uma das causas da diminuição da carga de eletroredução do oxigênio adsorvido.

Pelo que foi exposto na dedução da equação (4.5), a carga Q_E é dada pela equação (4.3) sem o termo que envolve a carga relacionada com a eventual reação sobre o óxido, i.é.,

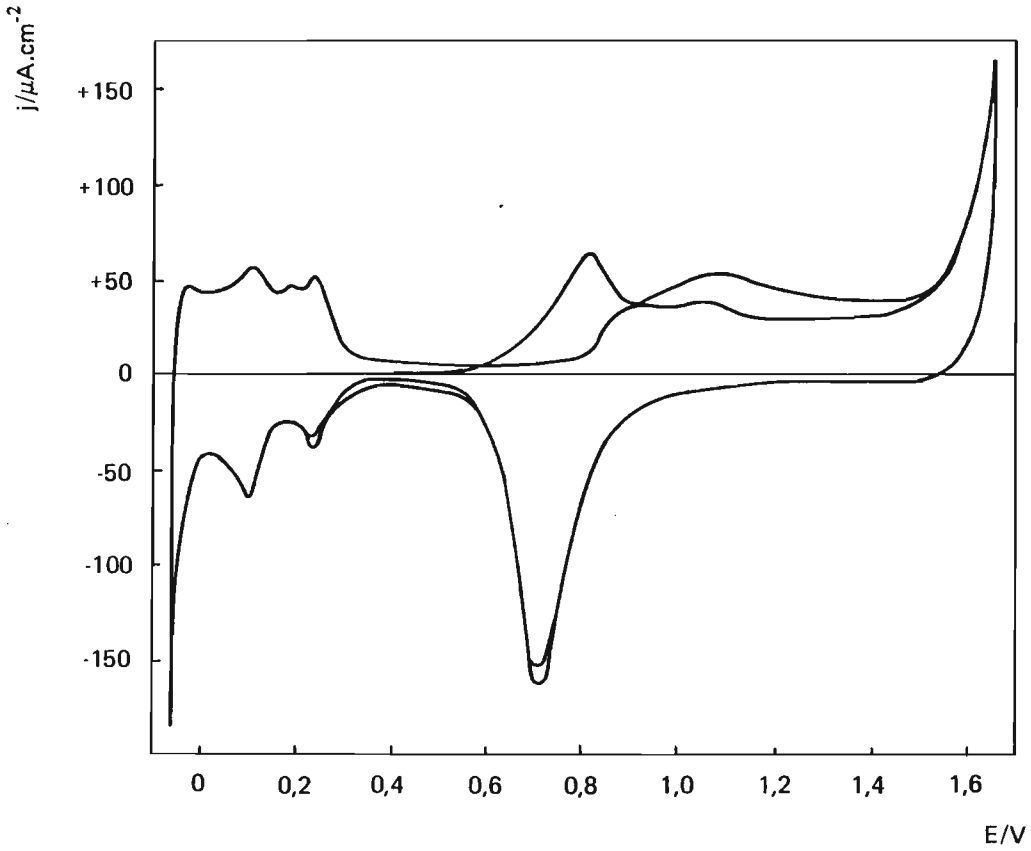


Figura 4.24 Voltamograma cíclico do resíduo etanólico obtido após adsorção a E_{ad} = 0,4 V com t_{ad} = 5 min, seguida de lavagem com eletrólito de suporte desaerado. A segunda varredura reproduz a curva do branco v = 0,05 $V.s^{-1}$ t = 25°C.

$$Q_E = (Q_a^I - Q_{ox}^I) + (Q_{ox}^{bco} - Q_{ox}^I) \qquad (4.6)$$

já descontada a carga da dce.

Quando se efetuam ensaios variando a velocidade de varredura e empregando soluções iniciais com as mesmas concentrações de álcool (Figura 4.25), o voltamograma de oxidação do resíduo adsorvido após a lavagem apresenta o mesmo comportamento que é observado no caso de a oxidação ser realizada em presença de etanol em solução com baixa concentração, i.é., a baixas velocidades de varredura aparece um ombro seguido de um pico de corrente e, ao se aumentar a velocidade de varredura a situação se inverte até o ombro se tornar imperceptível. A Tabela 4.4. mostra que a carga Q_E aumenta quando se aumenta a concentração inicial de álcool e, permanece constante com a variação de **v**, indicando que, tendo sido a lavagem bem feita e, portanto não havendo readsorção de etanol que porventura tenha ficado na solução, a quantidade de material que permanece adsorvido após a lavagem não alcança um valor estacionário. Por outro lado, ensaios usuais, varredura inicial no sentido dos potenciais crescentes, e ensaios para verificação de ocorrência de hidrogenação ou dessorção, para diferentes concentrações de álcool, Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente, mostram que a oxidação das espécies adsorvidas na ausência e presença de etanol em solução a baixa concentração apresentam o mesmo comportamento. Porém, os ensaios envolvendo lavagem do eletrodo revelam que com o aumento da concentração inicial de álcool, tanto a carga relativa à oxidação das espécies adsorvidas após a varredura no sentido dos potenciais decrescentes, Q_E', como a carga relativa ao bloqueio de sítios pelo resíduo adsorvido, Q_{bloc} , aumentam e alcançam um valor

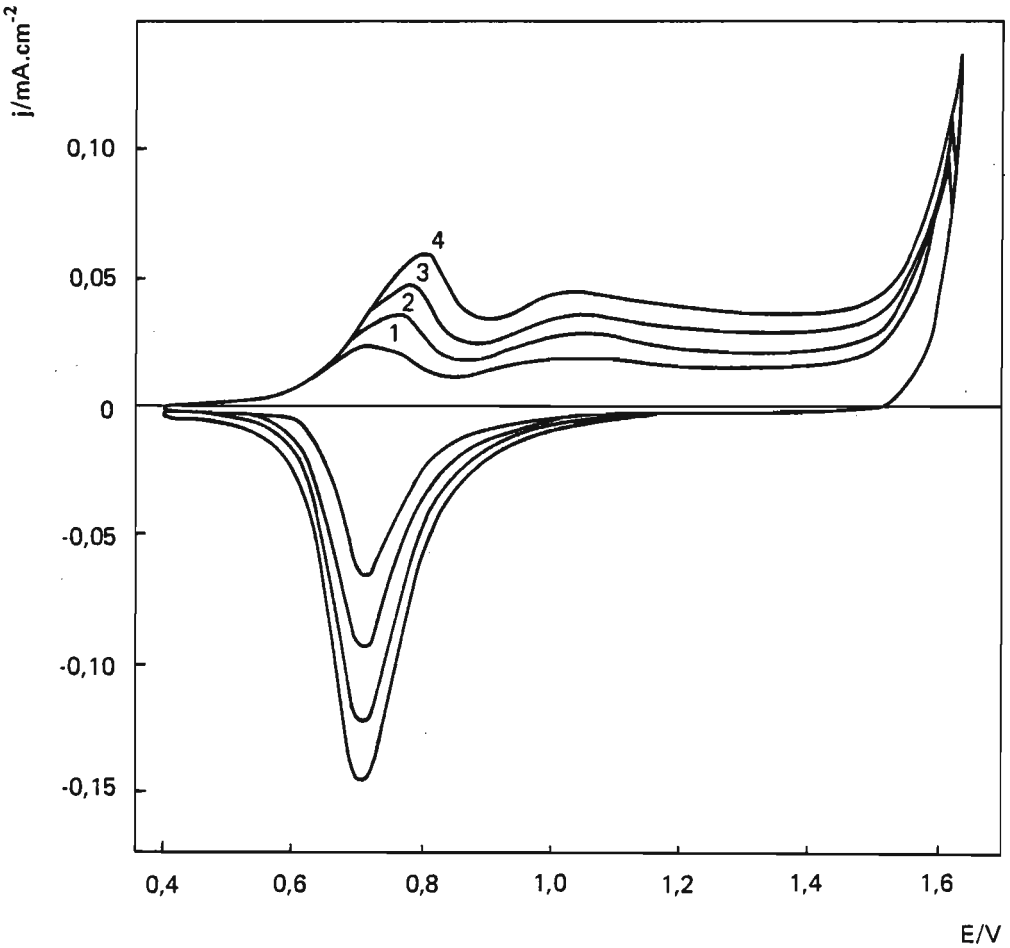


Figura 4.25. Voltamograma cíclicos a diferentes velocidades de varredura após adsorção e lavagem do eletrodo. E_{ad} = 0,4 V; t = 5 min; concentração inicial de álcool = 10^{-2} M; t = 25°C. Curva 1: 0,02 $V.s^{-1}$; curva 2: 0,03 $V.s^{-1}$; curva 3: 0,04 $V.s^{-1}$, curva 4: 0,05 $V.s^{-1}$.

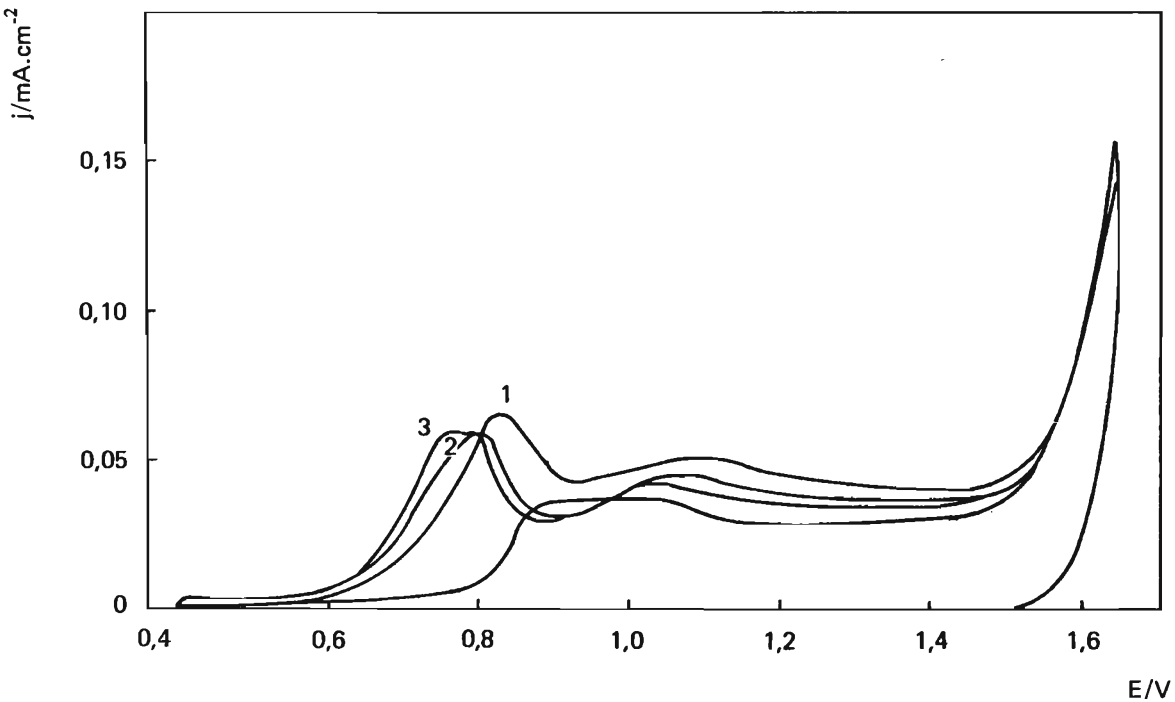


Figura 4.26. Voltamograma correspondente à oxidação do resíduo etanólico, com adsorção a partir de diferentes concentrações iniciais de álcool e lavagem do eletrodo. E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; v = 0,05 $V.s^{-1}$; t = 25°C. Curva 1: 0,5 M; curva 2: 10^{-2} M; curva 3: $2x10^{-3}$ M.

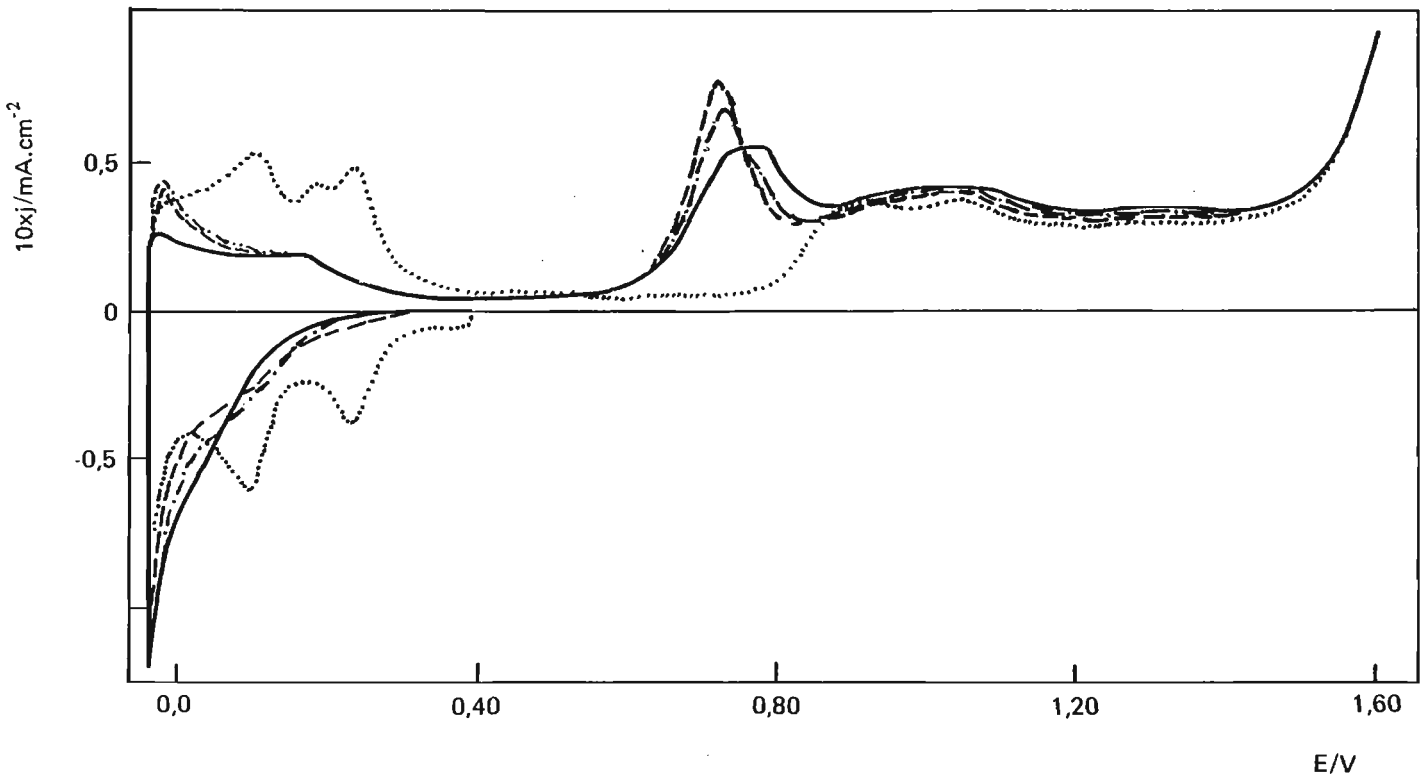


Figura 4.27 Voltamograma correspondente à oxidação do resíduo etanólico com adsorção a partir de diferentes concentrações iniciais de álcool e lavagem do eletrodo. Varredura inicial no sentido dos potenciais negativos. E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; v = 0,05 $V.s^{-1}$; t = 25°C. (- - -) $2x10^{-3}$ M; (.-.-.-) 10^{-2} M; (—) $5x10^{-1}$ M.

estacionário, isto vem ilustrado na Tabela 4.5.

Tanto a Tabela 4,5 como a Figura 4.28 mostram que para baixas concentrações de etanol, Q_E e Q'_E são iguais, e quando se aumenta a concentração inicial a diferença entre essas cargas se acentua. Com estes resultados conclui-se que durante a adsorção do etanol há a formação de uma ou mais espécies que podem se hidrogenar ou dessorver quando o potencial é varrido para uma região do domínio do hidrogênio, como já verificado por outros autores[32, 52]; para baixas concentrações, a quantidade de material adsorvida é tão baixa que, nas condições experimentais, a diferença entre as cargas não é perceptível. Pode ocorrer que durante a adsorção há a formação de um equilíbrio envolvendo espécies fracamente adsorvidas que seriam os responsáveis pela não observação de dessorção ou hidrogenação nos ensaios potenciodinâmicos na presença do álcool em solução. Adsorção a partir de soluções de etanol em baixa concentração formaria o equilíbrio que não é perceptível, de modo que os ensaios de lavagem do eletrodo não os detectariam e, portanto $Q_E = Q'_E$.

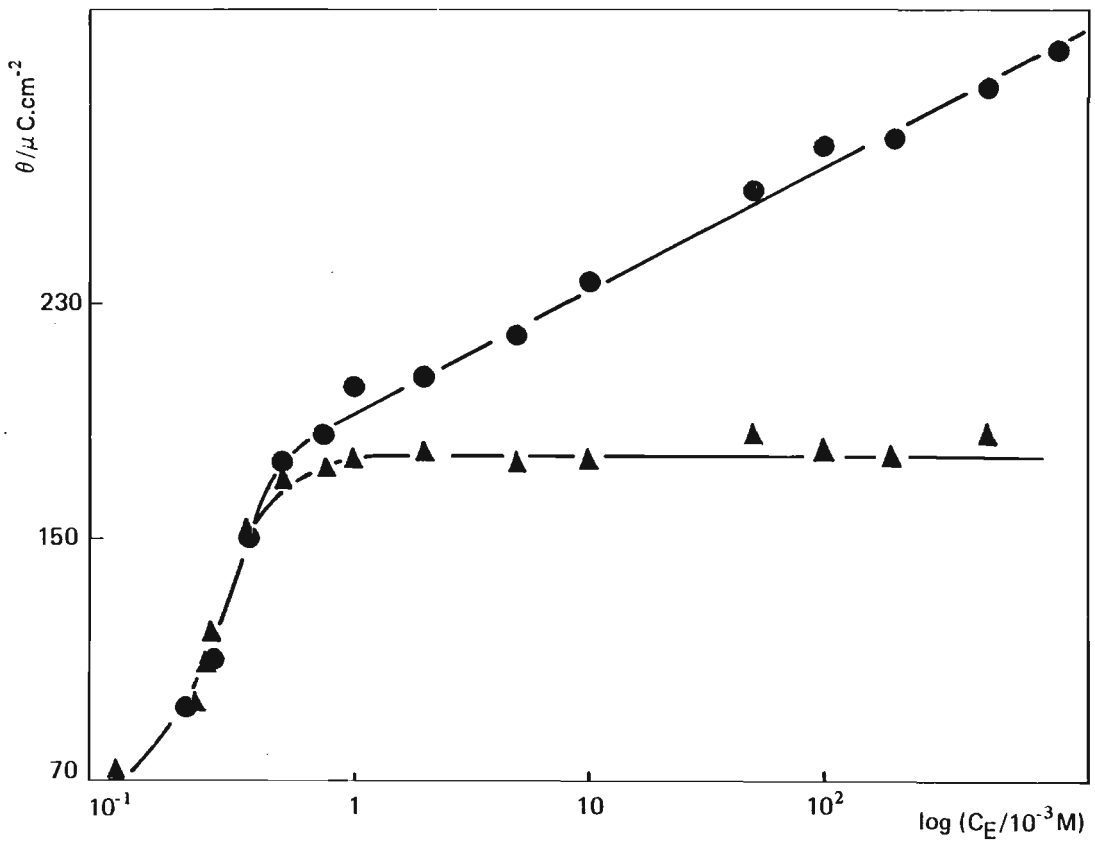


Figura 4.28 Carga de oxidação do resíduo etanólico após adsorção e lavagem do eletrodo em função do logarítmo da concentração inicial de etanol; (●) varredura inicial no sentido positivo; (▲) varredura inicial no sentido dos potenciais negativos.

Tabela 4.4. Variação da carga de oxidação das espécies adsorvidas com a velocidade de varredura para diferentes concentrações iniciais de álcool. T = 25°C.

	Q_E /mC.cm^{-2}				
v/V.s^{-1} \ C_E /M	2×10^{-3}	10^{-2}	4×10^{-2}	10^{-2}	1
0,020	0,24±0,01	0,26±0,01	–	–	–
0,030	0,23±0,01	0,26±0,01	–	–	–
0,040	0,23±0,01	0,27±0,01	–	–	–
0,050	0,22±0,01	0,28±0,01	–	0,32±0,01	–
0,075	0,23±0,01	0,26±0,04	–	–	–
0,100	0,20±0,01	0,25±0,04	0,27±0,05	–	0,34±0,05
0,200	0,23±0,03	0,25±0,04	0,26±0,04	–	–
0,300	–	–	0,28±0,04	0,31±0,04	0,33±0,05
0,400	0,22±0,03	0,25±0,04	0,28±0,04	0,29±0,04	0,33±0,05
0,500	–	–	0,27±0,04	0,30±0,04	0,32±0,05
0,600	–	–	0,26±0,04	–	0,34±0,05
0,700	–	–	–	–	0,31±0,05
0,750	–	–	–	0,30±0,04	–
0,800	–	–	–	–	0,32±0,05

Tabela 4.5. Variação de Q_E, Q'_E e Q_{bloc} com a concentração inicial de etanol. v = 0,050 $V.s^{-1}$; T = 25°C.

C_E (mM)	Q_E	Q'_E ($mC.cm^{-2}$)	Q_{bloc}
0,1	0,072±0,005	0,070±0,005	0,38±0,02
0,2	0,094±0,005	0,094±0,005	0,29±0,02
0,25	0,110±0,005	0,119±0,005	0,39±0,02
0,35	0,151±0,007	0,154±0,007	0,52±0,01
0,5	0,177±0,007	0,171±0,007	0,56±0,01
0,75	0,186±0,007	0,173±0,007	0,57±0,01
1	0,202±0,009	0,177±0,008	0,59±0,01
2	0,206±0,009	0,180±0,008	0,57±0,01
5	0,221±0,010	0,176±0,008	0,54±0,01
10	0,239±0,010	0,177±0,008	0,54±0,01
50	0,269±0,010	0,185±0,008	0,52±0,01
100	0,284±0,013	0,180±0,008	0,54±0,01
200	0,287±0,013	0,178±0,008	0,53±0,01
500	0,304±0,013	0,185±,0008	0,53±0,01

4.3. Isotermas de Adsorção

4.3.1. Isoterma de Adsorção Baseada na Oxidação das Espécies Adsorvidas

Um dos métodos geralmente empregados na determinação de isotermas de adsorção em eletrodos sólidos está rela-

cionado com a obtenção da carga elétrica necessária para oxidar as espécies previamente adsorvidas em condições tais que não ocorram readsorção ou reações envolvendo espécies presentes em solução[140] ; numa oxidação potenciodinâmica, essas condições podem ser conseguidas empregando altas velocidades de varredura[40] , ou lavagem do eletrodo após a adsorção.

Nesse método, o grau de cobertura, θ, é dada pela relação entre a carga de oxidação e o respectivo valor máximo $Q_{E,sat}$:

$$\theta = \frac{Q_E}{Q_{E,sat}} \qquad (4.7)$$

Na construção da isoterma a partir dos ensaios com o etanol em solução, θ foi calculado a partir da relação entre Q_p e $Q_{p,sat}$, já que não foi possível determinar Q_E nas condições experimentais empregadas, como discutido no ítem (4.2.1).

A Figura 4.29 mostra que θ_E varia linearmente com o logaritmo de C_E para $0,7 \leqslant \theta_E \leqslant 1,0$, indicando que, nessas condições, a adsorção é razoavelmente representada por uma isoterma logaritmica de Temkin (eq. 2.13). O valor do fator de heterogeneidade, f_c, estimativo é 16.

A literatura não apresenta isoterma de adsorção do etanol construída a partir da carga de adsorção. Breiter e Gilman[40] obtiveram uma isoterma de Temkin com f_c em torno de 13,1 para a adsorção do metanol a circuito aberto; isotermas construídas a partir da carga de bloqueio para várias substâncias orgânicas, inclusive o etanol, apresentam um fator de heterogeneidade[41] f_c = 13,8.

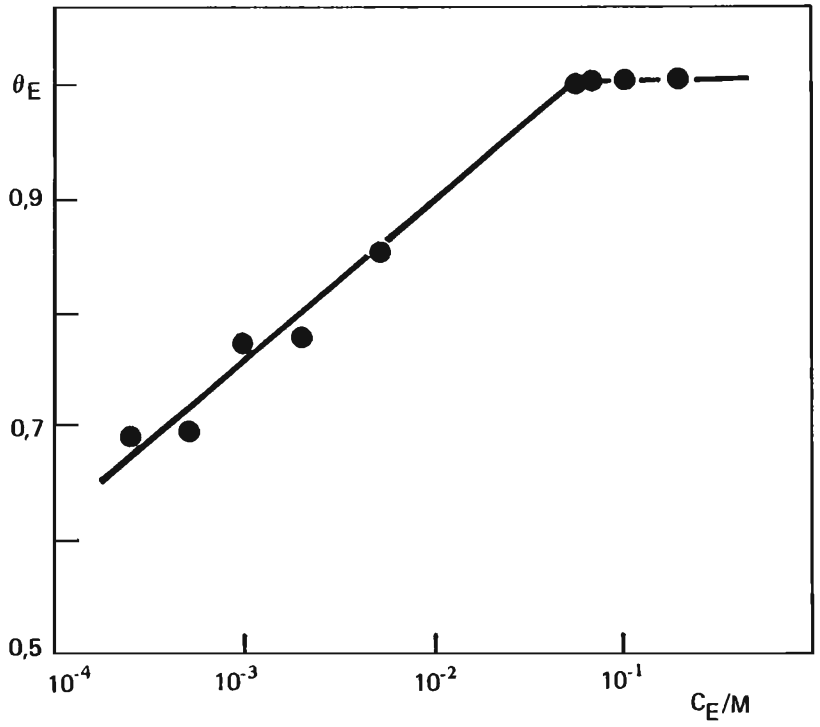


Figura 4.29 Isoterma de adsorção a 25°C.. θ_E definido conforme a equação $\theta_E = q_p/q_{p,sat}$.

A Figura 4.30 mostra a isoterma de adsorção das espécies fortemente adsorvidas, i.é., aquela que se obtém a partir da carga de oxidação das espécies que permanecem adsorvidas após a lavagem do eletrodo e varredura inicial no sentido dos potenciais negativos. Os dados se ajustam a uma isoterma logarítmica de Temkin para $0,52 \leqslant \theta'_E \leqslant 0,95$. Nessas condições, o valor estimado do fator de heterogeneidade é 2,11, valor muito menor do encontrado quando o eletrodo não passa pelo processo da lavagem. Porém, um f_c próximo a este valor foi também obtido a partir das isotermas construídas com base na carga de bloqueio.

4.3.2. Isoterma de Adsorção Baseada no Bloqueio dos Sítios do Adsorvente

O outro método comumente empregado para a obtenção de isotermas de adsorção de compostos orgânicos sobre eletrodos sólidos está relacionado com a determinação da carga relativa ao bloqueio dos sítios para adsorção de hidrogênio pelas espécies orgânicas. A carga de bloqueio é dada pela diferença entre a carga necessária à formação de uma monocamada de hidrogênio, ${}_sQ_H$, e a carga para adsorver hidrogênio nos sítios remanescentes disponíveis na presença de material adsorvido,

$$Q_{bloc} = {}_sQ_H - Q_H \qquad (4.8)$$

Dessa forma, o grau de cobertura é definido segundo Bagotskii e Vasil'ev, como a relação entre a carga de bloqueio e a carga de formação da monocamada de hidrogênio[43]

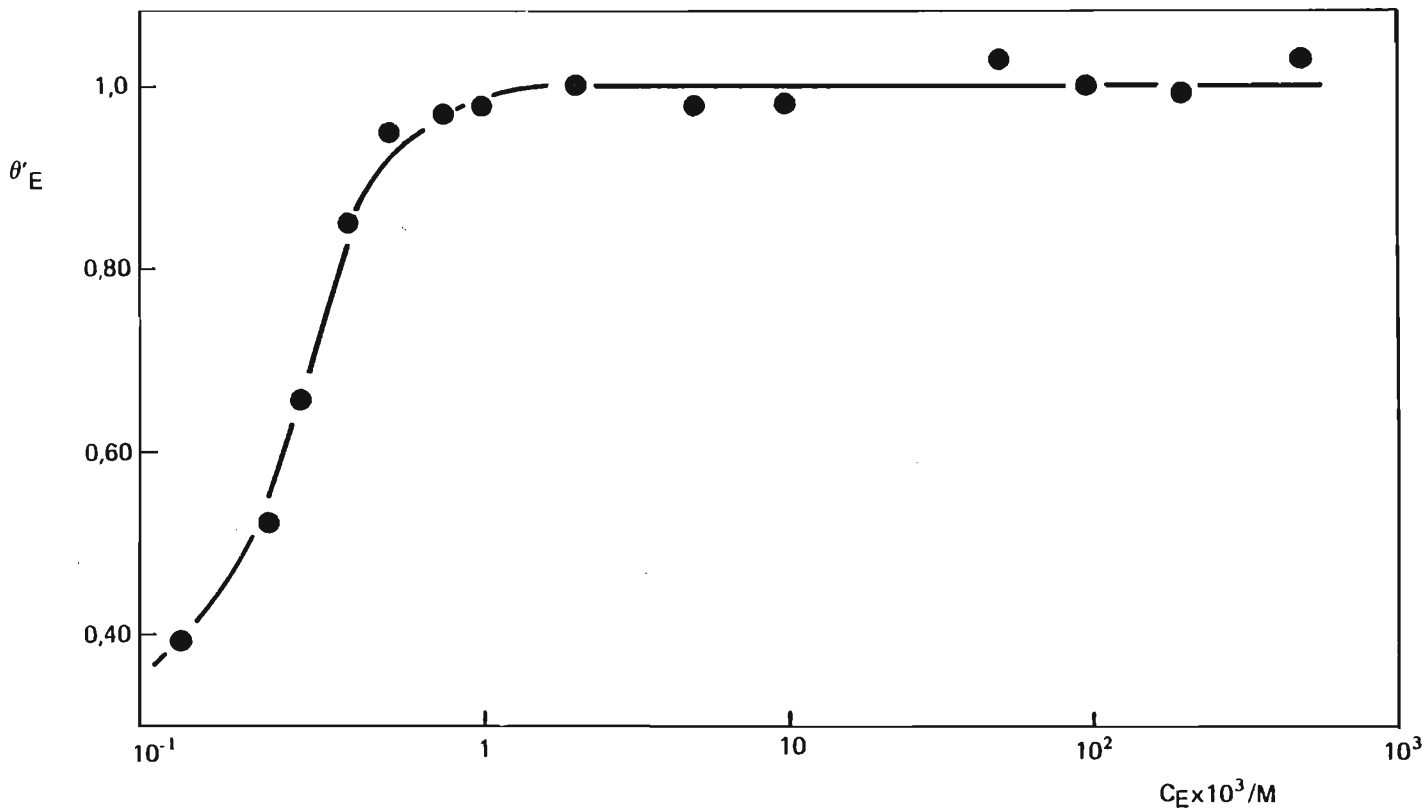


Figura 4.30 θ'_E em função de -log C_E. θ relaciona-se com a carga de oxidação Q'_E obtido nos ensaios de lavagem. t = 25°C.

$$\theta_b = \frac{Q_{bloc}}{{}_sQ_H} \qquad (4.9)$$

A obtenção de isotermas baseadas na determinação de Q_{bloc} é usualmente chamado na literatura de método do pulso catódico e pode ser aplicado quando as seguintes condições são satisfeitas[141] :

a) Durante o pulso não há dessorção ou readsorção do adsorvato.

b) A substância orgânica não é reduzida durante a varredura de potenciais.

c) Hidrogênio não se difunde no metal em quantidades apreciáveis.

d) Durante a varredura de potenciais há a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido quando a solução é isenta de material orgânico.

e) O decréscimo da quantidade de hidrogênio adsorvido é devido somente à ocupação dos sítios pela substância orgânica adsorvida e não por um decréscimo na sua energia de ligação com a superfície na presença do orgânico.

A Tabela 4,6 mostra a variação de Q_{bloc} e ${}_sQ_H$ para diferentes velocidades de varredura. Verifica-se que dentro do erro experimental as duas cargas se mantêm inalteradas e possivelmente a diminuição dessas cargas para $v > 0{,}20\ V.s^{-1}$ é devido a distorções no voltamograma e, portanto, há incerteza na fixação do potencial relativo ao início do despreendimento de hidrogênio, determinado conforme método proposto por Gilman[127].

Tabela 4.6. Carga de bloqueio para adsorção de hidrogênio para uma solução 10^{-2} M de etanol e carga relativa à formação de monocamada de hidrogênio em função da velocidade de varredura; T = 25°C.

$v/V.s^{-1}$	$Q_{bloc}/mC.cm^{-2}$	$_sQ_H/mC.cm^{-2}$
0,05	–	0,22±0,06
0,10	0,16±0,04	0,22±0,06
0,20	0,17±0,04	0,22±0,06
0,30	0,15±0,04	–
0,40	0,12±0,03	0,19±0,05

Os ensaios envolvendo lavagem do eletrodo mostram que durante o pulso catódico ocorre dessorção do material adsorvido, enquanto que os ensaios envolvendo o etanol em solução não evidenciaram tal fenômeno. Estes fatos podem reforçar a idéia da formação de espécies fracamente adsorvidas cuja adsorção não ocorre dissociativamente e que durante o pulso catódico a dessorção de determinadas espécies é contrabalançada pela adsorção das espécies fracamente adsorvidas de modo que quando os ensaios são realizados com o etanol em solução não se nota variações na carga relativa à oxidação das espécies adsorvidas. Assim, pode-se considerar que as condições (a) e (b) são razoavelmente satisfeitas.

Como o eletrodo de trabalho é a platina e tendo em vista os resultados da Tabela 4.6, as condições (c) e (d) estão plenamente satisfeitas, dentro do intervalo de velocidades de varredura considerado.

Na Figura 4.31 se encontram os voltamogramas obtidos para diferentes concentrações de álcool. A quantidade de hidrogênio diminui com o aumento de concentração, permanencendo constante para concentrações superiores a $2x10^{-3}$ M. Observa-se que para um mesmo tempo de adsorção, o valor da máxima carga de bloqueio é igual a (0,16±0,04) $mC.cm^{-2}$.

As isotermas obtidas a partir dos ensaios envolvendo lavagem do eletrodo e etanol em solução, Figura 4.32, mostram que a adsorção obedece a uma isoterma logarítmica de Temkin para um grau de cobertura entre 0,30 e 0,50 no primeiro caso e, 0,20 e 0,65, no segundo. As duas retas são praticamente paralelas e o fator de heterogeneidade médio encontrado foi de f_c = 2,85, bem menor do que o de 13,8 encontrado na literatura[41].

4.3.8. Isoterma Cinética e Velocidade de Adsorção

A isoterma cinética foi determinada a partir da curva I/t resultante da desidrogenação do álcool durante a adsorção a um determinado potencial, E_{ad} (ver ítem 4.1.1). A integração da curva permite determinar a carga de desidrogenação, Q_D, e definir o correspondente grau de cobertura, como sendo a relação entre Q_D e $Q_{D,\,máx}$.

$$\theta_D = \frac{Q_D}{Q_{D,\,máx}} \qquad (4.10)$$

A corrente não estacionária pode ser resultante do processo de adsorção dissociativa da molécula com a conseqüente desidrogenação e uma pequena contribuição devida à oxidação do material adsorvido; a corrente de desidrogenação é obtida subtraindo-se a corrente de oxidação da corrente anódica total.

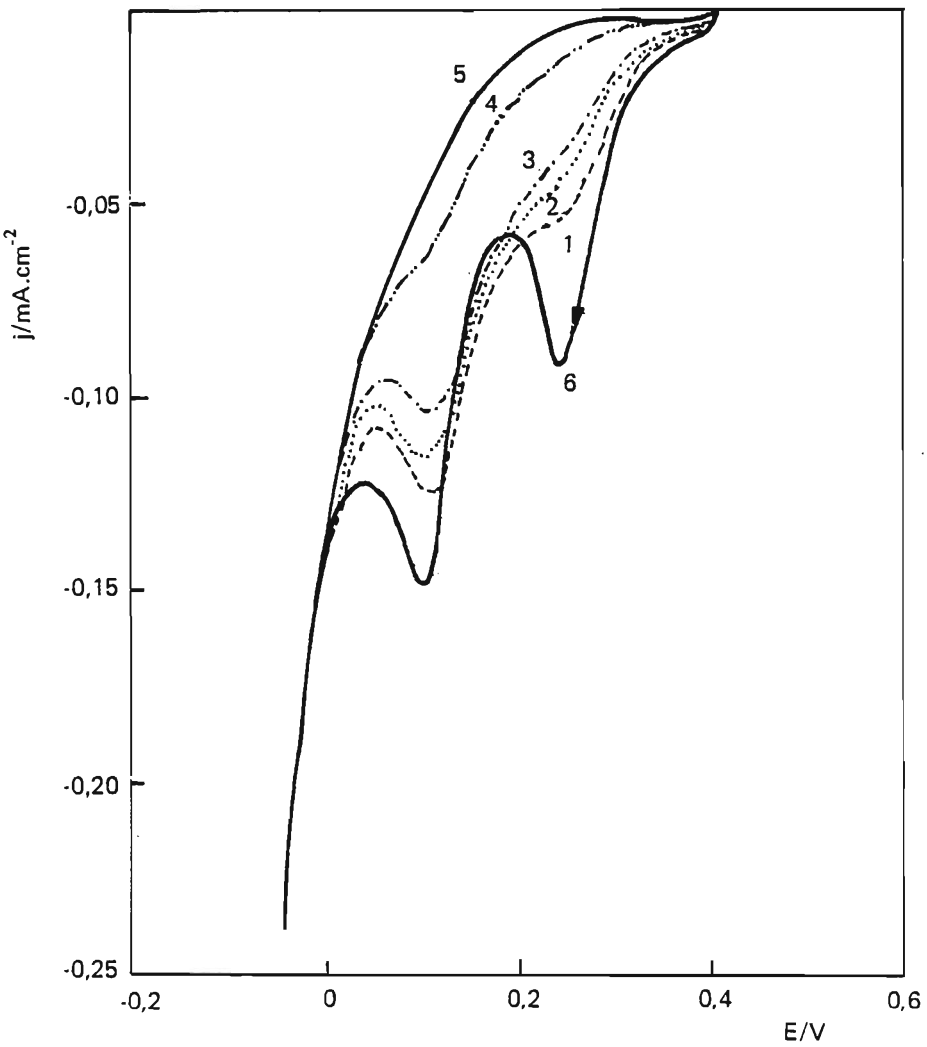


Figura 4.31. Voltamograma do etanol após a adsorção a E_{ad} = 0,4 V por t_{ad} = 5 min e varredura no sentido dos potenciais decrescentes a v = 0,1 $V.s^{-1}$. Curvas: (1) 10^{-4} M; (2) $2x10^{-4}$ M; (3) $5x10^{-4}$ M; (4) $7,5x10^{-4}$ M; (5) $2x10^{-3}$ M; (6) branco. t = 25°C.

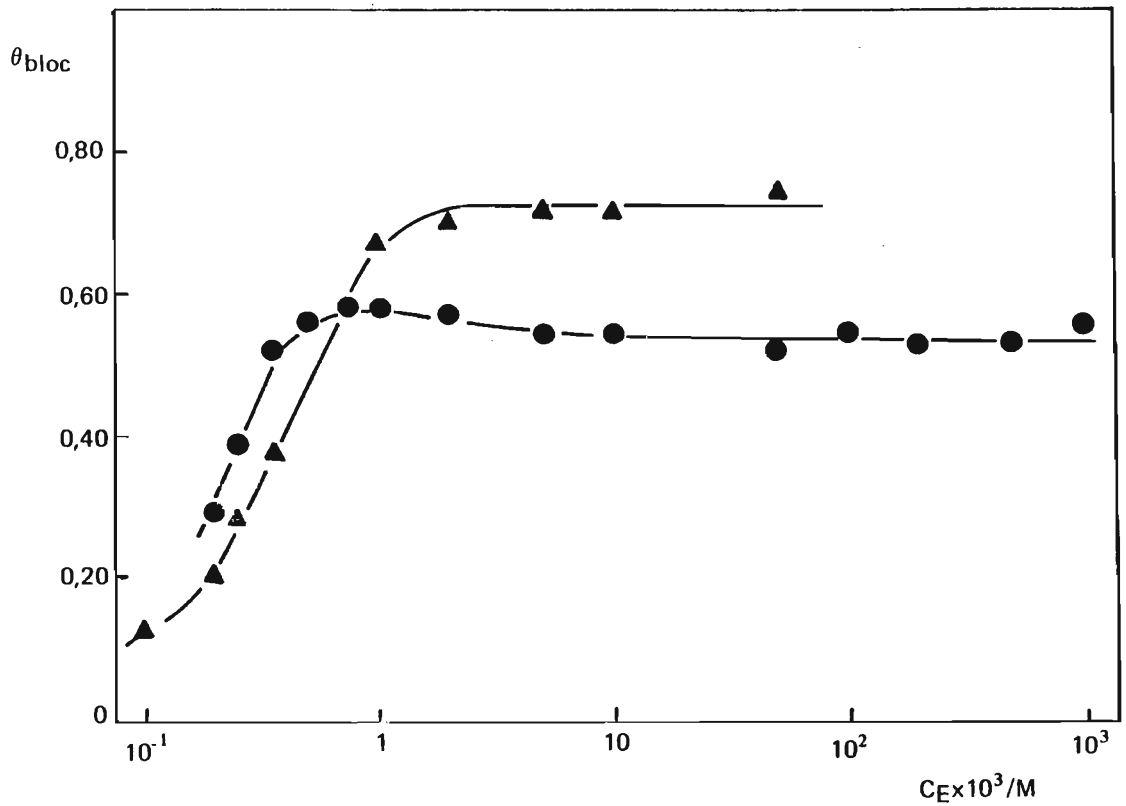


Figura 4.32 Grau de cobertura definida em termos de carga de bloqueio, θ_{bloc}, em função de log C_E; t = 25°C. (▲) etanol em solução; (●) lavagem do eletrodo.

Isto é feito admitindo-se que a corrente da oxidação varie linearmente com a cobertura do álcool[142] e que a cobertura varie linearmente com o logaritmo do tempo de adsorção[135].

A Figura 4.33 mostra as isotermas obtidas para diferentes concentrações de álcool, e se nota que θ_D cresce linearmente com log t. Esta relação pode ser representada pela equação (2.19):

$$\theta = A + \frac{2,3}{f_C \alpha} \log t \qquad (2.19)$$

Dentro do erro experimental, as isotermas obtidas são paralelas,com um coeficiente angular que corresponde a um valor médio de αf_C = (5,0±0,8), bastante razoável em comparação com o valor 6,5 obtido para o metanol[44]. Se for tomado α = 0,5, o fator de heterogeneidade resultante será de (10±2), próximo de encontrado a partir da isoterma de adsorção obtida com o etanol em solução (ítem 4.2.4.1). Assim, a velocidade de adsorção independe da concentração no intervalo estudado, com

$$v_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{f_C t} = \frac{0,20}{t} \qquad (4.11)$$

Estes dados também sugerem que a velocidade de adsorção do etanol sobre platina, a potencial constante, pode ser representada pela equação do tipo da equação de Roginskii-Zel'dovich, equação (2.21)

$$v_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} C_E^n \exp(-\alpha f_C \theta) \qquad (4.12)$$

A estimativa dos parâmetros k_{ads} e **n** foi feita construindo-se os gráficos de ln v_{ads} em função de ln C para diferentes valores de θ ; v_{ads} foi calculado a partir da isotermas cinéticas e da

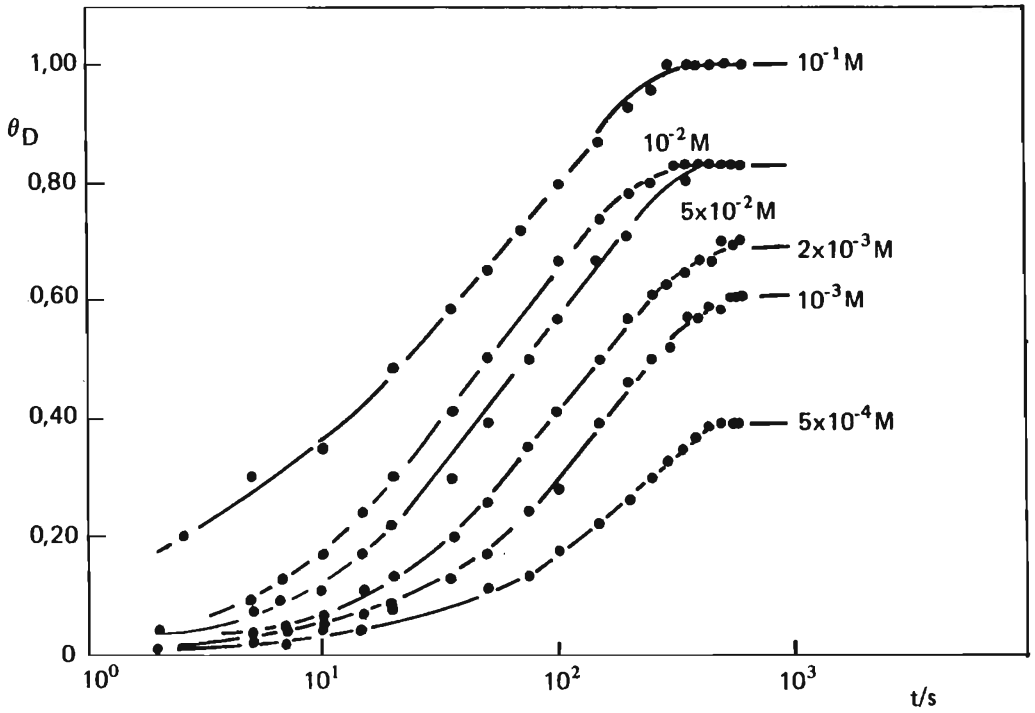


Figura 4.33 Isoterma cinética obtida a partir da carga de desidrogenação para diferentes concentrações de álcool; t= 25°C.

equação (4.12). A Figura 4.34 mostra os gráficos resultantes e, dos mesmos, obteve-se $k_{ads} = 1,6$ e $n = 0,75$. Para confirmar as considerações acima feitas, a ordem da reação foi determinada a partir das correntes iniciais dos transientes de corrente, o que corresponde a $\theta = 0$, para diferentes concentrações de álcool. A ordem da reação obtida a partir da Figura 4.35, $(\partial \log I/\partial \log C_E)_{E_{ad,t}} = 0,71$, concorda bem com aquela obtida a partir das considerações cinéticas.

Na Figura 4.36 se ilustra a variação da velocidade de adsorção, expressa em termos da máxima corrente não estacionária durante a adsorção, com o potencial. A corrente aumenta até um potencial em torno de +0,60 V para em seguida decrescer. A diminuição da velocidade a potenciais maiores que +0,60 V é possivelmente devida à oxidação das espécies adsorvidas, já que a esse potencial não ocorre a adsorção de oxigênio[40]. Nessas condições, i.é., a concentração constante e cobertura zero, a equação cinética de adsorção correspondente é

$$j = k.\exp(\alpha' FE/RT) \qquad (4.13)$$

com $k = 1,5 \times 10^{-2}$ e $\alpha' = 0,10$.

4.4. Cinética de Oxidação

4.4.1. Relações Cinéticas Provenientes dos Ensaios Potenciodinâmicos e Determinação da Carga de Oxidação do Material Adsorvido em Condições de Saturação na Presença de Etanol

A influência da velocidade de varredura na eletro-oxidação do material adsorvido é notada, em todos os casos ante-

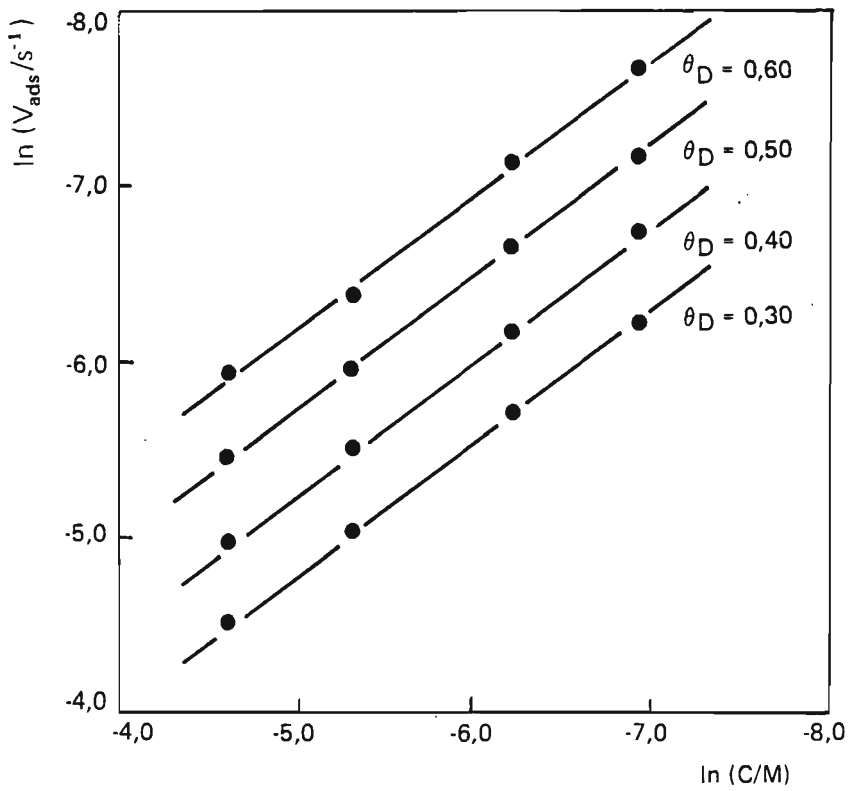


Figura 4.34 Logaritmo da velocidade de adsorção em função do logaritmo da concentração de etanol para diferentes valores de θ_D; t = 25°C.

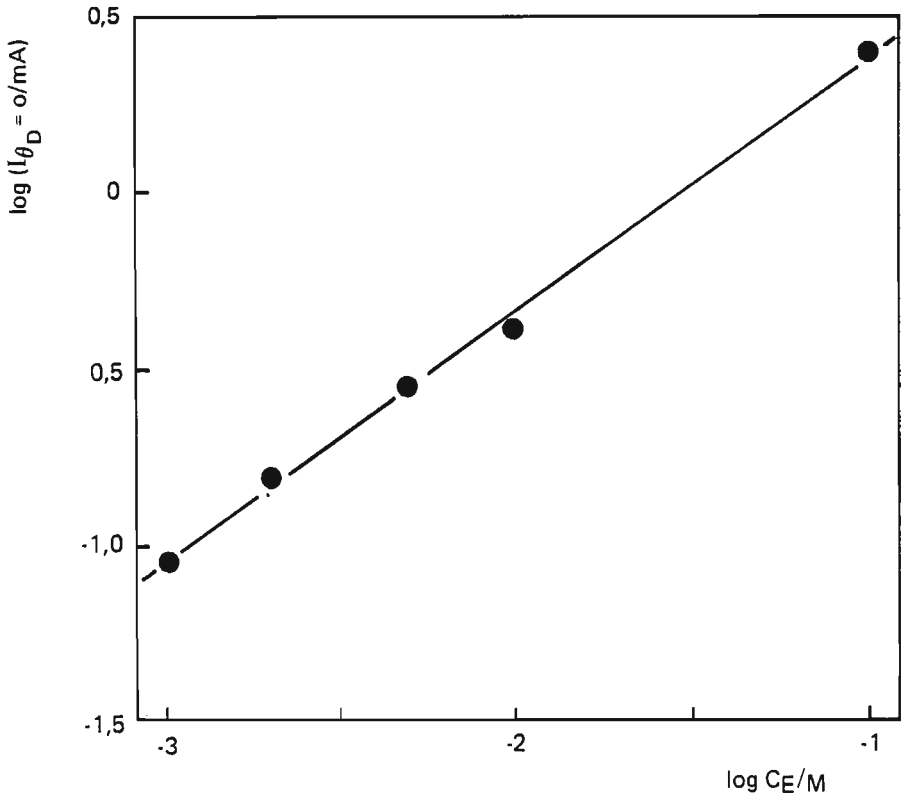


Figura 4.35 Logaritmo da máxima corrente não estacionária de desidrogenação em função de logaritmo da concentração de etanol; E_{ad} = 0,4 V; t = 25°C.

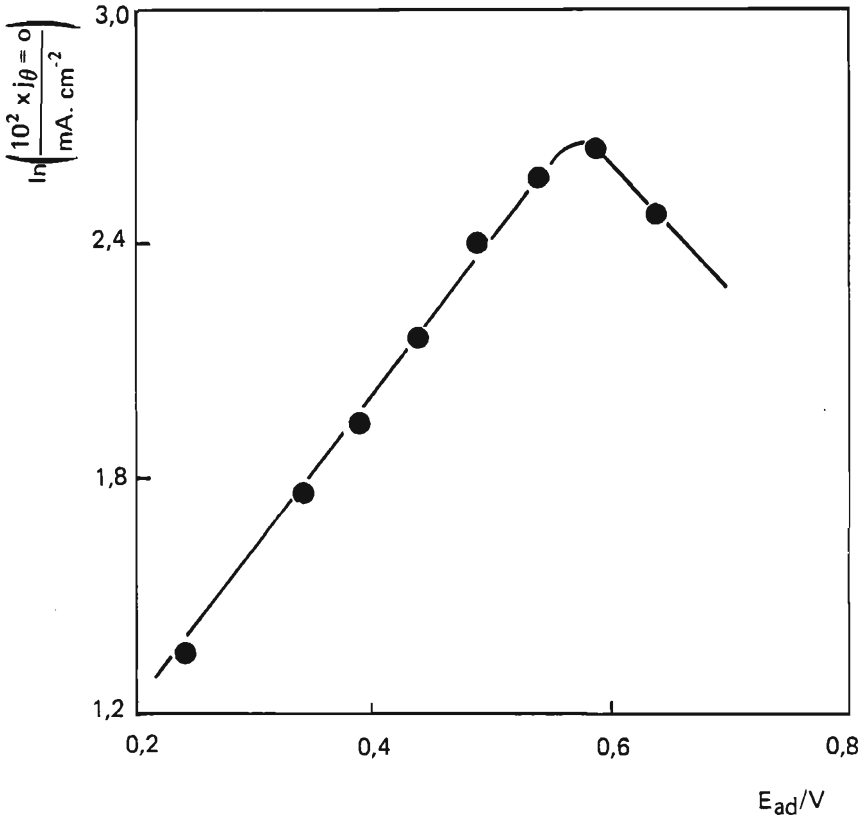


Figura 4.36 Logaritmo da máxima corrente de desigrogenação não estacionária em função do potencial de adsorção; C_E = 0,1 M; t = 25°C.

riormente analisados, por um aumento da corrente de pico anódico principal e por um deslocamento do correspondente potencial de pico para valores mais positivos quando se aumenta a velocidade de varredura. Nos três casos verifica-se que a corrente de pico cresce linearmente com a velocidade (Figura 4.37) e os correspondentes potenciais de pico apresentam uma dependência linear com log v num amplo intervalo de velocidades; para altas concentrações de etanol, a baixas velocidades de varredura, $v < 0,1\ V.s^{-1}$ para $C_E = 0,1$ M, não há variação de E_p com v (Figura 4.38), neste caso, j_p varia linearmente com $v^{1/2}$ (Figura 4.39) indicando que possivelmente o processo é controlado por transporte de massa.

As relações lineares $j_p = f(v)$ e $E_p = f(\log v)$, de acordo com a teoria desenvolvida por Srinivasan e Gileadi[26 120] para picos de adsorção em condições potenciodinâmicas controladas pela reação de superfície, indicam que a etapa determinante é uma reação de transferência de carga irreversível associada com a eletrossorção ou eletro-oxidação de intermediários. Em todos os casos estudados obteve-se um valor médio de $0,12\ V.s^{-1}$ para o coeficiente angular da reta $E_p = f(\log v)$ e, de acordo com a equação (2.43), o valor estimado para o coeficiente de transferênciaa, β, é de 0,48, concordante com o valor teórico. Portanto, a etapa determinante da reação envolve a transferência de um elétron.

Como exposto no ítem (4.2.1), as condições experimentais empregadas não permitem a determinação da carga de oxidação das espécies adsorvidas em condições de saturação a partir da simples integração dos voltamogramas cíclicos.

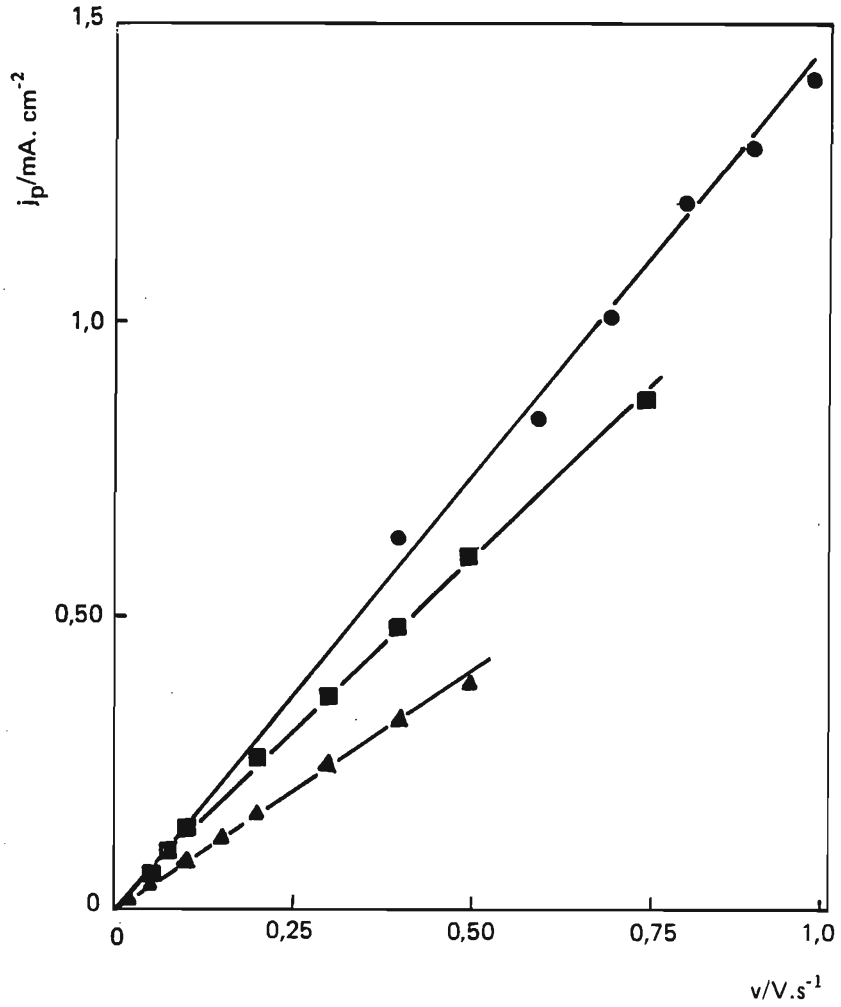


Figura 4.37 Variação do pico de corrente anódico relacionada com a eletro-oxidação das espécies adsorvidas com a velocidade de varredura. E_{ad} = 0,4 V, t_{ad} = 5 min; t = 25°C. (●) 0,1 M; (▲) 10^{-3} M; (■) 0,2 M durante a adsorção a ensaios; energia de lavagem.

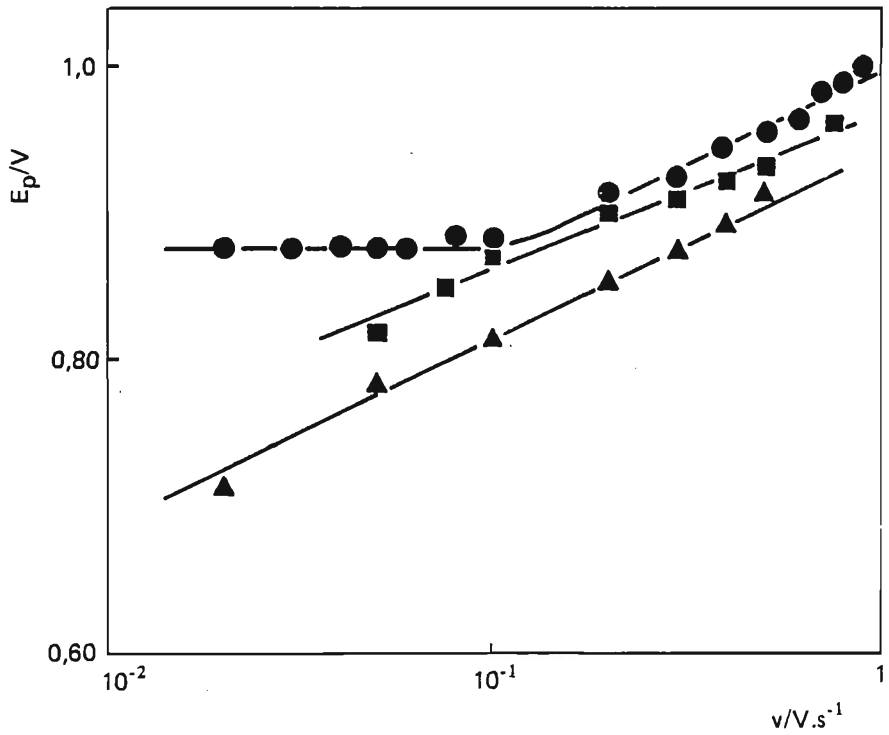


Figura 4.38 Variação do potencial de pico anódico com o logarítmo de v. E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; (●) 0,1 M; (▲) 10^{-3} M; (■) 0,2 M e lavagem do eletrodo após a adsorção; t = 25°C.

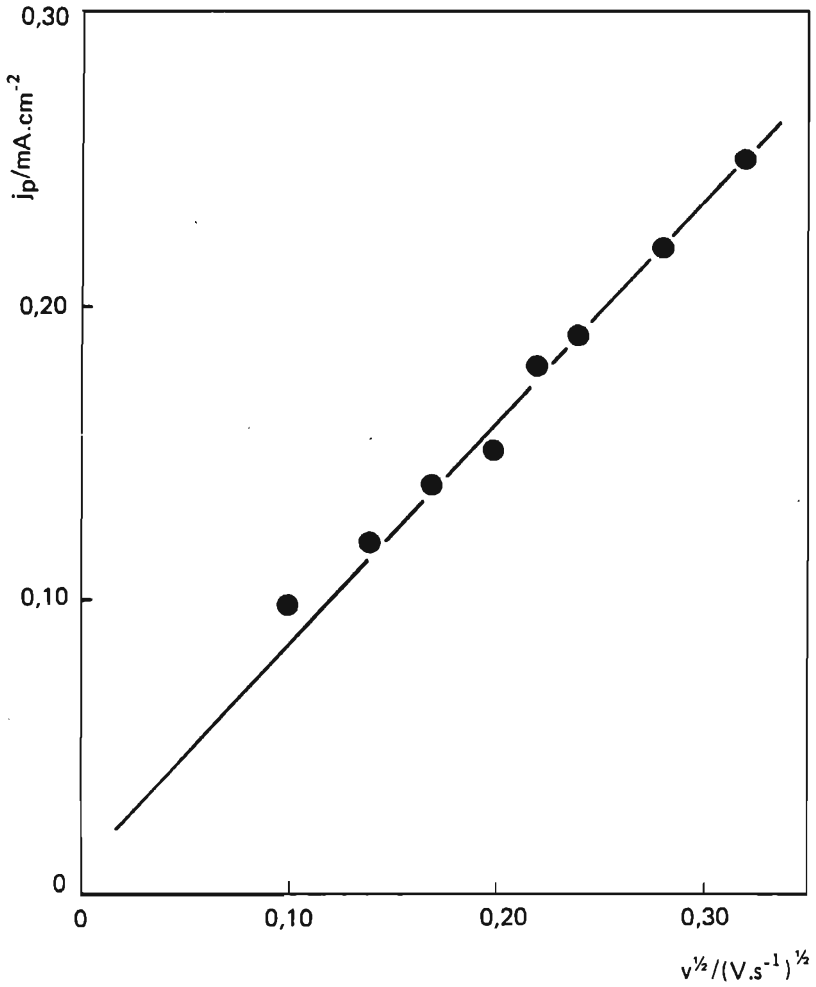


Figura 4.39 Variação de j_p com $v^{½}$. C_E = 0,1 M; E_{ad} = 0,4 V, t_{ad} = 5 min; t = 25°C.

O tratamento matemático para reações de eletro-oxidação de espécies adsorvidas em condições potenciodinâmicas nas quais a adsorção segue o modelo de Temkin da heterogeneidade uniforme resulta em equações que não permitem a obtenção de uma relação entre Q_P e Q_E por métodos analíticos, sendo possívelmente necessário se recorrer a métodos numéricos. Quando a adsorção obedece a uma isoterma de Langmuir, a carga relativa à oxidação até o potencial de pico E_P, Q_P, corresponde à oxidação de 63% do etanol previamente adsorvido, equação (2.41). Tendo em vista as dificuldades na avaliação de $Q_{E,sat}$, foi feita uma estimativa desse valor empregando a equação (2.41). Dos ensaios envolvendo lavagem do eletrodo, dos quais se pode determinar tanto Q_P e Q_E, foi verificado que a relação Q_P/Q_E = 0,63 não é obedecida, resultando num valor menor e, portanto, o cálculo de $Q_{E,sat}$ por intermédio da equação (2.41) conduz a um valor subestimado.

Do que foi dito no ítem (4.2.1.1), a carga Q_p em condições de saturação é (0,13±0,03) $mC.cm^{-2}$ e, portanto, a partir da equação (2.41), o valor subestimado de $Q_{E,sat}$ será de (0,21±0,05) $mC.cm^{-2}$.

4.4.2. Velocidade de Oxidação

A velocidade de oxidação do etanol adsorvido foi medida a partir das curvas I/t para diferentes potenciais. Após a adsorção em E_{ad}, o potencial do eletrodo foi instantaneamente deslocado para um novo valor e registrou-se a variação da corrente com o tempo após a apliação do pulso de potenciais. Essa velocidade pode ser expressa por

$$v_{ox} = k.\exp(\alpha'' FE/RT) \qquad (4.14)$$

como mostra a Figura 4.40, na qual se expressa o logaritmo da máxima corrente de oxidação não estacionária, i.é., condição na qual $\theta \cong 1$, em função do potencial, na região da dce. Os valores de k e α'' estimados foram, respectivamente, $3{,}4 \times 10^{-4}$ e 0,20.

4.5. Influência da Temperatura

Os voltamogramas cíclicos da platina em H_2SO_4N obtidas a diferentes temperaturas, Figura 4.41, mostram que com o aumento de temperatura a adsorção de oxigênio ocorre a potenciais ligeiramente menos positivos, há um aumento de oxigênio adsorvido e o pico de corrente catódico de eletroredução da camada de óxido se desloca para potenciais menos negativos. Verifica-se também que com o aumento de temperatura a corrente relativa a adsorção de hidrogênio se desloca para potenciais mais negativos, Figura 4.42.

A Figura 4.43 mostra os voltamogramas cíclicos resultantes da oxidação potenciodinâmica do etanol adsorvido a diferentes temperaturas. Nota-se que tanto a corrente de oxidação como a de readsorção é maior a temperaturas superiores; isto era esperado porque o aumento de temperatura incremente a velocidade dos processos que envolvem o transporte de massa, como também é ressaltado quando se estuda a variação da carga Q_p com a velocidade de varredura: para baixas velocidades de varredura a carga Q_p aumenta com a temperatura, Figura 4.44. Observa-se ainda que o potencial da corrente de pico principal se desloca para valores mais positivos quan-

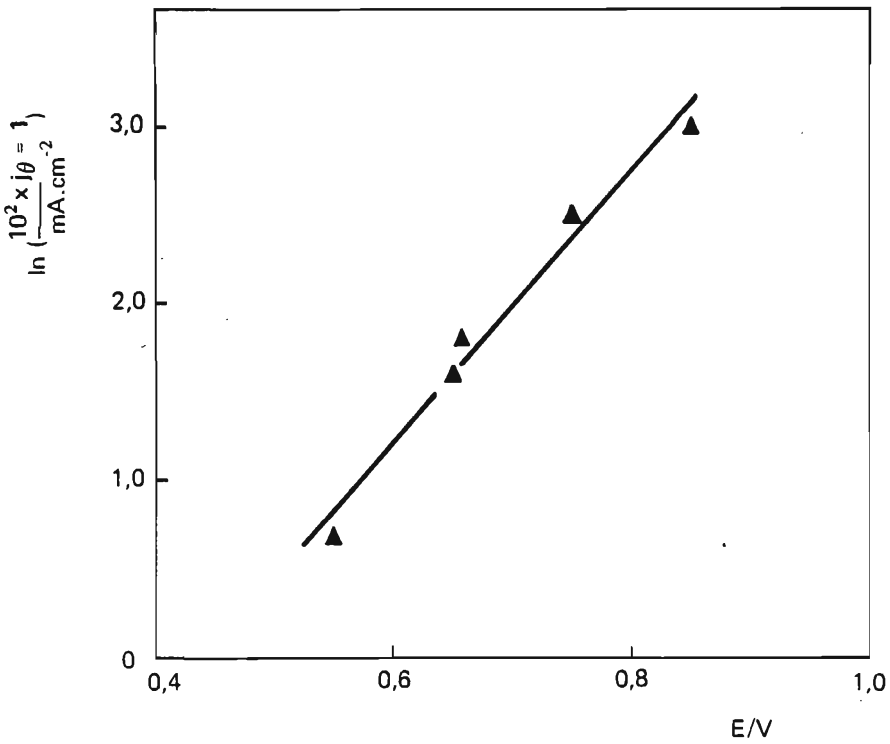


Figura 4.40 Logaritmo da máxima corrente de oxidação em função do potencial de oxidação. C_E = 0,1 M; E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; t = 25°C.

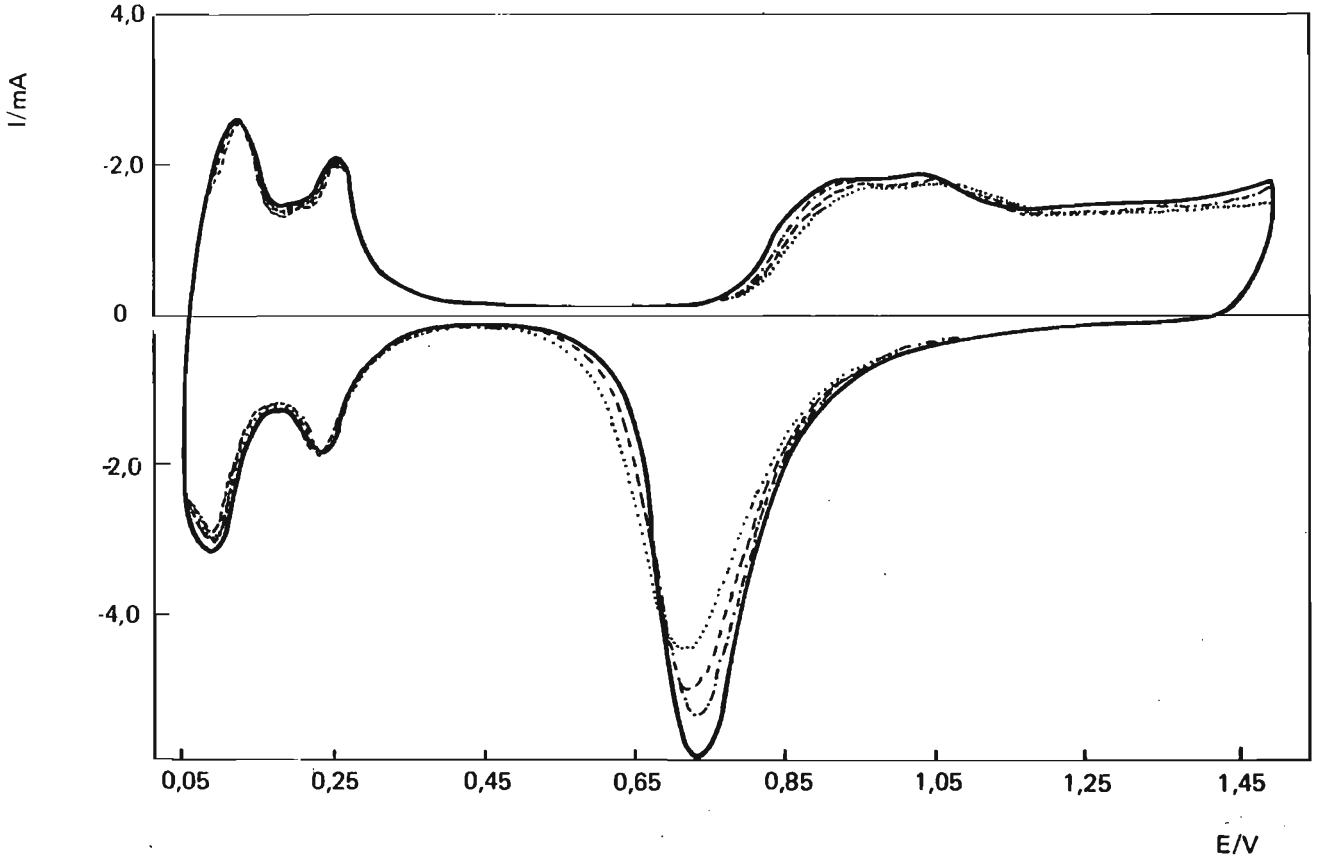


Figura 4.41 Perfil potenciodinâmico I/E da platina platinizada em H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas; (. . .) 15°C; (- - -) 25°C; (-.-.-.-) 33°C; (—) 40°C.

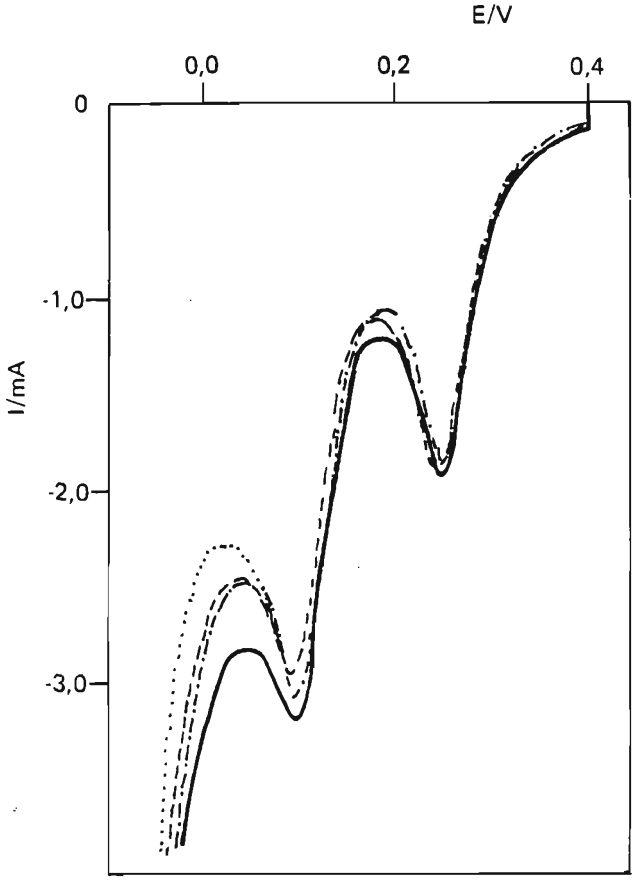


Figura 4.42. Voltamograma da platina platinizada em H_2SO_4 0,5 M a 0,10 $V.s^{-1}$ no sentido dos potenciais decrescentes a diferentes temperaturas; (—) 40°C; (-.-.-) 33°C; (- - -) 25°C; (. . . .) 15°C.

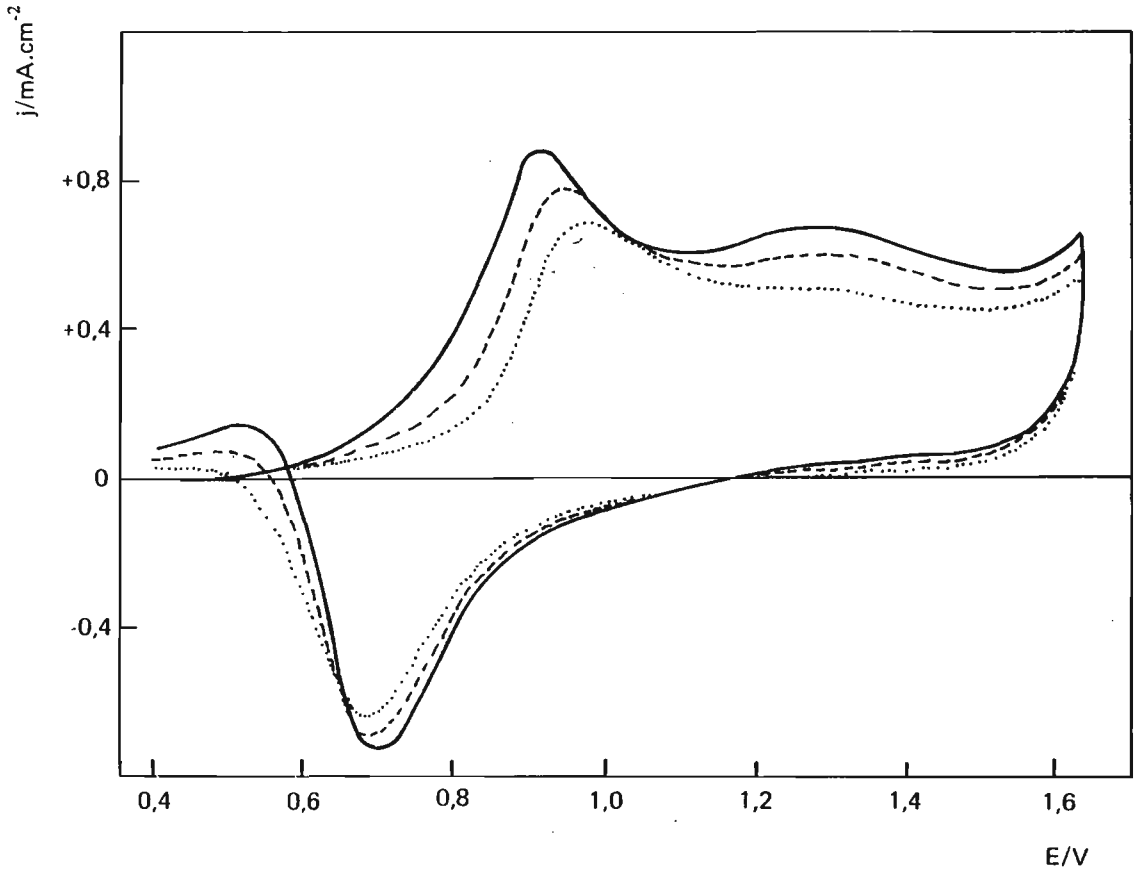


Figura 4.43 Voltamogramas cíclicos do etanol 0,1 M após adsorção a E_{ad} = 0,4 V durante t_{ad} = 5 min, diferentes temperaturas; v = 0,4 V.s^{-1}; (—) 35°C; (- - - -) 25°C; (. . . . .) 15°C.

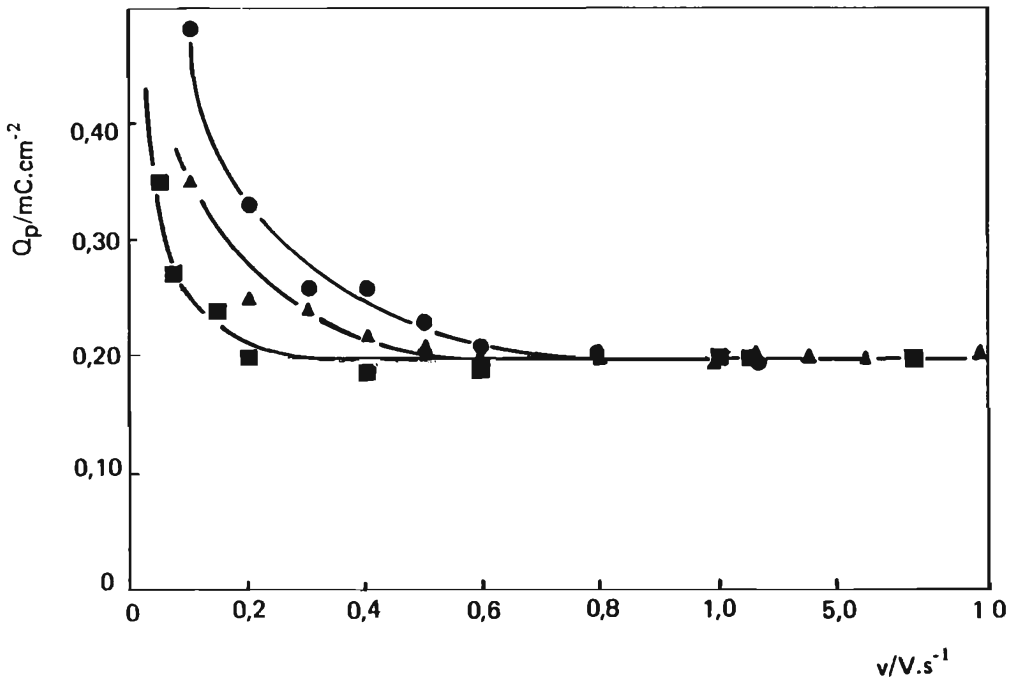


Figura 4.44 Variação de Q_p com v a diferentes temperaturas. C_E = 0,1 M; E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; (M) 15°C; (▲) 25°C; (●) 35°C. Não foi descontada a carga do branco.

do se diminue a temperatura, o que indica que quanto maior a temperatura, menor a sobretensão necessária à oxidação. O aumento de temperatura faz aumentar a quantidade de material que se adsorve, evidenciado pela diminuição da quantidade de hidrogênio que se adsorve nos sítios disponíveis após a adsorção do álcool, para uma mesma concentração de álcool e tempo e potencial de adsorção constantes, como mostra a Figura 4.45.

As relações lineares $j_p = f(v)$ e $E_p = f(\log v)$ são obedecidas no intervalo de temperaturas estudadas, Figuras 4.46 e 4.47 mostrando que nessas condições, a etapa determinante é uma reação de transferência de carga irreversível associada com a eletro-oxidação dos intermediários adsorvidos. A Tabela 4.7 apresenta os coeficientes angulares das retas $E_p = f(\log v)$ e o parâmetro β a diferentes temperaturas.

Uma energia de ativação aparente da eletro-oxidação do etanol adsorvido pode ser obtida a partir dos voltamogramas cíclicos a diferentes temperaturas. Um gráfico de log j em função de 1/T para um determinado potencial e concentração constante resulta ser linear, Figura 4.48, e a energia de ativação estimada é de 10,5 $kcal.mol^{-1}$.

As isotermas de oxidação e de bloqueio obtidas a diferentes temperaturas seguem uma isoterma logarítmica de Temkin, como ilustra a Figura 4.49 para o segundo caso, com um aumento de f_c quando a temperatura aumenta.

Como um aumento de temperatura provoca um aumento em θ para uma dada concentração, pode-se concluir que o processo de adsorção é endotérmico, analogamente ao metanol[125]. A figura 4.50 relaciona log C_E em função de 1/T para diferentes θ_{bloc}

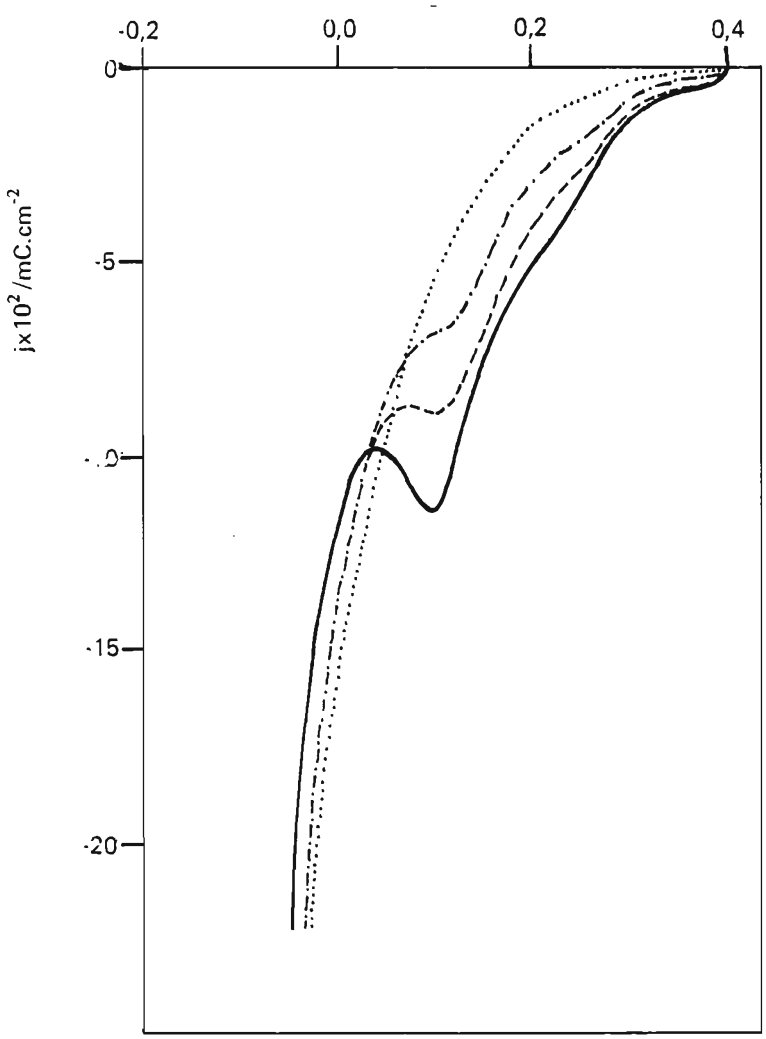


Figura 4.45. Voltamograma do etanol $3,5 \times 10^{-4}$ M a 0,1 $V.s^{-1}$ no sentido dos potenciais decrescentes após adsorção a E_{ad} = 0,4 V durante t_{ad} = 5 min, a diferentes temperaturas; (—) 15° C (- - - -) 25°C; (.-.-.-) 33°C; (. . . .) 50°C.

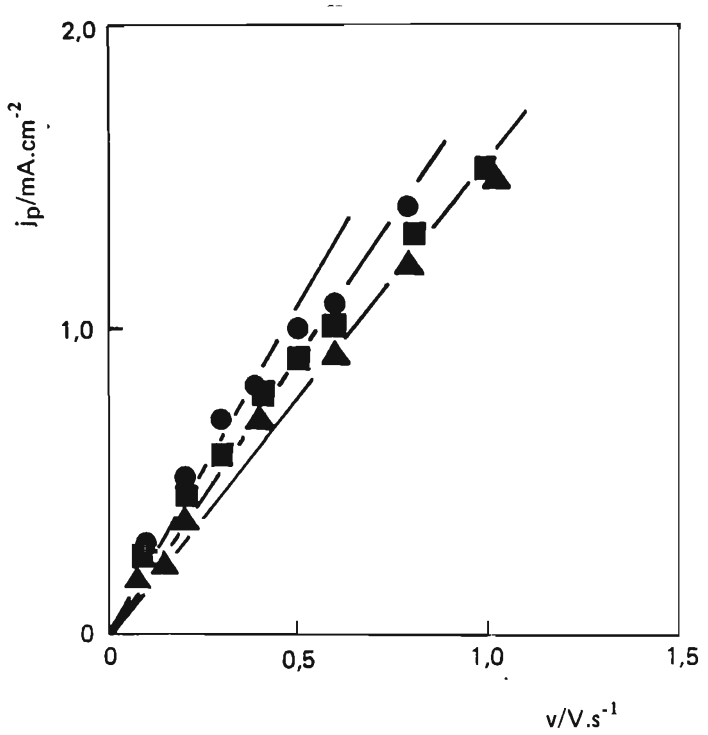


Figura 4.46 Variação da corrente de pico anódico relacionada com a eletro-oxidação do resíduo adsorvido a E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min com a velocidade de varredura a diferentes temperaturas; C_E = 0,1 M. (▲) 15°C; (■) 25°C; (●) 35°C

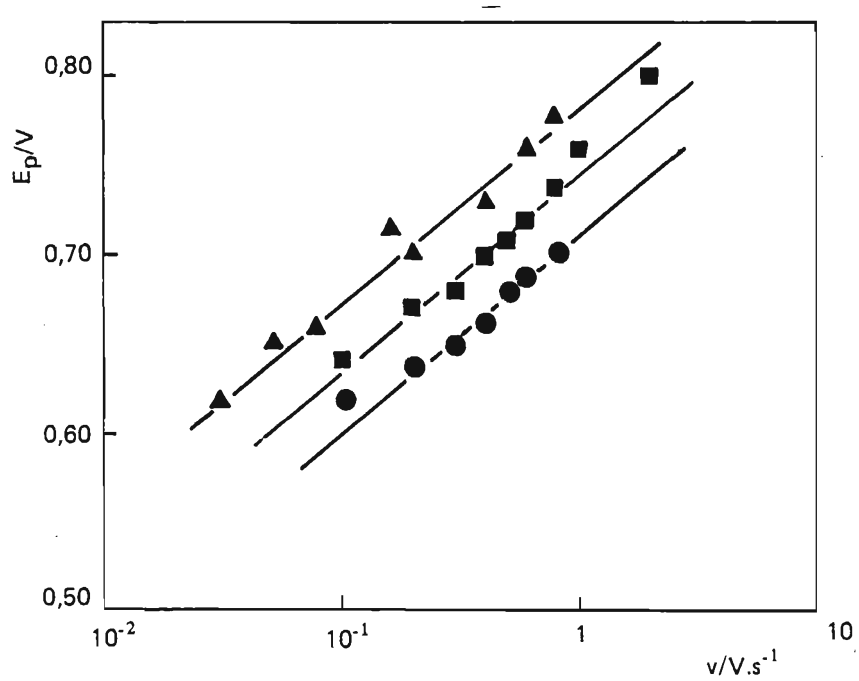


Figura 4.47 Variação de potencial do pico de corrente anódica com a velocidade de varredura a diferentes temperaturas; C_E = 0,1 M; E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; (▲) 15°C; (■) 25°C; (●) 35°C.

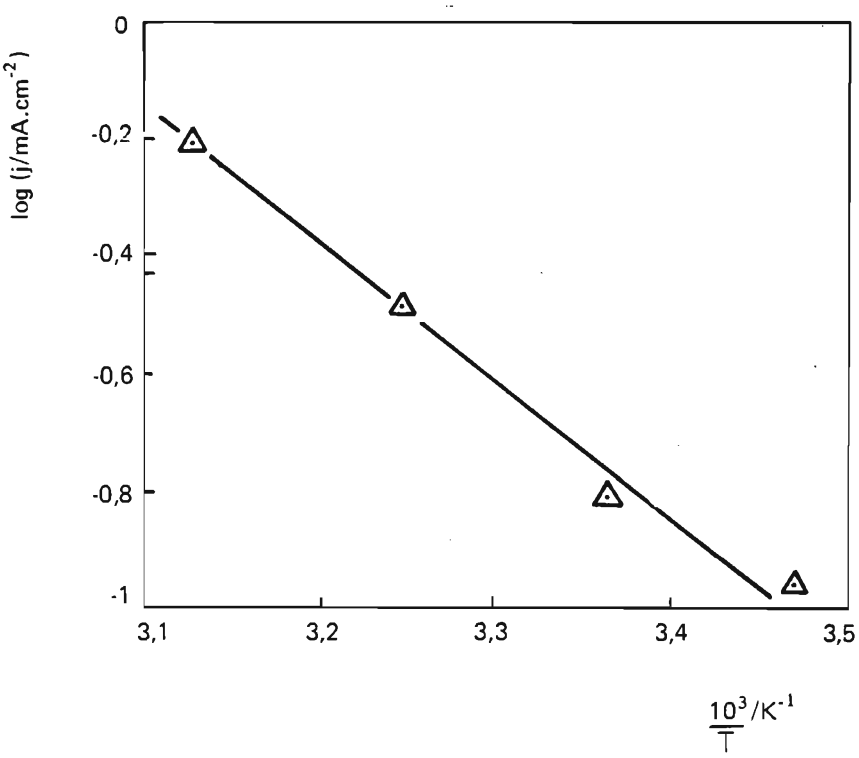


Figura 4.48 Variação de log j com $\frac{1}{T}$ derivado dos ensaios potenciodinâmicos a 0,4 V.s^{-1}; E_{ad} = 0,4 V; t_{ad} = 5 min; C_E = 0,1 M. A corrente foi determinada a E = 0,8 V.

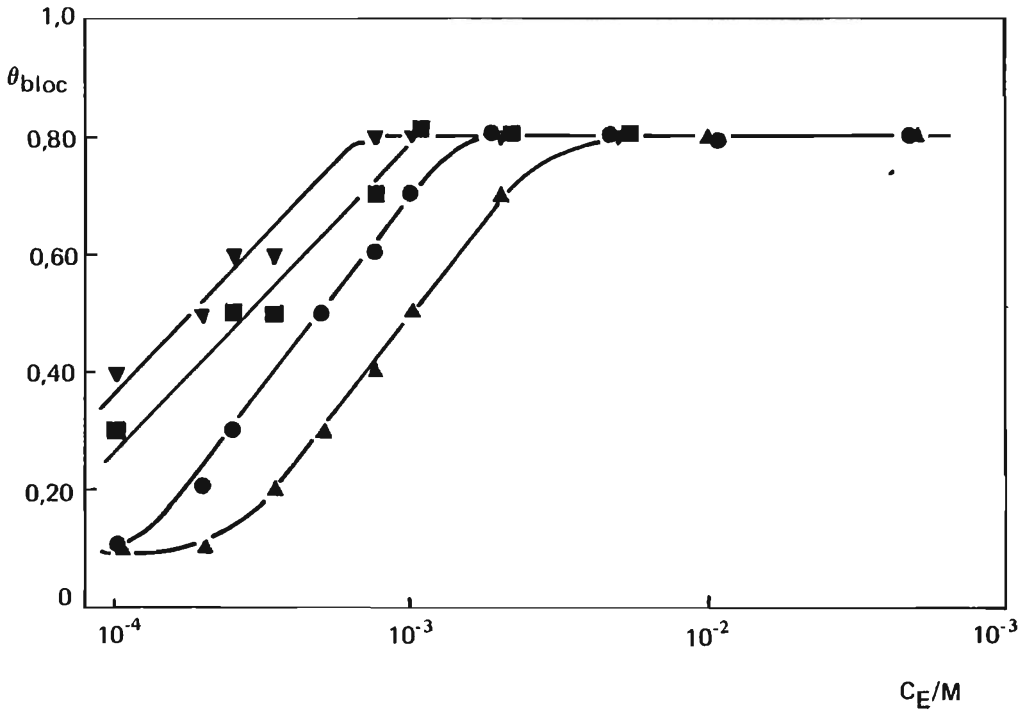


Figura 4.49 Isotermas de adsorção a diferentes temperaturas. A cobertura é definida em termos da carga de bloqueio; (▲) 40°C; (■) 33°C; (●) 25°C; (▲) 15°C.

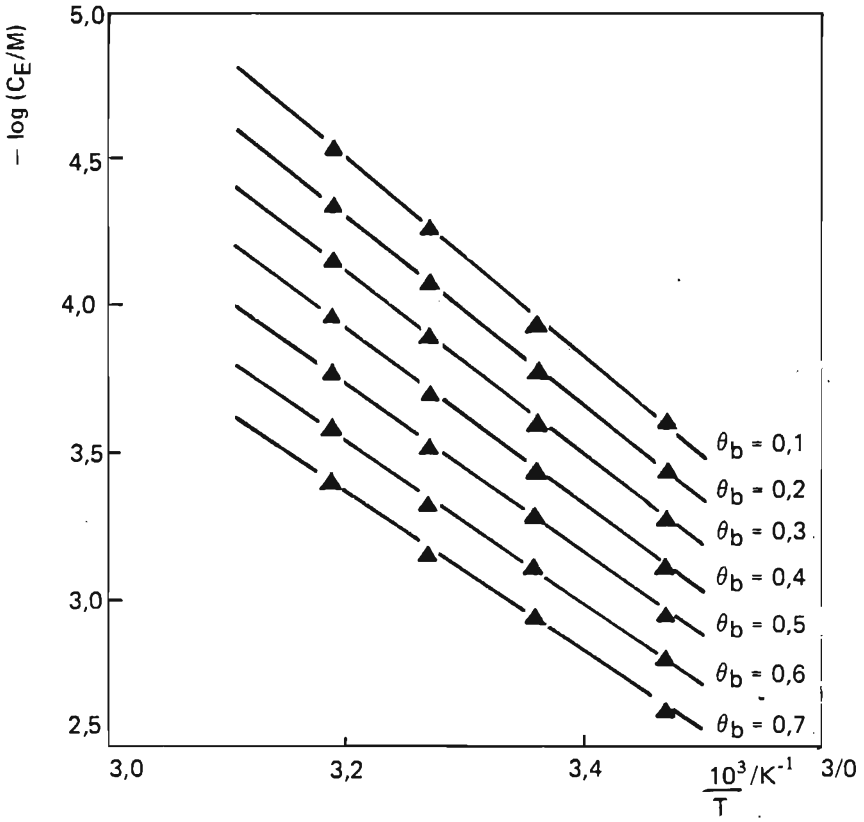


Figura 4.50 C_E em função de T para diferentes θ_{bloc}.

Os resultados mostram que o calor de adsorção varia entre 15,1 kcal.mol^{-1} para $\theta_b = 0,1$ e 12,2 kcal.mol^{-1} para $\theta_b = 0,7$. Como mostra a Figura 4.51 o calor de adsorção decresce linearmente com o aumento da cobertura, i.é.,

$$\overline{\Delta H}^{o}_{\theta_{bloc}} = \overline{\Delta H}^{o}_{\theta_{bloc}=0} - f_C RT\theta_{bloc} \qquad (4.15)$$

o que concorda com a Teoria da Distribuição Uniforme da Heterogeneidade de Temkin[19]. Semelhantemente ao metanol, o valor de f_C encontrado, 7,7, é maior que o determinado diretamente das isotermas, possivelmente devida as aproximações realizadas nos cálculos.

Tabela 4.7. Parâmetros cinéticos deduzidos das curvas potenciodinâmicas E/I

T/°C	(∂E/∂log v) /V.déc^{-1}	2,303(2RT/F)/V	β
15	0,12	0,114	0,48
25	0,12	0,118	0,49
35	0,12	0,122	0,51
40	0,12	0,124	0,52
60	0,13	0,132	0,51

4.6. Influência da Concentração do Eletrólito de Suporte

Quando se aumenta a concentração do eletrólito de suporte, os voltamogramas cíclicos da platina mostram que tanto a corrente relativa à adsorção de oxigênio como a de redução são deslocados para potenciais mais positivos e há um aumento da carga relativa a esses processos, Figura 4.52.

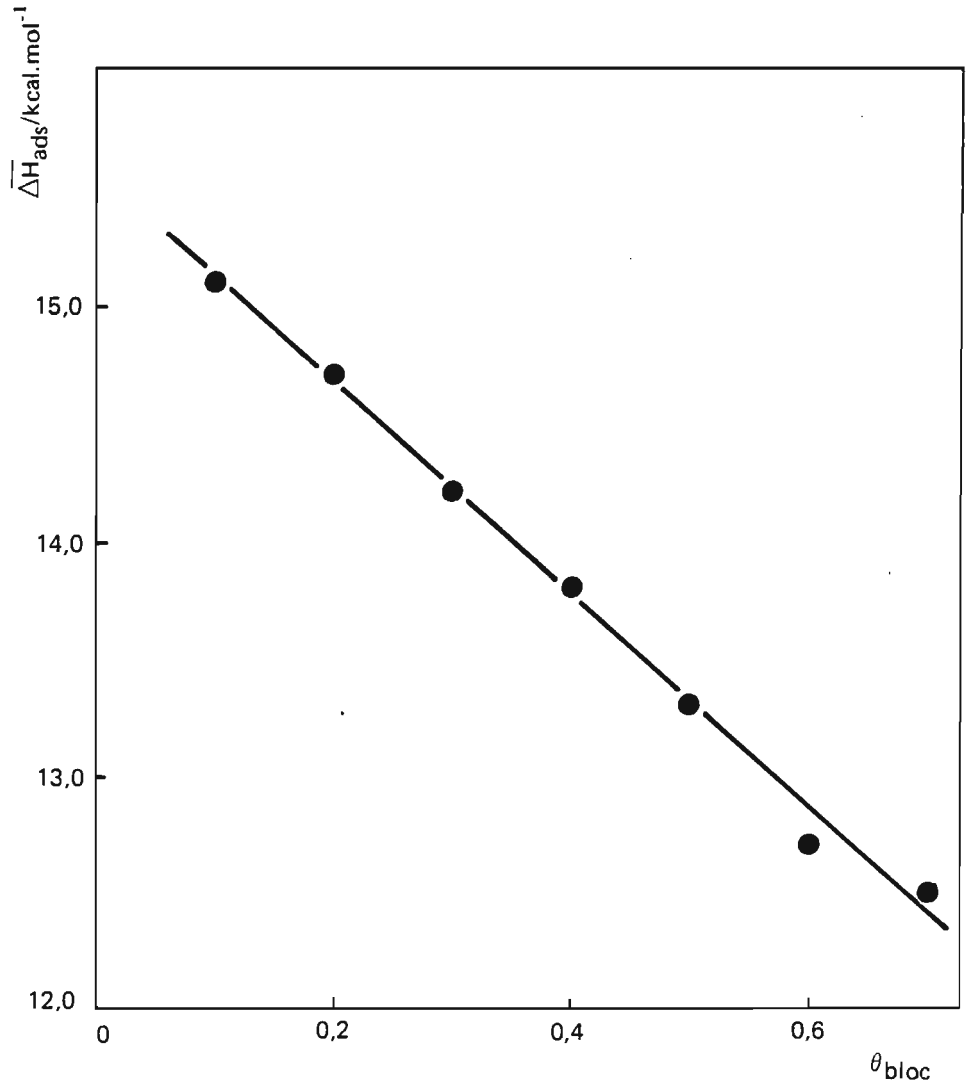


Figura 4.51 Variação do calor de adsorção com a cobertura definido em termos da carga de bloqueio.

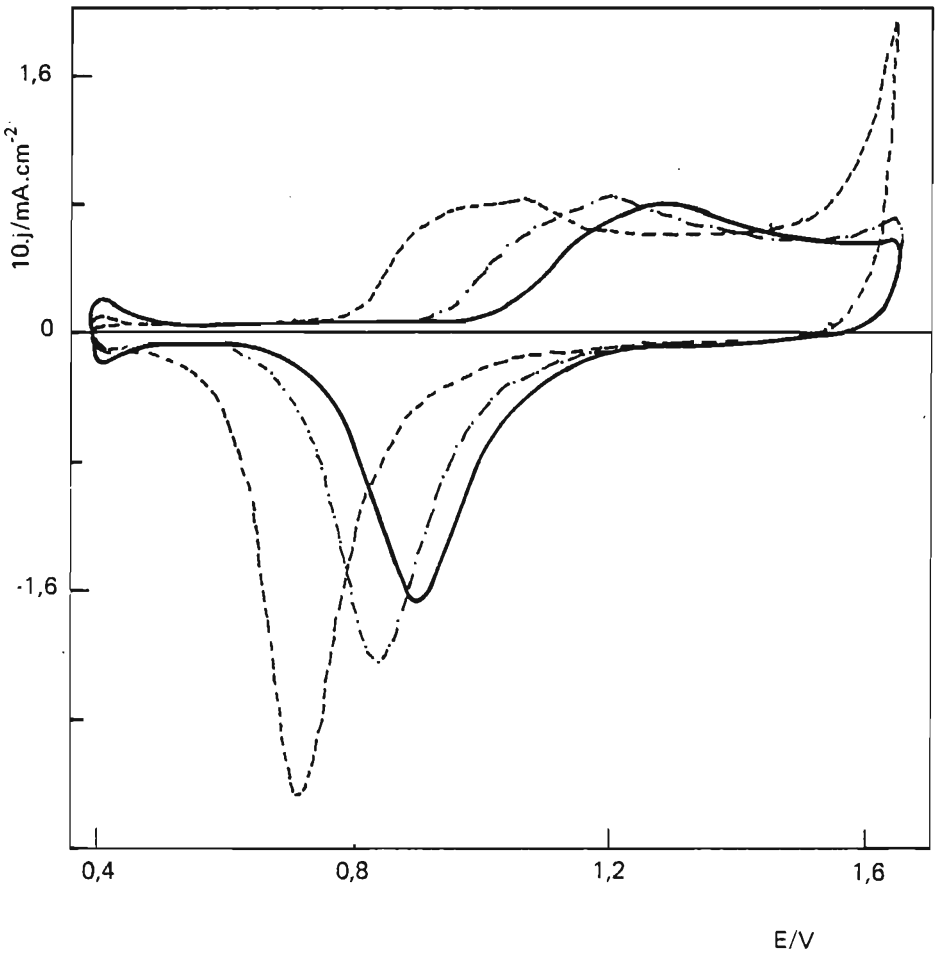


Figura 4.52. Perfil potenciodinâmico I/E da platina platinizada em diferentes concentrações de H_2SO_4 a 25°C. v = 0,1 $V.s^{-1}$ (- - -) N; (.-.-.-) 20 N; (—) 30 N.

Os voltamogramas cíclicos de oxidação do etanol para diferentes concentrações de ácido sulfúrico, Figura 4.53 mostram que o potencial correspondente ao pico de corrente principal se desloca para valores mais positivos com o aumento da concentração. Evidentemente, a altas concentrações de H_2SO_4 há uma diminuição dos processos que envolvem transporte de massa, já que há um aumento da viscosidade da solução; isto é verificado pela diminuição da corrente correspondente ao segundo pico de oxidação e da corrente de readsorção e, pela Tabela 4.8, onde se verifica que Q_p alcança um valor estacionário a uma velocidade de varredura menor quando a concentração do H_2SO_4 é maior.

Como mostra a Tabela 4.8, o aumento do eletrólito de suporte não altera o valor da carga Q_p na ausência de readsorção, podendo indicar que a quantidade de material que se adsorve é inalterada e de mesma natureza.

Tabela .48.. Variação de Q_p com a velocidade de varredura para diferentes concentrações do eletrólito de suporte. C_E = 0,1 M. t = 25°C.

	Q_p/mC.cm^{-2}		
v/V.s^{-1}	H_2SO_4 N	H_2SO_4 4 N	H_2SO_4 20 N
0,05	–	–	0,23±0,07
0,10	0,35±0,09	0,27±0,08	0,18±0,05
0,20	0,25±0,09	0,21±0,05	0,17±0,04
0,30	0,24±0,09	–	–
0,40	0,22±0,07	0,23±0,08	0,19±0,07
0,50	0,21±0,05	–	–
0,60	0,20±0,05	0,19±0,05	0,23±0,07

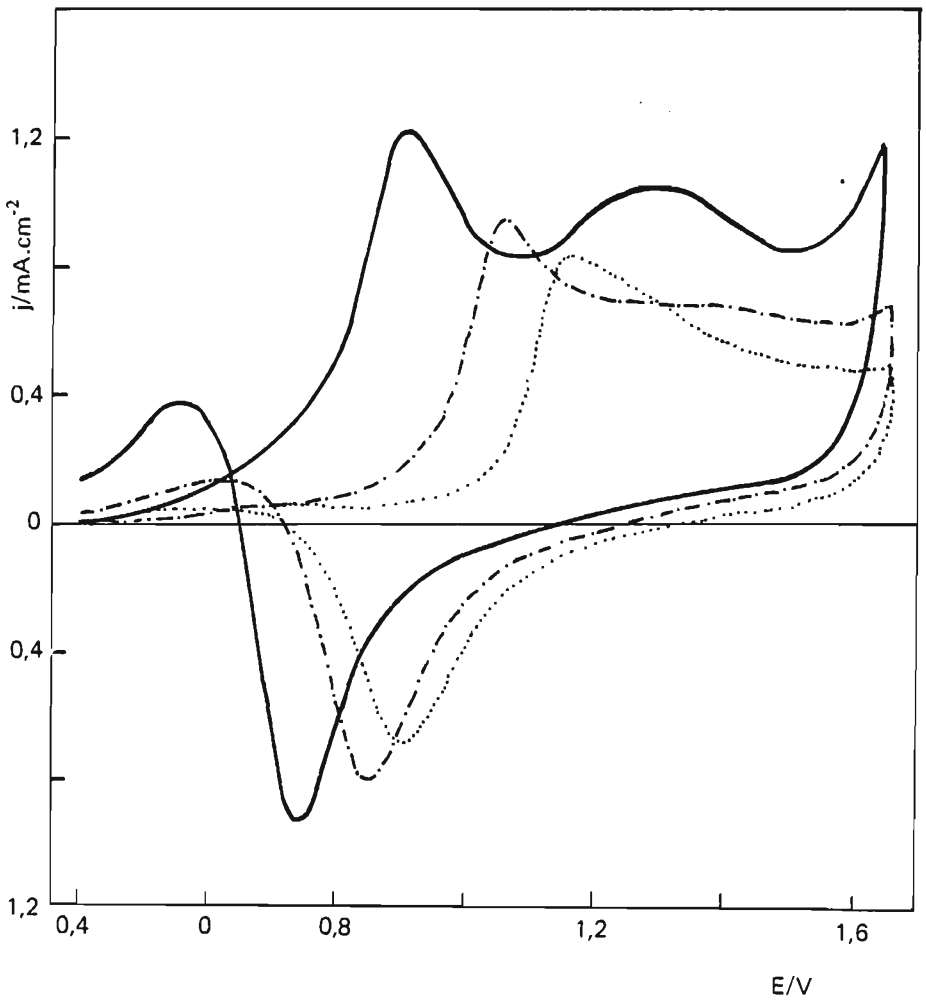


Figura 4.53. Voltamogramas cíclicos do etanol 0,1 M a 0,1 V.s^{-1} após adsorção a E_{ad}= 0,4 V, t_{ad}= 5 min, a diferentes concentrações de H_2SO_4. (—) 1 N; (.-.-.) 20 N; (. . . .) 30 N; t = 25°C.

As relações lineares $j_p = f(v)$ e $E_p = f(\log v)$ são mantidas quando se varia a concentração do eletrólito de suporte e a Tabela 4.9 dá os parâmetros cinéticos correspondentes.

Tabela 4.9. Parâmetros cinéticos obtidos dos voltamogramas cíclicos a diferentes concentrações de H_2SO_4.

H_2SO_4/N	$2{,}303\,(\frac{2RT}{F})$/V	$(\partial E_p/\partial \log v)$ V.déc^{-1}	β	$(\partial \log j_p/\partial \log v)$
4	0,118	0,12	0,49	0,83
20	0,118	0,13	0,45	0,89
30	0,118	0,16	0,37	0,94

5. DISCUSSÃO

A partir do que foi apresentado precedentemente, torna-se claro que o processo de eletrossorção e eletro-oxidação do etanol ocorre segundo um mecanismo complexo. O que seguramente se pode afirmar é que durante a eletrossorção há uma desidrogenação da molécula com rompimento da ligação C-H do carbono α, como proposto por vários autores, entre os quais Frumkin[18], Rightmire[3] e Nikolov[41] e, mais recentemente, por Blake e outros[5], Sokolova[60] e Snell e Keenan[61].

O modelo da heterogeneidade uniforme[19] é empregado pela literatura russa disponível, p.ex., referências 41 e 42, para interpretar a adsorção de álcoois sobre eletrodos de platina. A adsorção do etanol pode também ser explicado por este

modelo, porquanto todos os dados obtidos neste estudo se ajustam a uma isoterma logarítmica de Temkin. Contudo há discrepâncias entre os valores encontrados de f_c, fator de heterogeneidade, de acordo com os diversos ensaios realizados e definições de θ, resumidos na Tabela 5.1. Nota-se que somente nos casos Ia e III os valores de f_c se aproximam daquele que consta na literatura[41], e, os outros, embora próximos entre si, são bem menores. A existência de espécies que são removidos por dessorção ou hidrogenação, constatado por vários autores[34, 35, 47], e verificado também neste trabalho, pode ser a principal causa destas diferenças. Damaskin[144] atenta para o fato de que a obtenção de isotermas de adsorção empregando a técnica de lavagem do eletrodo pressupõe que durante a lavagem a dessorção seja desprezível e que as espécies adsorvidas não sofram transformações significativas, de modo que o baixo valor de f_c obtido nos casos IIa e IIb pode estar relacionado com a dessorção de parte do adsorvato já que o fator de heterogeneidade depende da natureza das espécies adsorvidas. No entanto, para o caso Ib, a explicação deve ser mais complexa já que as cargas de oxidação se referem à oxidação das espécies que permanecem adsorvidas após a lavagem e a varredura de potenciais no sentido negativo (na região do hidrogênio). A Tabela 4.5 mostra que Q'_E alcança um valor estacionário, que seguramente corresponde a uma carga de saturação relativa a essas espécies. Deste modo a equação (4.7) é perfeitamente aplicável para o cálculo da cobertura.

Tabela 5.1. Fatores de heterogeneidade obtidos a partir das distintas isotermas logarítmicas construídas a 25°C.

cobertura	condição experimental	f_c
Cobertura definida a partir da carga de oxidação, equação (4.7)	Ia) etanol presente na solução	16,0
	Ib) lavagem do eletrodo e varredura inicial no sentido negativo	2,11
Cobertura definida a partir da carga de bloqueio, equação (4.10)	IIa) etanol presente na solução	3,5
	IIb) lavagem do eletrodo	2,9
Cobertura definida a partir da carga de desidrogenação equação (4.11)	III) etanol presente na solução	10
Valor encontrado na literatura; cobertura definida a partir da carga de bloqueio (referência 43)		14

O modelo de Temkin[19] é um modelo razoavelmente simplificado. Numa situação na qual, porém, a adsorção conduz à formação de várias espécies, cuja natureza pode influir na energética da adsorção e oxidação, possivelmente se requer um modelo que leve em consideração as interações do tipo adsorvato-adsorvente e adsorvato-adsorvato. Estudos de adsorção de diferentes compostos orgânicos[41,42], a partir da evidência de que todos as substâncias estudadas obedecem a uma isoterma logarítmica de

Temkin com praticamente o mesmo f_c, concluem que há formação de espécies adsorvidas semelhantes. Entretanto, a formação dessas espécies a partir de compostos distintos tais como álcoois, hidrocarbonetos, nitrocompostos, deve envolver mecanismos e energética de adsorção diferentes. Deste modo o modelo de Temkin possivelmente representa um caso particular aplicável a todos os casos somente em determinadas condições. Segundo Parsons[145], tem surgido modificações empíricas da isoterma de Temkin (p. ex., referência 146) mas, apesar das melhorias apresentadas em relação a aspectos qualitativos, a validade delas ainda é questionável. Estudos envolvendo adsorção reversível de orgânicos sobre metais nobres tais como ouro e prata tem mostrado que pode ocorrer reconstrução da superfície com a variação do potencial e que o potencial de carga zero pode variar de centenas de mV na presença do orgânico[147].

Da vasta literatura referente à eletrocatálise do etanol em meio ácido, os diversos mecanismos propostos podem ser agrupados em três classes, a saber: (1) os mecanismos baseados na hipótese de que o CO_2 é o produto final da reação (p. ex., referências 41 e 43); (2) aqueles que têm por ponto de partida a reação de formação de acetaldeído como reação global (p. ex., referências 3 e 61), e (3) os que propõem que há formação de CO_2 através de um mecanismo que envolve espécies fortemente adsorvidas e um outro caminho que conduz à formação de acetaldeído (p. ex., referências 4 e 51).

Foi discutido no ítem 4.2.3., que parte do material que permanece adsorvido após a lavagem pode ser dessorvido por hidrogenação, como já verificado por Padlovchenko[34, 35] e Kazarinov[52]. Este último empregando traçadores radioativos, concluiu ser

o HCO a espécie não hidrogenável e CH_3-$\dot{C}$H-OH a hidrogenável. A hipótese de que o HCO é a espécie fortemente adsorvida (EFA) é postulada por vários autores, tanto para o etanol[4, 37], como para uma série de substâncias orgânicas[26, 42, 60, 135].

A constatação experimental de que durante a oxidação eletroquímica do etanol há a formação de acetaldeído e, em menor quantidade ácido acético[3, 4, 36-38], e CO_2[4, 12], faz supor que a eletro-oxidação do álcool ocorre via dois caminhos, como já admitido por divesos autores, também para outros compostos: Murugkar[148] postula que durante a eletrossorção do ácido fórmico há a formação simultânea de espécies fortemente adsorvidas e de espécies mais reativas; na eletrossorção do metanol, Breiter[149] admite a formação das espécies menos reativas cuja oxidação resultaria em CO_2 e a formação do $(CH_2O)_{ad}$, cuja adsorção resultaria em CH_2O, HCOOH e CO_2.

Levando-se em consideração que o valor de f_c depende da natureza das espécies adsorvidas, os dados da Tabela 5.1. mostram que durante a adsorção e oxidação na presença do álcool em solução, casos III e Ia, respectivamente, predomina a formação de uma determinada espécie, enquanto que para o caso Ib, predominam outras espécies. Portanto, pode ser inferida a adsorção de algumas substâncias com rompimento da ligação C-C para a formação das EFA que bloqueariam progressivamente a superfície do eletrodo (venenos)[150]. Os ensaios IIa e IIb (Tabela 5.1) confirmam esta hipótese porquento tanto na presença como na ausência de etanol em solução, as espécies que bloqueiam a superfície são de mesma natureza.

Conforme já proposto por diversos autores[3,18], uma das etapas da adsorção é a desidrogenção parcial do álcool,

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3\dot{C}HOH + H^+ + e \qquad (5.1)$$

Segundo Lal[151], possivelmente as EFA se acumulam a potenciais mais positivos, de modo que a potenciais mais negativos há o predomínio da formação da espécie hidrogenável, $CH_3\dot{C}HOH$, e a variação de Q_p observada (ítens 4.2.1. e 4.2.2) é explicável levando-se em consideração que a potenciais na região do hidrogênio a espécie predominante sofre uma hidrogenação parcial e a espécie resultante, por sua vez, é oxidada a potenciais relativamente baixas.

A formação das EFA, resultante do rompimento da ligação C-C, poderia ocorrer segundo a reação

$$CH_3\dot{C}HOH \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}HOH \qquad (5.2)$$

ou, como sugerido por Sidheswaran[53], conforme a reação

$$CH_3CH_2OH \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2OH \qquad (5.3)$$

independente da reação (5.1).

Assim, as EFA seriam provenientes da desidrogenação das espécies $\dot{C}HOH$ ou $\dot{C}H_2OH$, sendo que as duas mais comumente admitidos são o $\underset{\cdot\cdot}{C}O$ e $\underset{\cdot\cdot\cdot}{C}OH$, onde a primeira envolve um elétron por sítio de platina e dois sítios por espécie e a segunda um elétron por sítio e três sítios por espécie. Naturalmente

outras espécies podem se formar, como o $H\dot{C}O$, $\dot{C}O$, $\dot{C}OOH$, etc.[26]

Estudos recentes empregando métodos espectroscópicos IR in situ combinado com voltametria de varredura linear desenvolvido por Bewick e colaboradores[152] têm mostrado que se forma a espécie $\underset{\cdot\cdot}{C}O$ na adsorção de substâncias orgânicas tais como metanol, ácido fórmico, formaldeído, etileno-glicol e CO, não se evidenciando a espécie hidrogenada, $\underset{\cdot\cdot\cdot}{C}HO$[153] apesar de técnicas radiométricas o terem detectado. Contudo, postula-se a possibilidade de interconversão entre as mesmas, segundo

$$\underset{\cdot\cdot\cdot}{C}OH + (OH)_{ads} \rightarrow \underset{\cdot\cdot}{C}O + H_2O \qquad (5.4)$$

onde a espécies $(OH)_{ads}$ é proveniente do equilíbrio rápido

$$H_2O \rightarrow (OH)_{ads} + H^+ + e \qquad (5.5)$$

que, em meio ácido, se estabelece no intervalo (0,3 – 0,9) V (ERH)[137,154].

Esta interconversão entre espécies poderia explicar o comportamento potenciodinâmico observado nos ensaios empregando baixa concentração de álcool e nos ensaios envolvendo lavagem do eletrodo (ítens 4.2.2. e 4.2.3).

As relações $I_p = f(v)$ e $E_p = f(\log v)$ e uma inclinação de Tafel correspondente a 2,3(2RT/F) obtidas dos ensaios potenciodinâmicos (ver ítem 4.4.1) estão diretamente relacionadas com a eletro-oxidação das EFA. Assim, essa reação que resulta em CO_2 e H^+, deve proceder com uma etapa determinante que envolve a transferência de um elétron. A possível seqüência de reações pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\underset{\cdot\cdot}{C}O + H_2O \rightarrow \underset{\cdot}{C}OOH + H^+ + e \qquad (5.6)$$

$$\underset{\cdot}{C}OOH \rightarrow CO_2 + H^+ + e \qquad (5.7)$$

onde a etapa (5.6) é a determinante[135].

As cargas de oxidação e de bloqueios obtidos nos ensaios de lavagem do eletrodo, estão relacionados com as EFA, e a Tabela 4.5 mostra que para concentrações iniciais superiores a $5x10^{-3}$M essas cargas são constantes (portanto de saturação) e iguais a Q'_E = (0,180±0,008) $mC.cm^{-2}$. Levando isso e que Q_{bloc} = (0,112±0,005) $mC.cm^{-2}$, algumas relações podem ser derivadas. Assim, o número de elétrons por sítio de adsorção, [e], pode ser determinado pela simples relação entre Q'_E e Q_{bloc}, já que Q'_E é proporcional ao número de elétrons necessários para a oxidação das EFA e Q_{bloc} é proporcional ao número de sítios bloqueados pelas espécies. Daí resulta [e] = (1,6±0,1) elétrons/sítio. Como ambas as espécies $\underset{\cdot\cdot}{C}O$ e $\underset{\cdot\cdot\cdot}{C}OH$ envolvem um elétron por sítio e o valor de [e] encontrado é maior que um, é razoável supor que há formação de espécies que envolvem mais de um elétron por sítio, sendo que as duas mencionadas são as predominantes. Como ${}_sQ_H$ = 0,210 $mC.cm^{-2}$ é proporcional ao número total de sítios, a razão $Q_{bloc}/{}_sQ_H$ dá o número de sítios bloqueados pelas EFA e é igual a **m** = (0,53±0,04). Finalmente, o número de partículas adsorvidas por sítio será, então, **n** = **m**[e] = (0,86±0,06). A dificuldade na correlação destes parâmetros com os possíveis intermediários mostra a complexidade do fenômeno e, para uma elucidação do mecanismo, seguramente será necessário se recorrer a outros métodos acoplados aos métodos eletroquímicos.

Admitindo a reação (5.2) ou (5.3) essencial-

mente correta, a diferença entre Q_E e Q'_E nos ensaios de lavagem (Tabela 4.5) pode ser explicada não somente em termos da possível hidrogenação da espécie $\ddot{C}O$ como também da hidrogenação e associação do $\dot{C}H_3$ com a formação de CH_4 e C_2H_6. Para baixas concentrações iniciais até 2 mM, a razão entre Q_E e Q'_E da tabela 4.5 resulta em (1,04±0,07) e reforça a hipótese de a adsorção no sentido da formação das EFA se proceder segundo a equação (5.2) ou (5.3). A oxidação dos intermediários $\ddot{C}H_3$ e $\dot{C}H_2OH$ pode ser representada pelas equações

$$\dot{C}H_3 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 7\,H^+ + 7e \qquad (5.8)$$

$$\dot{C}H_2OH + H_2O \rightarrow CO_3 + 5\,H^+ + 5e \qquad (5.9)$$

A reação (5.9) é provavelmente uma reação complexa que envolve 5F/mol de espécies eletrossorvidos e relaciona-se com Q'_E enquanto que se Q_E estiver relacionada com ambas as reações (5.8) e (5.9) deve envolver 12F/mól de espécies eletrossorvidos, de modo que Q_E/Q'_E será de 2,4. Como o valor encontrado é igual a um, isto faz supor que a baixas concentrações iniciais de álcool, todo o intermediário CH_3 é dessorvido por hidrogenação, de modo que durante a oxidação potenciodinâmica ocorre somente a reação (5.9).

A formação de acetaldeído como um dos produtos da eletrocatálise do etanol[3, 36-38] deve ocorrer através de uma reação que envolvam espécies com dois átomos de carbono, i.é., adsorção sem a ruptura da ligação C-C. Como a oxidação das EFA conduz à formação de CO_2, pode-se admitir que o acetaldeído é formado a partir da espécie fracamente adsorvida,

$$CH_3\dot{C}HOH \rightarrow CH_3CHO + H^+ + e \qquad (5.10)$$

O ácido acético, também detectado, seria resultante da oxidação do acetaldeído.

Portanto, o complexo mecanismo da eletroadsorção e eletro-oxidação do etanol em meio ácido pode ser esquematizado em função de reações gerais, as quais podem envolver mecanismos complexos para cuja elucidação é necessário lançar mão de técnicas espectroscópicas in situ acoplados aos métodos eletroquímicos que permitam identificar os diversos intermediários. Essa complexidade, por sua vez pode explicar os valores encontrados de certos parâmetros calculados a partir de teorias eventualmente por demais simples e inadequadas para tais reações.

Assim, como já enfatizado neste capítulo, ensaios clássicos mais precisos além de novos dados obtidos a partir de metodologias mais sofisticados, levarão a um melhor conhecimento da interfase eletrodo/solução na presença de espécies que se adsorvem, o que seguramente conduzirá a modelos que melhor descrevam os fenômenos de eletrodo em geral e, mais precisamente, os processos eletrocatalíticos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHO POSTERIOR

O estudo da eletrossorção e eletro-oxidação do etanol no presente trabalho tem um caráter predominantemente qualitativo, tendo em vista principalmente o método eletroquímico empregado devido ao equipamento disponível no laboratório.

Seria interessante fazer um estudo mais detalhado da influência do potencial de adsorção no processo global para diferentes condições experimentais, visto que a natureza dos intermediários é fortemente dependente daquele parâmetro. Com este estudo poder-se-ia determinar os intervalos de potenciais de predominância dos diversos intermediários e assim, obter correlações que elucidem o mecanismo da reação eletroquímica.

Outro aspecto fundamental para um conhecimento do mecanismo é a detecção e quantificação dos produtos da oxidação para determinar a eficiência faradaica das diversas reações envolvidas, de modo que seria aconselhável a realização de eletrólises a potencial controlado a diversos potenciais.

Poder-se-ia recorrer a outros métodos eletroquímicos, tais como a cronocoulometria, para a obtenção de dados quantitativos mais facilmente correlacionáveis, e o emprego de eletrodos rotativos e eletrodos de disco-anel, os quais possibilitariam um estudo mais detalhado de etapas nas quais o transporte de massa é determinante, e detecção de possíveis intermediários.

Este trabalho se restringiu ao estudo da eletrocatálise a baixos potenciais, i.é., a potenciais predominantemente na região da dupla-camada-elétrica e, como os processos que ocorrem a potenciais mais altos têm tido pouca atenção, é conve-

niente o seu estudo para uma compreensão mais aprofundada do tema.

Convém salientar que outras sugestões foram implicitamente introduzidos no Capítulo 5; porém elas não se restringem somente ao estudo do etanol e relacionam-se a estudos mais gerais envolvendo a interfase eletrodo/solução na presença de espécies que se adsorvem.

Sob o ponto de vista da possível aplicação em tecnologia, seria bastante interessante a investigação com eletrodos de materiais diferentes, tais como metais não nobres, ligas metálicas e eletrodos modificados, além de estudos a altas temperaturas.

RESUMO

A oxidação eletrocatalítica do etanol sobre eletrodo de platina platinizada, em soluções de H_2SO_4, várias concentrações a diferentes temperaturas, foi estudada mediante o emprego dos métodos potenciodinâmicos e de pulso de potencial.

A adsorção do etanol se dá através de uma etapa de desidrogenação, seguida pela ionização de hidrogênio adsorvido. É um processo rápido e a cobertura máxima do eletrodo é alcançada em cinco minutos. O valor máximo da cobertura se dá a 0,20 V e em torno de 0,40 (EPH) a cobertura alcança um outro valor. Abaixo desses potenciais o etanol sofre uma competição com o hidrogênio pelos sítios de adsorção, e acima de 0,40 V começa a se manifestar, rapidamente o efeito da dessorção, via oxidação.

O estudo da variação da velocidade de varredura na eletro-oxidação potenciodinâmica do etanol eletrossorvido mostrou que, há um intervalo de velocidades de varredura no qual a carga relativa à oxidação permanece constante, de modo que foi possível se estudar o fenômeno em condições tais que a contribuição do transporte de massa ao processo global pode ser desprezada, facilitando a interpretação dos resultados em termos unicamente da adsorção e oxidação eletroquímicas das espécies adsorvidas. Este mesmo estudo permitiu determinar alguns parâmetros cinéticos os quais, evidenciam que a eletro-oxidação potenciodinâmica do intermediário adsorvido envolve um mecanismo onde a etapa determinante é uma reação de transferência de carga monoeletrônica.

Diferentes programas de perturbação mostraram que durante a adsorção há formação de vários intermediários.

que, além de serem dependentes do potencial de adsorção, podem sofrer uma dessorção ou hidrogenação parcial. Estes mesmos ensaios permitiram determinar a carga de adsorção de hidrogênio na presença do orgânico e, desse modo, determinar a fração de sítios que são bloqueados pelos intermediários adsorvidos. Das relações entre as diversas cargas envolvidas foi possível estimar o número de elétrons por sítio de adsorção e o número de partículas adsorvidas por sítio.

A variação da cobertura com a concentração de etanol é razoavelmente bem descrita pela isoterma logarítmica de Temkin. Entretanto, o fator de heterogeneidade apresentou valores que vão de 2,5 a 16,0, conforme o método empregado na determinação. A partir das isotermas construídas a diferentes temperaturas, foi possível fazer estimativas do calor de adsorção (15,1 $kcal.mol^{-1}$ para θ = 0,1 e 12,2 $kcal.mol^{-1}$ para θ = 0,7) e da energia de ativação de oxidação aparente (10,5 $kcal.mol^{-1}$).

A eletro-oxidação dos intermediários adsorvidos na presença e ausência de etanol em solução mostrou que o processo é complexo e possivelmente ocorre segundo dois caminhos distintos, a saber: a adsorção de espécies fracamente adsorvidas que conduzem à formação de acetaldeído e a quimissorção de espécies fortemente adsorvidas (veneno catalítico) cuja oxidação resulta em CO_2.

ABSTRACT

The eletrooxidation of ethanol on platinized platinum electrode in 1 N H_2SO_4 solutions at several temperatures was studied by means of the potentiodynamic and the potential pulse methods.

The adsorption of ethanol proceeds via the dehydrogenation process, followed by ionization of the adsorbed hydrogen. The electrosorption of the alcohol is a rapid process and maximum surface coverage is attained within five minutes. The limiting value of coverage is reached at a potential of 0,20 V and around 0,4 V (SHE) it reaches a constant value. At less positive potentials than 0,20 V the adsorbed ethanol coverage diminishes due to the competition with the hydrogen for the adsorption sites. At potentials higher than 0,40 V the eletrooxidation of ethanol occurs simultaneously with the adsorption process and a decreasing of the coverage is observed.

The plot of the charge related to the adsorbed alcohol eletrooxidation (Q_E) versus the scan rate (v) exhibits a region where Q_E is independent of v. In that scan rate range the adsorbed alcohol layer is oxidized completely during one potencial sweep, and the interference of the alcohol readsorption during the run is negligible. Therefore, the interpretation of the experimental results can be done in a more straightforward way, when such scan rates are employed. From those experiments the kinetic parameters were determined, and evidence were obtained indicating that the potentiodynamic electrooxidation of the adsorbed species involves a mechanism with a monoelectronic charge transfer as the rate determining step.

From the results of different perturbation programmes it was concluded that there are formed several adsorbed intermediaries. The nature of the intermediaries depends on the adsorption potential. Some of them can be desorbed or can undergo partial hydrogenation. The number of electrons per site as well the number of adsorbed particles per site were estimated.

The dependence of the degree os surface coverage on the concentration of ethanol is well-described by the Temkin logarithmic isotherm. However, the values obtained for the heterogeneity factor go form 2,5 up to 16, when different methods are employed for its evaluation. Experiments performed at different temperatures allowed to estimate the heat of adsorption (15,5 $kcal.mol^{-1}$ for $\theta = 0,1$, and 12,2 $kcal.mol^{-1}$ for $\theta = 0,7$), and the apparent activation energy for oxidation (10,5 $kcal.mol^{-1}$).

The data obtaneid for the electrooxidation of the adsorbed intermediaries in the presence and abscence of ethanol in solution suggest that the overall process is a complex one, and, possibly, two distinct pathways are followed producing: weakly adsorbed species, which ultimately, produce acetaldehyde, and strongly adsorbed species (catalytic poison), of which the oxidation produces CO_2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

001. F. Coueret e A. Stork, "Elementos de Genie Electrochimie", TecDoc, Paris (1984).

002. J. O'M. Bockris e D.M. Drazić, "Electro-Chemical Science", Taylor & Francis, London (1972).

003. R.A. Rightmire, R.L. Rowland, D.L. Boos e D.L. Beals, **J. Electrochem. Soc., 111,** 242 (1964).

004. B.I. Podlovchemko, T.D. Gladysheva, V.F. Stenin e V.I. Levina, **Soviet Electrochemistry, 9,** 1579 (1973).

005. A.R. Blake, A.T. Kuhn e J.G. Sunderland, **J. Electrochem. Soc., 120,** 492 (1973).

006. S.N. Raicheva, S.V. Kalcheva, M.V. Christov e E.I. Sokolova, **J. Electroanal. Chem., 55,** 213, 223, 231 (1974).

007. K.V. Rao e C.B. Roy, **J. Ind. Chem. Soc., 54,** 1180 (1977).

008. T. Rabockai, Conferência Plenária, **An. II Simp. brasil. Eletroquim. e Eletroan.,** 249 (1980).

009. S. Gilman, **The Anodic Film on Platinum Electrodes;** in A.J. Bard (ed) "Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1967, vol. 2, p. 112.

010. R. Woods, **Chemisorption at Electrodes: Hydrogen and Oxygen on Noble Metals and Their Alloys;** in: A.J. Bard (ed) "Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1976, vol. 9, p. 1.

011. C. Marie e G. Lejeune, **Comp. Rend., 187,** 343 (1928); **C.A., 22,** 4345.

012. J.Z. Herrera, **Quim. Industrial (Uruguay), 1,** 103 (1947); **C.A., 44,** 2868.

013. E. Tommila, **Suomen Kemistilehti, 9,** 76 (1936); **C.A., 31,** 2105.

014 G.A. Bogdanovskii e A.I. Shlygin, **Zh. Fiz. Khim., 31,** 2428 (1957); **C.A., 52,** 8794.

015. A.I. Shlygin e G.A. Bogdanovskii, **Tr. Chev. Sovesh. po Elektrokhimii, 1956,** 282 (1959); **C.A., 54** 8362.

016. G.A. Bogdanovskii e A.I. Shlygin, **Zh. Fiz. Khim., 34,** 57 (1960); **C.A., 55,** 13131.

017. A.K. Korolev e A.I. Shlygin, **Zh. Fiz. Khim., 36,** 314(1962); **C.A., 57,** 1963.

018. A.N. Frumkin e B.I. Podlovchenko, **Dokl. Phys. Chem. — Proc. Acad. Scien. USSR, 150,** 418(1963).

019. E. Gileadi e B.E. Conway, **The Behaviour of Intermediates in Electrochemical Catalysis,** in: J. O'M Bockris e B.E. Conway (eds) – "Modern Aspects of Electrochemistry", Butterworths, Washington, 1964, vol. 3, cap. 5.

020. E.A. Aikazyan, N. Kh. Danielan e N.M. Arakelyan, **Arm. Khim. Zh., 20,** 585(1967); **C.A., 55,** 947.

021. C. Liang e T.C. Franklin, **Electrochim. Acta, 9,** 517(1964).

022. M.M. Nicholson, **J. Am. Chem. Soc., 76,** 25(1954).

023. T. Biegler e D.F.A. Koch, **J. Electrochem. Soc., 114,** 904(1967).

024. S.S. Beskorovainaya, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochem., 2,** 154(1966).

025. V.F. Stenin, V.E. Kazarinov e B.I. Podlovchenko, **Soviet Electrochem., 5,** 401(1969).

026. A. Capon e R. Parsons, **J. Electroanal. Chem., 45,** 205(1973).

027. J. Giner, **Electrochim. Acta, 9,** 63(1964).

028. E.I. Sokolova, **Electrochim. Acta, 20,** 323(1975).

029. B.E. Conway e S. Gottesfield, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69,** 1090(1973).

030. H. Angerstein-Kozlowska, B.E. Conway e W.B.A. Sharp. **J. Electroanal. Chem., 43, 9**(1973).

031. B.V. Tilak, B.E. Conway e H. Angerstein-Kozlowska, **J. Electroanal. Chem., 48,** 1(1973).

032. B.I. Podlovchenko, O.A. Petrii, A.N. Frumkin e H. Lal, **J. Electroanal. Chem., 11,** 12(1966).

033. O.A. Petrii, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin e H. Lal, **J. Electroanal, Chem., 10** 253(1965).

034. B.I. Podlovchenko e S.A. Jofa, **Zh. Fiz. Khim., 38,** 211(1964); **C.A., 60,** 14121.

035. B.I. Podlovchenko e V.F. Stenin, **Soviet Electrochem., 3,** 576(1967).

036. M. Hollnagel e U. Lohse, **Z. Physik. Chem., 232,** 237(1966).

037. P. Sidheswaran e H. Lal, **J. Electroanal. Chem., 45,** 152(1973).

038. A.G. Pshenichnikov, A.M. Bograchev e R. Kh. Burshtein, **Soviet Electrochem., 5,** 993(1969).

039. J. Honz, S.S. Beskorovainaya, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochem., 4,** 280(1967).

040. S. Gilman e M.W. Breiter, **J. Electrochem. Soc., 109,** 622(1962).
041. I. Nikolov, B. Yanchuk, S.S. Beskorovainaya, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochem., 6,** 585(1969).
042. Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Russ. Chem. Rev., 44,** 913(1975).
043. V.S. Bagotskii e Yu. B. Vasil'ev, **Electrochim. Acta, 11,** 1439(1966).
044. Yu. M. Vol'fkovich, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochem., 5,** 1387(1969).
045. N. Minaksbisundaram, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochem., 3,** 161(1967).
046. J. Weber, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochem., 2,** 473, 479(1966).
047. M. Novák, J. Lantos e F. Márta, **Acta Phys. et Chem. Szeged, 18,** 151(1972).
048. S.B. Brummer e A.C. Makrides, **J. Phys. Chem., 68,** 1448(1964).
049. A.H. Taylor, R.D. Pearce e S.B. Brummer, **Trans. Faraday Soc., 67,** 801(1971).
050. M. Nóvak, J. Lantos e F. Márta, **Acta Phys. et Chem. Szeged, 18,** 155(1972).
051. M. Novák e J. Lantos, **Acta Phys. et Chem. Szeged, 20,** 77(1974).
052. V.E. Kazarinov e S.V. Dolidze, **Soviet Electrochem., 8,** 278(1972).
053. P. Sidheswaran, **J. Electroanal. Chem., 38,** 101(1972).
054. Referência 107, p. 332.
055. P. Sidheswaran e H. Lal, **J. Electroanal. Chem., 34,** 173(1972).
056. H. Wroblowa, B.J. Piersma e J. O'M Bockris, **J. Electroanal, Chem., 6,** 401(1963).
057. V.J. Drazic, **Glass. Hem. Drus., Beogard, 38,** 483(1973); **C.A., 82,** 65991.
058. W. Vielstich, "Fuel Cells", Wiley-Interscience, London, 1970, p. 80.
059. S. Gilman e M.W. Breiter, **J. Electrochem. Soc., 109,** 1099(1962).
060. E.I. Sokolova, **Electrochim. Acta, 24,** 147(1979).
061. K.D. Snell e A.G. Keenan, **Electrochim. Acta, 26,** 1339(1981).
062. E. Linde, **Nord. Kemikermode Fort., 5,** 215(1939); **C.A., 38,** 3200.
063. S. Takahashi e Y. Miyake, **Denki Kagaku 33,** 646(1965); **C.A., 64,** 281.
064. G.V. Vitvitskaya e V.S. Daniel-Bek, **Zh. Prikl. Khim., 38,** 1043(1965); **C.A., 63,** 9442.
065. S. Takahshi e Y. Miyake, **Osaka Kogio Gijutso Shikensho Kiho, 17,** 37(1966); **C.A., 66,** 121509.

066. G.V. Vitvitskaya e V.S. Daniel-Bek, **Sb. Rab. Khim. Isonikam Toka,** 174(1966); **C.A., 68,** 26327.

067. V.J. Drazic e D.M. Drazic, **Glas. Hem. Drus. Beogard, 32,** 401(1967); **C.A., 71,** 35381.

068. E. Schmidt, L. Onicin e U. Haberpursch, **Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 19,** 55(1974).

069. H. Matsui, T. Terazawa e T. Hisano, **Nippon Kagaku Kaishi,** 1861, (10)(1974); **C.A., 82,** 23548.

070. E.I. Sokolova, S. Kalchewa, M. Khristov e S. Raicheva, **Dokl. Bolg. Akad. Nauk., 32,** 198(1979); **C.A., 91,** 114304 e **32,** 317(1979); **C.A., 92,** 40997.

071. G. Sundholm, **Acta Chem. Scandinavica, 25,** 3188(1971).

072. F. Sundholm, G. Sundholm e K. Suontama, **Suom. Kemistil. B, 45, 383(1972).**

073. G.A. Kuznetsov, A.A. Levchenko, A.K. Korolev e V.B. Bogdanovich, **Nek. Vopr. Sovrem. Elektrokhim. Kinet, 1,** 94(1974); **C.A., 88,** 179345.

074. G. Vertes, G. Horanyi e F. Nagy, **Tetrahedron, 28,** 37(1972).

075. Idem, **Croat. Chem. Acta, 44,** 21(1972); **C.A., 77,** 28185.

076. G. Vertes e G. Horanyi, **Magyar Kem. Folyoirat, 78,** 248(1972).

077. G. Vertes e F. Nagy, **Acta Chim. Budapest, 74,** 405(1972).

078. M. Watanabe e S. Motoo, **Denki Kagaku, 43,** 153(1975); **C.A., 83,** 138971.

079. E.A. Dzhafarov et al., **Tezisv Dokl. — Vses. Sovesheh. Elektrokhim.,** 5th 1974(Pub. 1975), **1,** 163; **C.A., 83,** 185452.

080. D.M. Drazic, S.K. Zecevic, J.B. Jonanovic e V.J. Drazic, **Glas. Hem. Drus., Beogard, 41,** 243(1976); **C.A., 87,** 92558.

081. S.N. Frank e A.J. Bard, **J. Am. Chem. Soc., 99,** 4667(1977).

082. B.M. Latvin e Yu. B. Vasil'ev, **Soviet Electrochem.,16,** 896(1980).

083. W.T. Grubb, **Nature, 198,** 883(1963).

084. N.I. Kobozev e V.V. Monblanova, **J. Phys. Chem., USSR,** 7, 645(1936); **C.A., 30,** 8040.

085. V.V. Monblanova, N.I. Kobozev e P.S. Filippovich, **J. Phys. Chem., USSR, 13,** 326(1939); **C.A., 34,** 1256.

086. A.J. Arviá e M.C. Giordano, "Electrocatálisis", Fundación para la Educación, la Ciencia y la Cultura, Buenos Aires, 1982, p. 1.

087. A.M. Kuznetsov, **Soviet Electrochem., 19** 196(1983).

088. B.E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes",Ronald Press, New York, 1965, p. 136.

089. S. Srinivasan, H. Wroblowa e J. O'M. Bockris, **Adv. Catalysis, 17,** 351(1967).

090. M.W. Breiter, "Electrochemical Processes in Fuel Cells". Springer-Verlag, Berlin, 1969.

091. G.P. Sakellaropoulus, **Adv. Catalysis, 30,** 217(1980).

092. C. Berger (ed), "Handbook of Fuel Cell Technology", Prentice-Hall, New Jersey, 1968.

093. G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, London, 1963, p. 3.

094. Idem, p. 52.

095. W.J. Moore, "Physical Chemistry", 4th ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1972, p. 497.

096. G.C. Bond, "Catalysis by Metals". Academic Press, London, 1963, p. 71.

097. S. Brunauer, K.S. Love e R.G. Keenan, **J. Am. Chem. Soc., 64,** 751(1942).

098. E. Gileadi, **Adsorption in Electrochemistry,** in: E. Gileadi (ed) "Electrosorpion", Plenum Press, New York, 1967, cap. 1.

099. A.N. Frumkin e B.B. Damaskin, **Adsorption of Organic Compounds at Electrodes,** in: J. O'M; Bockris e B.E. Conway (eds) — "Modern Aspects of Electrochemistry", Butterworths, Washington, 1964, vol. 3, cap. 3.

100. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner e J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", Addison-Wesley, Massachusets, 1975, p. 83.

101. R. Parsons, **Equilibrium Properties of Electrified Interphases,** in: J. O'M. Bockris e B.E. Conway (eds) — "Modern Aspects of Electrochemistry", Butterworths, London, 1954, vol. 1, cap. 3.

102. R. Parsons, **The Structure of The Electrical Double Layer and its Influence on the Rates of Electrode Reaction,** in: P. Delahay (ed) "Adv. Electrochem. and Electrochemical Eng.", Interscience, New York, 1961, vol. 1.

103. D.M. Mohilner, **The Electrical Double Layer, Part I: Elements of Double-Layer Theory,** in: A.J. Bard (ed) — "Electroanalytical Chem.", Marcel Dekker, New York, 1966, vol. 1.

104. S. Trasatti, **The Work Function in Electrochemistry,** in: H. Gerischer e C.W. Tobias (eds) — "Adv. Electrochem. and Electrochemical Eng.", John Wiley, New York, 1966, vol. 10.

105. K. Müller, in: E. Gileadi (ed) — "Electrosorption", Plenum Press, New York, 1967, cap. 6.
106. B.J. Piersma, **Organic Adsorption at Electrodes,** in: E. Gileadi (ed) — "Electrosorption", Plenum Press, New York, 1967, cap. 2.
107. B.B. Damaskin, O.A. Petrii e V.V. Batrakov, "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", Plenum Press, New York, 1971.
108. A.N. Frumkin, **Dokl. Phys. Chem., Proc. Acad. Scien. USSR, 154,** 213(1964).
109. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, 1954.
110. B.B. Damaskin, "The Principles of Current Methods of The Study of Electrochemical Reactions", McGraw-Hill, New York, 1967.
111. H.R. Thirsk e J.A. Harrison, "A Guide to the Study of Electrode Kinetics", Academic Press, London, 1972.
112. A.J. Bard e L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John-Wiley, New York, 1980.
113. A.J. Bard (ed), "Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York.
114. E. Yeager e A.J. Salkin (eds), "Techniques in Electrochemistry", Insterscience, New York.
115. S. Gilman, **J.Electrochem. Soc., 113,** 1036(1966).
116. Referência 86, p. 97.
171. F.G. Will e C.A. Knorr, **Z. Elektrochem., 64,** 258 e 270(1960).
118. E. Gileadi, G. Stoner e J.O'M. Bockris, **J. Electrochem, Soc., 113,** 585(1966).
119. B.E. Conway, E. Gileadi e H. Angerstein-Kozlowska, **J. Electrochem. Soc., 112,** 341(1965).
120. S. Srinivasan e E. Gileadi, **Electrochim. Acta, 11**, 321(1966).
121. Referência 86, p. 146.
122. J. Giner, **J. Electrochem. Soc., 111,** 376(1964).
123. M.C. Giordano, Comunicação pessoal.
124. A.M. Feltham e M. Spiro, **Chemical Reviews, 71,** 177(1971).
125. Referência 029.
126. T. Biegler, D.A.J. Rand e R. Woods, **J. Electroanal. Chem., 29,** 269(1971).
127. S. Gilman, J. **Electroanal, Chem., 7,** 382(1964).
128. L.W. Niedrach, **J. Electrochem. Soc., 111,** 1390(1964).

129. S. Gilman, **Tras. Faraday Soc., 62,** 466(1966).
130. W.E. Triaca, T. Rabockai e A.J. Arvía, **J. Electrochem. Soc., 126,** 218(1979).
131. M.C. Giordano, comunicação pessoal.
132. Referência 107, p. 206.
133. Referência 86, p. 292.
134. A.B. Delgado, A.M. Castro Luna, W.E. Triaca e A.J. Arvía, **J. Electrochem. Soc., 129,** 1493(1982).
135. M.G. Sustersic, R. Córdova O., W.E. Triaca e A.J. Arvía, **J. Electrochem. Soc., 127,** 1242(1980).
136. R.S. Gonçalves e T. Rabockai, **Z. Physik. Chem., 131,** 181(1982).
137. N.R. de Tacconi, A.J. Calandra e A.J. Arvía, **Electrochem. Acta, 18,** 571(1973).
138. D.D. MacDonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1977, p. 186.
139. M.R. Tarasevich, **Soviet Electrochem., 19,** 145(1983).
140. Referência 107, p. 198.
141. Referência 107, p. 207.
142. E.J. Cairns, The Anodic Oxidation of Hydrocarbons and the Hydrocarbon Fuel Cell, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", C.W. Tobias & P. Delahay, eds., vol. 8, John Wiley, New York (1971).
143. J. Gonz, S.S. Beskorovainaya, Yu.B. Vasil'ev e V.S. Bagotskii, **Soviet Electrochemistry, 4,** 280(1968).
144. Referência 107, pág. 201.
145. R. Parsons, **Electrochimica Acta, 29,** 1563 (1984).
146. V.V. Batrakov e B.B. Damaskin, **Soviet Electrochemistry, 11,** 882(1975).
147. V.B. Hughes e R. Miles, **J. Electroanal. Chem., 145,** 87(1983).
148. V.L. Murugkar e H. Lal, **J. Electroanal. Chem., 72,** 209(1976).
149. M.W. Breiter, **Discuss. Faraday Soc., 45,** 79(1968).
150. A. Capon e R. Parsons, **J. Electroanal. Chem., 44,** 1(1973).
151. H. Lal., **Soviet Electrochemistry, 18,** 1208(1982).
152. A. Bewick, K. Kunimatsu e S.B. Pons, **Electrochim. Acta, 25,** 465(1980).
153. A. Bewick, **J. Electroanal. Chem., 150,** 481(1983).
154. O.A. Khazova, Yu. B. Vasil'ev e V.S. Bogotskii, **Soviet Electrochemistry, 10,** 581(1974).